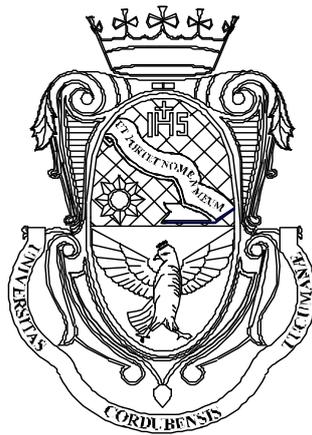


UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



**Remediación de suelos y aguas con arsénico
por mecanismos de adsorción y
electrocinética**

Autora: Mg. Sc. Ing. Magalí E. Carro Pérez

Director: Dr. Ing. Franco M. Francisca

Marzo de 2012

Remediación de suelos y aguas con arsénico por mecanismos de adsorción y electrocinética

por

Mg. Sc. Ing. Magalí E. Carro Pérez

Dr. Ing. Franco M. Francisca

Director

COMISIÓN ASESORA

Dr. Ing. Franco M. Francisca

(Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - UNC)

Dra. Carla Giacomelli

(Facultad de Ciencias Químicas - UNC)

Dra. Geol. Gabriela García

(Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - UNC)

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina
Marzo de 2012



Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
Escuela de Cuarto Nivel Académico
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Universidad Nacional de Córdoba
República Argentina

Avda. Vélez Sarsfield 1601 – Tel. 54 351 433 4404 - 5000 Córdoba

Acta Tribunal de Tesis de Doctorado

En la Ciudad de Córdoba, a los 23 días del mes de Marzo de 2012 se reúne el Tribunal de Tesis del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, de la Ing. Magalí Evelin Carro Perez, cuya tesis se denomina “Remediación de suelos y aguas con arsénico por mecanismos de adsorción y electrocinética”.

El tribunal, integrado por el Dr. Jorge Néstor Santa Cruz, el Dr. Luis Sebastián Vives y la Dra. Laura Carolina Borgnino Bianchi, después de haber analizado la tesis durante el período previo a su defensa y de presenciar su exposición oral, acuerda por unanimidad calificar la Tesis como:

APROBADA

A los efectos de dejar constancia se firma la presente acta.

Dr. Jorge N. Santa Cruz
Universidad de Buenos Aires

Dr. Luis S. Vives
Universidad Nacional del Centro
de la Provincia de Buenos Aires

Dra. Laura C. Borgnino Bianchi
Universidad Nacional de Córdoba

A mis padres
A mi hermana
A la memoria de la Yaya

Con inmensa gratitud,

a mis padres, Susana y Miguel, por el esfuerzo de cada día, por la ayuda constante; a mi hermana, Mariana, por ser una compañera incansable, por sus correcciones, por su tiempo; a mis abuelos, por estar siempre presentes en la memoria;

al Dr. Franco Francisca por contagiar generosamente las ganas de investigar, trabajar y hacerlo lo mejor posible siempre; y, en particular, por el valioso tiempo dedicado a dirigir este trabajo;

a mis compañeros de trabajo del grupo de Investigación en Medios Porosos y Aguas Subterráneas (IMPAS) y a los integrantes del Laboratorio de Geotecnia de la FCEFyN de la UNC;

a todos los profesores, becarios y amigos del Laboratorio de Hidráulica de la UNC, en especial al Dr. Andrés Rodríguez, por invitarme a iniciar mis pasos en la investigación; a la Dra Rosario Iturbe Argüelles, a todo el grupo de Saneamiento de Suelos y Acuíferos del Instituto de Ingeniería de la UNAM.; a la Mg. Geo. Alejandrina Castro y al Dr. José Luz González Chávez, por su ayuda invaluable durante mi estancia en México;

al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por las becas otorgadas que permitieron dedicarme exclusivamente a mi formación de posgrado;

al CONICET, SECyY-UNC, FONCyT, MINCyT-Cba, y MacroUniversidades, por el financiamiento de las investigaciones;

a las Dra. Gabriela García y Dra. Carla Giacomelli, por el tiempo dedicado a las recomendaciones y sugerencias;

a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales y al Instituto Superior de Estudios Ambientales de la Universidad Nacional de Córdoba que constituyeron un espacio propicio para realizar este trabajo;

finalmente, a quienes sin su aporte no hubiera podido concretarlo, a Horacio S. J. H., por las ayudas incontables; a Daniel A.G., Marcos A.M., Leticia T., por la colaboración incondicional e imprescindible; a Felipe L.T.E.B., Martha Z.H., Gustavo K., Malvina G., por la paciencia, por acompañarme y ayudarme en esta etapa.

a ellos, mis amigos, por la paciencia, por permanecer... mil gracias.

Córdoba, Argentina, marzo del año 2012.

Magalí E. Carro Pérez

Remediación de suelos y aguas con arsénico por mecanismos de adsorción y electrocinética

Resumen

En esta investigación, se analiza la situación de los pozos de agua subterránea de la provincia de Córdoba (Argentina) utilizados como agua de bebida, en relación con la presencia de arsénico. Se correlaciona el consumo de agua en zonas rurales con la mortalidad asociada a la enfermedad de cáncer en la población y se generan geoindicadores como herramientas de análisis y gestión de los recursos hídricos subterráneos. A partir de ello, se evalúan estrategias de detección y purificación de aguas arsenicales. Se optimiza una metodología de bajo costo para determinar concentraciones de arsénico a partir del análisis de imágenes digitales de reacciones de test colorimétricos. Se evalúa la relevancia de los mecanismos de adsorción para la remediación de aguas arsenicales en ensayos estáticos y en filtros reactivos de suelos residuales. Los resultados obtenidos permiten calibrar modelos de desplazamiento dentro de columnas de suelo reactivo y determinar la importancia de la concentración inicial de arsénico y la tasa de flujo en la vida útil de un filtro permeable. Se diseña e implementa una técnica de remoción electrocinética en laboratorio para eliminar el arsénico en suelos saturados. A partir de ello, se logra cuantificar la influencia del voltaje, conductividad eléctrica, presencia de iones y tiempo en el desplazamiento electrocinético del arsénico dentro de los poros del suelo.

Relevance of sorption and electrokinetic mechanisms on the removal of arsenic from soils and groundwater

Abstract

This research focuses on the study and analysis of the presence of arsenic contaminated aquifers in Cordoba province, Argentina. The use of groundwater for drinking in rural areas is correlated to cancer mortality. Different geoindicators are developed as analysis and decision tools for groundwater resources management. From this study, detection and remediation strategies are evaluated in order to obtain purified water that could be used for drinking. A low cost detection method is optimized to quantify the arsenic content from digital images analysis and colorimetric reactions. The relevance of sorption mechanisms on the removal of arsenic in batch and reactive column test is evaluated. The efficiency of remediation is related to the physical, mineralogical and chemical properties of two residuals soils used as reactive geomateriales. Obtained results allow calibrating mass transport models in reactive soil columns and determining the relevance of the initial arsenic concentration and flow rate on the performance and lifetime of permeable filters. An electrokinetic remediation technique is implemented for the displacement and removal of arsenic from the pore water in sandy and silty soils. Obtained results allow quantifying the influence of voltage, electrical conductivity and time on the electrokinetic arsenic transport through soil pores.

Remediação de solo e água com arsênico por mecanismos de adsorção e eletrocinética

Resumo

Esta investigação analisa a situação dos aquíferos, na província de Córdoba, em relação à presença de arsênico. Correlaciona-se o consumo de água em áreas rurais com a mortalidade associada à doença de câncer na população e geoindicadores são gerados como ferramentas analíticas e de gestão dos recursos hídricos subterrâneos. Uma metodologia de baixo custo é otimizada para determinar as concentrações de arsênico a partir da análise digital de imagem das reações de um teste colorimétrico. A relevância dos mecanismos de adsorção para a remediação de arsênico em água em testes estáticos e filtros reativos de solos residuais é avaliada. Os resultados obtidos permitiram a calibração dos modelos de deslocamento dentro um filtro reativo de solo e determinar a importância da concentração inicial de arsênico e da taxa de fluxo na vida do filtro. Projeta-se e programa-se uma técnica de eletrocinética para a remoção de arsênico em laboratório. Uma vez que isto foi conseguido quantificou-se a influência da voltagem, condutividade elétrica, presença de íons e tempo no movimento eletrocinético de arsênico nos poros do solo.

ÍNDICE

Agradecimientos	iv
Resumen	v
Abstract	vi
Resumo	vii
Índice	viii

Capítulo 1: Introducción

1.1. Planteo del problema	1
1.1.1. Problemática del arsénico en la Argentina	2
1.1.2. Métodos de remediación	3
1.2. Objetivos y alcance de esta Tesis	7
1.3. Organización de esta investigación	7

Capítulo 2: La problemática del arsénico en Córdoba, Argentina

2.1. Introducción	9
2.2. Sedimentos e hidrogeoquímica	11
2.3. Materiales y métodos	15
2.4. Resultados y discusiones	17
2.5. Conclusiones	25

Capítulo 3: Reducción de la incertidumbre en la detección de arsénico por métodos colorimétricos

3.1. Introducción	31
3.2. Materiales y métodos.....	33
3.2.1. Soluciones	33
3.2.2. Método de detección colorimétrica de As	33

3.3. Resultados y discusiones	36
3.3.1. Análisis colorimétrico de la reacción	36
3.3.2. Curva de calibración y análisis de incertidumbre	38
3.4. Conclusiones	42

Capítulo 4: Relevancia de las fuerzas eléctricas superficiales en la remediación de aguas arsenicales por adsorción

4.1. Introducción	44
4.2. Transporte de masa en medios porosos	45
4.3. Materiales y métodos	46
4.3.1. Sedimentos y suelos	46
4.3.2. Soluciones de arsénico	47
4.3.3. Mediciones de arsénico	48
4.3.4. Ensayos experimentales	48
4.4. Resultados y análisis	51
4.4.1. Propiedades fisicoquímicas y mineralógicas de sedimentos	51
4.4.2. Cinética de reacción	55
4.4.3. Isotermas	58
4.4.4. Mediciones de potencial z	63
4.4.5. Ensayos en columnas de suelo	65
4.5. Discusión	68
4.6. Conclusiones	70

Capítulo 5: Remediación por procesos electrocinéticos de aguas arsenicales en medios no reactivos

5.1. Introducción	72
5.2. Electrocinética: aspectos físicos fundamentales	73
5.3. Principales contribuciones	76
5.4. Materiales y métodos	78

5.4.1. Sedimento	78
5.4.2. Soluciones ensayadas	80
5.4.3. Celdas y electrodos	82
5.4.4. Equipamiento	83
5.5. Ensayos experimentales	83
5.6. Resultados y análisis	85
5.6.1. Ensayos en líquidos	85
5.6.2. Ensayos en arena	87
5.6.2.1. Influencia del voltaje	87
5.6.2.2. Influencia de fuerza iónica	93
5.6.2.3. Influencia de la concentración inicial de arsénico	96
5.6.2.4. Influencia del tiempo de remediación	97
5.6.2.5. Influencia de la especiación del arsénico	99
5.7. Modelación numérica	100
5.7.1. Numeración numérica del pH	101
5.7.2. Numeración numérica del arsénico	103
5.8. Conclusiones	105

Capítulo 6: Remediación por procesos electrocinéticos de aguas arsenicales en medios reactivos

6.1. Introducción	107
6.2. Aspectos físicos fundamentales.....	108
6.3. Principales contribuciones	110
6.4. Materiales y métodos	111
6.4.1. Propiedades fisicoquímicas y mineralógicas del suelo.....	111
6.4.2. Soluciones de arsénico	112
6.4.3. Celdas, electrodos y equipamiento	117
6.4.4. Ensayos batch	117
6.4.5. Ensayos de electrocinética	118

6.5. Resultados y análisis	122
6.5.1. Ensayos batch	122
6.5.2. Electrocinética en limo	126
6.5.2.1. Influencia del voltaje	126
6.5.2.2. Influencia de fuerza iónica	130
6.5.2.3. Influencia de la especiación del As	131
6.6. Conclusiones	132
Capítulo 7: Conclusiones y Recomendaciones	
7.1. Principales conclusiones	134
7.2. Recomendaciones para futuros estudios	138
Anexo I: Producción científica y tecnológica asociada a la Tesis	140
Anexo II: Flujos acoplados en medios porosos	142
Referencias	153

Capítulo 1

Introducción

1.1. Planteo del problema

Es indiscutible que el agua tiene propiedades únicas que permiten el desarrollo de la vida. La fracción de agua dulce disponible en el planeta es una fracción muy pequeña del volumen total existente en otros estados o condiciones. Si este agua dulce disponible, a su vez, presenta elementos que, frente a estudios epidemiológicos fundamentados, la hacen no apta para el consumo, la fracción de agua disponible para consumo humano disminuye aún más.

En los últimos siglos, el crecimiento poblacional ha aumentado considerablemente y con ello el consumo de los recursos naturales. Entre ellos, los recursos hídricos presentan uno de los aspectos críticos por su limitada accesibilidad, cantidad y calidad. Frente a este panorama, en las últimas décadas se ha despertado un creciente interés por la preservación del agua y por aprovechar los recursos subterráneos como fuente de provisión de agua potable para las generaciones presentes y futuras.

El arsénico (As) presente en aguas destinadas a consumo humano es una problemática reconocida en distintas regiones del mundo (Nicolli et al., 1985; Smedley y Kinniburgh, 2002). Es un elemento natural, presente en la corteza terrestre que puede aparecer en agua y suelos a través de procesos de meteorización química o por disolución de minerales. También puede estar presente por contaminación antropogénica debido a actividades como la minería o el uso de plaguicidas.

Estudios epidemiológicos han permitido desarrollar conocimientos a partir de los cuales la Organización Mundial de la Salud (OMS) en la última década ha establecido el límite de concentración de As para agua de bebida en 0,01 mg/l. El consumo prolongado de agua con arsénico ha sido asociado con el cáncer de piel, pulmones, riñones e hígado, además de problemas de piel y vejiga (Smith et al., 1992; Abernathy et al., 1999; Smith et al., 2000; Aballay et al., 2012).

Si bien las condiciones de afección se encuentran relacionadas también con condiciones locales (Bergoglio, 1963; Castro de Esparza y Wong de Medina, 1998; Smith et al., 2000), en gran parte de nuestro continente se han modificado los límites

establecidos por las regulaciones locales adoptando el máximo recomendado por la OMS (OMS, 2006). Un caso típico de ello es nuestro país donde el Código Alimentario Argentino (CAA) ha fijado el mismo límite a partir del año 2007. La principal consecuencia de esta restricción es la posibilidad o limitación de uso del agua disponible tanto superficial como subterránea para el consumo humano. A modo de ejemplo, en Vietnam, Bangladesh, Nepal, India y muchas otras partes del mundo con alta densidad poblacional se utiliza el agua subterránea para bebida aun conteniendo arsénico en concentraciones inaceptables (Chowdhury et al., 2000; Berg et al., 2001).

1.1.1. Problemática del arsénico en la Argentina

La Argentina se encuentra dentro de las regiones reportadas con importantes afecciones por la presencia de arsénico en sus aguas subterráneas. En este país, la presencia del arsénico en los acuíferos afecta grandes extensiones del territorio nacional limitando el uso de este recurso natural como fuente para consumo humano. El problema se agrava al considerar que el agua subterránea es el principal recurso hídrico de consumo para las poblaciones rurales y para las actividades agrícola-ganaderas.

En la provincia de Córdoba, existen evidencias epidemiológicas asociadas con el hidroarsenicismo y/o cáncer en hígado, pulmón, piel y riñón por el consumo crónico de aguas con arsénico (Bergoglio, 1963; Hopenhayn-Rich et al., 1998; Besuschio, 1999; Francisca y Carro Pérez, 200; Díaz et al., 2009; Aballay et al., 2012) ya que la mayor parte de los acuíferos de la provincia superan ampliamente las concentraciones recomendadas por la OMS y el CAA (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Carro Pérez et al., 2007).

La presencia del arsénico en las aguas subterráneas de la Argentina se asocia a los componentes de origen volcánico presentes en los sedimentos loésicos de la llanura pampeana (Smedley y Kinniburgh, 2002; Fernández-Turiel et al., 2005; Cabrera et al., 2005).

Para que el arsénico esté en solución, en el agua subterránea deben darse condiciones adecuadas que justifiquen que este elemento químico pase de la fase sólida a la líquida. La forma en la cual se encuentra el arsénico es en compuestos con distintos estados de oxidación, generalmente en el agua subterránea como As (III) o As (V) y bajo diferentes tipos de especiaciones. Un contacto prolongado de los sedimentos loésicos con el agua subterránea bajo determinadas condiciones hidrogeoquímicas controla la disolución de los compuestos arsenicales, minoritarios,

presentes en las partículas del suelo. Los factores que intervienen son numerosos pero diversos autores coinciden en que los mayores tenores de As en solución están vinculados a condiciones geoquímicas que ocurren en sedimentos loésicos con componentes mineralógicos de origen volcánico, bajas velocidades de circulación del agua, pH altos (7,70-8,50), ambientes oxidantes (4-8 mg/L de oxígeno disuelto (OD)) y aguas bicarbonatadas sódicas (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Smedley et al., 2005). En condiciones de pH elevados, puede existir además disolución directa del vidrio volcánico que aporta As y otros oligoelementos asociados como el flúor, vanadio y selenio al agua subterránea (Nicolli et al., 1985).

Los sedimentos loésicos están distribuidos en grandes extensiones en la Argentina (aproximadamente 600.000 km² en el centro, este y noreste de nuestro país). Se infiere que donde se encuentren sedimentos similares a los loésicos existen posibilidades de encontrar arsénico en el agua subterránea debido al proceso arriba descripto.

Particularmente, la provincia de Córdoba (en el centro de Argentina) contiene acuíferos con concentraciones de arsénico en forma natural que impactan en las actividades agrícola-ganaderas y como fuente de provisión de agua para localidades con pequeña y mediana densidad poblacional (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Francisca y Carro Pérez, 2009). Estos acuíferos con características similares a los de las provincias vecinas se identifican, además, por presentar una alta variabilidad en las concentraciones de arsénico tanto en el tiempo como en el espacio (Schultz et al., 2005).

Una que vez el As se encuentra en solución, la movilidad de éste, y de otros elementos químicos asociados, está controlada por la conductividad hidráulica, el gradiente hidráulico y las propiedades geoquímicas del acuífero (Smedley et al., 2005, Gómez et al., 2009).

1.1.2. Métodos de remediación

Los procesos y tecnologías conocidos para la remoción de arsénico del agua son variados y comprenden desde tratamientos en plantas potabilizadoras convencionales, métodos domiciliarios, hasta tecnologías *in situ*. Los procesos de remediación que se conocen en la actualidad son: oxidación, precipitación, coagulación y ablandamiento con cal, ósmosis inversa, microfiltración, nanofiltración, adsorción, tratamientos biológicos y fitoremediación, electrodiálisis y electrocinética, entre otros (Arman, 1992; Fetter, 1993; Konstantinos et al., 2006; Litter et al., 2010). Algunas de estas técnicas

son más tradicionales y utilizadas que otras y, si bien continuamente se proponen nuevos métodos o mejoras, cada proceso presenta ventajas, desventajas y limitaciones según las condiciones locales, lo que no asegura un resultado técnico-económico-ambiental adecuado en todos los casos. Para las investigaciones realizadas en esta Tesis, resultan de particular interés las técnicas de remoción que utilizan mecanismos basados en principios de adsorción y procesos electrocinéticos.

Particularmente, la remoción por adsorción consiste en un proceso por el cual los iones presentes en el agua son adsorbidos por la superficie de un sólido quedando atrapados por fuerzas químicas o físicas (Fetter, 1993). Las superficies adsorbentes o medios reactivos pueden ser alúmina activada, medios basados en hierro u otros óxidos, bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos (e.g. bentonita y caolinita), carbones activados, material celulósico, escoria de horno, zeolita modificada surfactante o resina de intercambio iónico (EPA, 2002; D' Ambrosio, 2005; Kanel et al., 2006; Guo et al., 2007; Mohan et al., 2007; Maiti et al., 2007; Maji et al.; 2008; Litter et al., 2010).

Entre los factores que pueden influir en la eficiencia de un sistema de remediación basado en mecanismos de adsorción se encuentran: aniones que compiten en afinidad con el medio, tiempo de contacto en el lecho reactivo, la especiación del arsénico, el pH del agua, tasa de filtración, toxicidad y disposición del medio sólido agotado (EPA, 2002).

En el intercambio iónico, los iones son desplazados de un material insoluble de intercambio por otros iones que se encuentran en solución. Una alternativa que utilizan los procesos de adsorción y/o intercambio iónico son las barreras reactivas permeables. Este método consiste en una trinchera rellena con un material reactivo que se instala transversal a la dirección de propagación de una pluma contaminante. La barrera permite el paso del agua mientras el medio remueve los contaminantes por precipitación, degradación, adsorción o intercambio iónico. Los medios reactivos más utilizados son: hierro metálico de estado de oxidación cero, escoria de horno, zeolita modificada, surfactantes o resinas de intercambio iónico (EPA, 2002; Gavaskar et al., 1998; Litter et al., 2010). Los filtros permeables reactivos son una variante de las barreras reactivas, los cuales se utilizan para aprovechar la capacidad de intercambio catiónico de los minerales del suelo y retener de esta manera las especies contaminantes a medida que se produce el flujo a través del mismo (Blowes et al., 2000).

Por otro lado, el principio de la remediación electrocinética se basa en la aplicación de

corriente continua de baja intensidad o potencial eléctrico a través del suelo entre electrodos que se separan en cátodos y ánodos. Debido al potencial eléctrico aplicado, se movilizan especies cargadas haciendo que los iones y el agua se trasladen hacia los electrodos (Acar y Alshawabkeh, 1993; Kim et al., 2005b). Al pasar la corriente eléctrica, los iones positivos migran al electrodo negativo (cátodo), mientras que los aniones migran al electrodo positivo (ánodo).

Los mecanismos de transporte implicados en el tratamiento electrocinético son la electromigración, electroósmosis, electroforesis y difusión. La electromigración consiste en el movimiento de las especies cargadas eléctricamente hacia el electrodo de signo contrario. La electroósmosis es el flujo de agua que arrastra las especies iónicas y no iónicas en disolución inducido por el campo eléctrico. La electroforesis es el transporte de partículas cargadas o coloides bajo la influencia de un campo eléctrico, los contaminantes vinculados a estas partículas pueden ser transportados en el flujo junto a ellas. Finalmente, la difusión es la propagación de un contaminante o concentración de iones desde una región de mayor concentración a otra de menor concentración (ley de Fick).

El tratamiento electrocinético puede ser capaz de migrar el contaminante de zonas saturadas y no saturadas del suelo (por debajo y por encima del nivel freático). Los compuestos pueden sufrir precipitación, electro-deposición o concentración en los electrodos o en la zona próxima a ellos. Una vez concentrado el contaminante en alguno de los electrodos, éste puede ser extraído, tratado y depositado adecuadamente (Acar et al., 1993; Acar et al., 1995; Mohamed, 1996).

Los diferentes factores que afectan el tratamiento por electrocinética son: las características de la especie química presente en el agua, salinidad y capacidad de intercambio catiónico, humedad del suelo, polaridad y magnitud de la carga iónica, tipo de suelo y pH (EPA, 2002). Además, existen factores relacionados con el suelo que deben ser tenidos en cuenta tales como la anisotropía, contenido de arcillas, presencia de fracturas, mineralogía, etc. (Virkytyte et al., 2002). La electrocinética puede ser utilizada para el tratamiento de suelos contaminados con metales pesados, especies radioactivas, aniones tóxicos (nitratos y sulfatos), hidrocarburos, cianuros e hidrocarburos halogenados (Virkytyte et al., 2002).

Diversos autores sostienen que esta técnica es eficiente si se aplica principalmente en suelos contaminados de grano fino y baja porosidad, aunque puede ser aplicada en suelos arcillosos hasta arenosos ya que su eficiencia dependerá de las características específicas del contaminante a tratar y del medio (Acar et al, 1993; Acar et al., 1995;

Virkutyte et al., 2002; Mattson et al., 2002). Suelos con alto nivel de saturación con agua y alto contenido de finos de baja plasticidad son los que presentan mayor aptitud para el transporte electroosmótico y electromigración iónica (Acar et al., 1995).

Las eficiencias logradas mediante la remoción por adsorción y electrocinética dependen de la carga que presente la especie arsenical. Principalmente, el potencial redox y el pH del líquido gobiernan la especiación del arsénico, su solubilidad y su movilidad (Masscheleyn et al., 1991). El arsénico trivalente (As III) presenta carga eléctrica neutra en el rango de pH de 4 a 10, mientras que las especies de arseniatos (As V) tienen carga negativa, razón por la cual es más eficiente la remoción en todos los métodos basados en fenómenos de interacción físico-química a nivel superficial (Masscheleyn et al., 1991; EPA, 2005). Las especies de arseniatos son H_3AsO_4^0 (pH 0-2); H_2AsO_4^- (pH 2-6), HAsO_4^{2-} (pH 6-11) y AsO_4^{3-} (pH 11- 14); por otro lado, las especies de arsenitos son H_3AsO_3^0 (pH 0-9); H_2AsO_3^- (pH 9-12), HAsO_3^{2-} (pH 12-13,5) y AsO_3^{3-} (pH 13,5-14) (Smedley y Kinniburgh, 2002). Además del pH, el potencial de oxido reducción (Eh) también influye en la definición de las especies encontradas.

Aun con las investigaciones realizadas hasta el momento, en nuestro país no existen estudios tendientes a proporcionar los fundamentos y comportamientos esperados en alternativas de remediación que sirvan para aprovechar el agua subterránea con arsénico natural como fuente para consumo humano.

De los métodos estudiados, la remoción por medio de adsorción en medios naturales presenta la ventaja de ser económica en el caso de que se puedan utilizar geomateriales fácilmente accesibles en la zona donde se encuentran las aguas a remediar (ej., arcillas o suelos locales) y orientado a ser implementados en pequeñas o mediana escala.

En cuanto a los procesos de electrocinética, se reconoce como una técnica emergente y cuya eficiencia obtenida en diversos contaminantes la convierte en una tecnología promisoría. Sin embargo, existen muy pocos antecedentes de estudios de remoción de arsénico mediante electrocinética y siempre se encuentran asociados a otros contaminantes metálicos (Pamukcu y Wittle, 1992; Chilingar et al., 1997; Yeung et al., 1997; Ryu et al., 2011). Por otro lado, no se han podido encontrar trabajos relacionados con remociones electrocinéticas de arsénico en limos loésicos como los del centro de Argentina. Tampoco se pudo encontrar intentos de explorar esta alternativa de recuperación de agua arsenical en nuestro país utilizando esta última técnica.

1.2. Objetivos y alcance de esta Tesis

El objetivo de esta investigación es desarrollar métodos de remediación basados en mecanismos de interacción fluido-partícula como alternativa para la purificación del agua arsenical.

Se propone optimizar una metodología de bajo costo para determinar concentraciones de arsénico basada en el análisis de imágenes digitales de reacciones de tests colorimétricos y fundamentar la metodología a través de un análisis de incertidumbre.

Se plantea evaluar el comportamiento de filtros granulares o columnas reactivas con el objeto de valorar la influencia de los factores que controlan el fenómeno en la eficiencia de la remediación de arsénico. En este aspecto, resulta de interés no sólo la remediación sino también la cantidad de agua remediada disponible. Se propone calibrar un modelo de transporte de contaminantes a los filtros diseñados con geomateriales con el objeto de determinar parámetros de diseño para filtros permeables reactivos.

Por otro lado, se plantea el desarrollo de una técnica experimental a nivel de escala de laboratorio para la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas con arsénico por medio de procesos de electrocinética. Se busca determinar en forma experimental, la influencia del voltaje, conductividad eléctrica, presencia de iones y tiempo de aplicación del gradiente eléctrico en la eficiencia lograda durante la remediación electrocinética observada a macro-escala en medios reactivos y no reactivos. Se pretende además determinar la importancia de posibles mecanismos de acoplamiento entre los fenómenos de adsorción y de electrocinética en suelos finos tipo limosos.

1.3. Organización de esta investigación

En el Capítulo 2, se presenta la problemática del arsénico en la provincia de Córdoba. Se generan mapas de isoconcentraciones máximas y mínimas de arsénico, se desarrollan geoindicadores para evaluar mapas de riesgo e identificación de regiones de acción prioritarias. Se evalúa la relación entre población rural y el consumo de agua subterránea como agua de bebida y la tasa de mortalidad estandarizada para distintos tipos de cáncer en la provincia.

En el Capítulo 3, se presenta el desarrollo de una metodología rápida y de bajo costo para determinar concentraciones de arsénico mediante métodos colorimétricos. Se

desarrolla una técnica basada en el análisis digital de imágenes que permite reducir la incertidumbre en la detección e independizar los resultados de la subjetividad del operador.

En el Capítulo 4, se analiza la relevancia de las interacciones electroestáticas en la remediación de aguas arsenicales mediante adsorción. Se muestran y analizan los resultados experimentales obtenidos en ensayos batch y de columna de adsorción con suelos lateríticos. Se analizan los parámetros que controlan la remediación, se evalúa la influencia de las variables intervinientes y las eficiencias de los sólidos/materiales coloidales utilizados. Se presenta la aplicación de un modelo de transporte de contaminante calibrado para los filtros diseñados y se evalúa en forma numérica la influencia del gradiente hidráulico y la concentración inicial de arsénico en la vida útil de los filtros.

En el Capítulo 5, se ensayan y analizan diferentes variables en la aplicación de la remediación electrocinética para medios no reactivos. Entre ellas, se estudia la influencia del voltaje, conductividad eléctrica, presencia de múltiples iones, duración de la aplicación y gradiente del voltaje, en la eficiencia lograda durante la remediación. Los resultados obtenidos se analizan a partir de la modelación del comportamiento del pH del suelo saturado con una solución de arsénico y de una especie arsenical durante la remediación por procesos electrocinéticos.

En el Capítulo 6, se evalúa la remediación electrocinética en medios reactivos. Se evalúa el proceso de adsorción en el medio y la influencia de la electrocinética en el proceso acoplado.

Finalmente, en el Capítulo 7, se resumen las principales conclusiones de esta investigación y se formulan las recomendaciones para trabajos futuros. En el Anexo I, se presenta una lista con las contribuciones científicas y tecnológicas desarrolladas a partir de esta Tesis y en el Anexo II, una revisión de las leyes básicas para flujos acoplados.

Capítulo 2

La problemática del arsénico en Córdoba, Argentina

2.1. Introducción

El arsénico es un componente natural presente en la corteza terrestre y sus compuestos son considerados como carcinogénicos por la Agencia Internacional de Investigaciones de Cáncer (IARC). Es acumulable en el organismo por exposición crónica y puede ocasionar afecciones en la piel, huesos y otros órganos del cuerpo humano. En diversas regiones del país existen evidencias epidemiológicas que relacionan el consumo prolongado de aguas arsenicales con enfermedades de hiperqueratosis palmo plantar y cánceres de hígado, riñón, piel y pulmón (Bergoglio, 1963; Hopenhayn-Rich et al., 1998; Smith et al., 2000; Aballay et al., 2012). Sin embargo, las afecciones observadas en personas que consumen aguas arsenicales varían mucho con las condiciones de exposición, nutricionales y climatológicas (Bergoglio, 1963; Castro de Esparza y Wong de Medina, 1998; Smith et al., 2000). Tendencias similares han sido observadas en distintas partes del mundo (Samanta, 2004; Fujino et al., 2004; Hassan et al., 2005).

La presencia de arsénico en aguas destinadas a consumo humano es una problemática extendida a varias regiones del mundo y la Argentina no está exenta de ello (Nicolli et al., 1985; Smedley y Kinniburgh, 2002). La concentración máxima de arsénico en aguas de consumo humano permitida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) era de 0,05 mg/L hasta la década pasada. En la actualidad, el límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la EPA y el Código Alimentario Argentino (CAA) es de 0,01 mg/L (10 ppm) en agua potable (EPA, 2006; Código Alimentario Argentino, 2007).

En la Argentina, la presencia de arsénico en las aguas subterráneas afecta grandes extensiones del territorio nacional limitando el uso de este recurso natural como fuente para consumo humano. Este aspecto resulta de fundamental importancia ya que en nuestro país, las aguas subterráneas constituyen la principal fuente de provisión de agua para consumo humano de la población rural dispersa y también resulta de vital importancia para la actividad agrícola-ganadera.

La presencia de As en los acuíferos de nuestro país se asocia a los componentes de origen volcánico presentes en los sedimentos loésicos de la llanura pampeana (Smedley y Kinniburgh, 2002; Fernández-Turiel et al., 2005; Cabrera et al., 2005). Este tipo de sedimento está distribuido en grandes extensiones en la Argentina (aproximadamente, 600.000 km²) y en las aguas subterráneas alojadas en estos sedimentos existen altas posibilidades de encontrar elevadas concentraciones de arsénico. Además, estos acuíferos se caracterizan por presentar una alta variabilidad en las concentraciones tanto en el tiempo como en el espacio (Schultz et al., 2005).

En el caso particular de las aguas subterráneas de la provincia de Córdoba, los acuíferos contienen arsénico en forma natural lo que genera importantes impactos negativos que limitan su uso para las actividades agropecuarias y como fuente de provisión de agua para localidades con pequeña y mediana densidad poblacional (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Francisca y Carro Pérez, 2009).

En distintas regiones de la provincia de Córdoba, es posible encontrar altas concentraciones de arsénico en ambientes naturales bajo distintos estados de oxidación. La mayor parte de los acuíferos de la provincia contienen As en concentraciones que superan ampliamente los límites recomendados por la OMS, EPA y CAA (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Carro Pérez et al., 2007). El arsénico se encuentra predominantemente como arsenito y arsenato, en aguas que además presentan altos grados de salinidad y que además contienen otros elementos tóxicos (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Smedley et al., 2005). Como consecuencia de ello, en nuestra provincia también existen evidencias epidemiológicas que relacionan el consumo de agua subterránea con enfermedades crónicas como el hidroarsenicismo y/o cáncer (Bergoglio, 1963; Hopenhayn-Rich et al., 1998; Besuschio, 2006; Francisca y Carro Pérez, 2009).

La presencia de As en las aguas subterráneas de la provincia se encuentra relacionada con propiedades hidrogeológicas, las cuales condicionan la química del agua subterránea, la tasa de flujo subterráneo, la textura y mineralogía de los sedimentos, la profundidad del acuífero y la frecuencia y cantidad de la recarga. A pesar de que son numerosos los factores que intervienen en los contenidos de As disuelto, diversos autores han encontrado que los mayores tenores de As en solución están vinculados a condiciones geoquímicas que ocurren en sedimentos predominantemente loésicos (con componentes mineralógicos de origen volcánico), bajas velocidades de circulación del agua, pH altos (7,70-8,50), ambientes oxidantes (4-8 mgL de OD) y aguas bicarbonatadas sódicas (Nicolli et al., 1985; Cabrera et al., 2005; Smedley et al., 2005). En condiciones de pH elevados, puede existir disolución

directa del vidrio volcánico que aporta As y otros oligoelementos asociados como flúor, vanadio, selenio, molibdeno, entre otros (Nicolli et al., 1985).

Por otro lado, el uso de geoindicadores permite evaluar los procesos ambientales y monitorear propiedades específicas del medio ambiente y suelo (Berger, 1997; Giedraitiene et al., 2002). La calidad de las aguas subterráneas es considerada como un geoindicador por medio de la medición y análisis de sus propiedades (Berger, 1997). El valor de la medición de diferentes atributos de las aguas subterráneas tales como la salinidad, potencial redox, concentraciones iónicas y radiactividad puede ser usado para entender los cambios medioambientales, definir las concentraciones de fondo en un análisis geoquímico e identificar áreas de riesgo (Berger, 1997; Giedraitiene et al. 2002). Estos indicadores ambientales son muy útiles para proporcionar información sobre los recursos naturales y la evaluación de la intensidad y la dirección de los posibles cambios.

El objeto de este capítulo es evaluar las concentraciones de As presentes en los acuíferos de la provincia de Córdoba, identificar regiones más afectadas y analizar variabilidad en las regiones. Se busca definir geoindicadores que relacionen concentraciones reales y límites permisibles que permitan definir políticas de gestión. Se pretende correlacionar concentraciones conocidas de As en el agua de bebida con índices epidemiológicos de la provincia. El entendimiento de la problemática de la Provincia permitirá conocer mejor las características del medio al cual se le debe dar una solución para lograr la remediación de sus aguas subterráneas arsenicales de modo que puedan servir éstas como agua de bebida.

2.2. Sedimentos e hidrogeoquímica

El área de estudio abarca 165.321 km² y comprende la provincia de Córdoba en el centro de la Argentina (Figura 2.1). Depósitos cuaternarios de sedimento loésico, conocido como loess pampeano, cubren 600.000 km² del noreste de Argentina. Arena muy fina, limo y partículas de arcilla transportados por el viento son las principales fracciones de estos sedimentos (Sayago et al., 2001; Francisca, 2007). El origen del loess en esta área se asocia a la actividad volcánica de la Cordillera de los Andes (Tricart 1969; Kröhling, 1999). Los espesores de estos sedimentos loésicos generalmente van desde pocos metros hasta un máximo de 65 m (Teruggi, 1957). La distribución espacial del loess se relaciona con su origen y su mecanismo de transporte en varias etapas que involucran procesos fluviales, glaciares, nivales y eólicos (Zárate, 2003).

La Tabla 2.1 muestra las principales propiedades físicas del loess de Argentina, de acuerdo con Teruggi (1957), Francisca et al. (2002), Rocca et al. (2006) y Francisca (2007). Normalmente, la fracción limosa prevalece sobre las fracciones de arcilla y arena. Hay un alto contenido de vidrio volcánico en las fracciones de arena y limo de los sedimentos en esta región. Además, los principales minerales encontrados comprenden el cuarzo, feldespato y biotita y otros de menor importancia en fracciones menores al 1% (Quintana Crespo, 2005). En los sedimentos loésicos de Córdoba, la fracción arcilla contiene principalmente illita (Kröhling, 1993; Iriondo y Kröhling, 1996; Zárate, 2003).

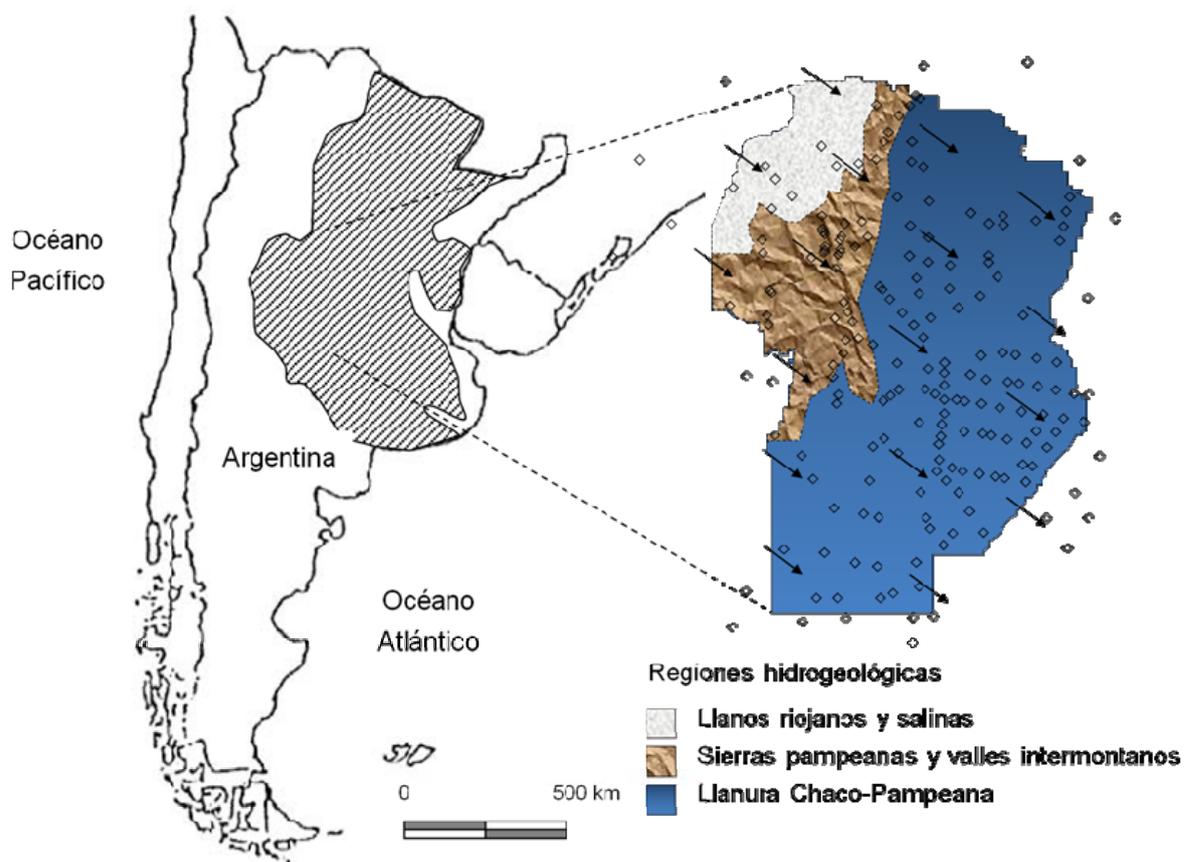


Figura 2.1. Distribución geográfica del Loess Pampeano en Argentina (modificado de Francisca, 2007). Las flechas indican la dirección del flujo regional y los rombos representan localidades donde se realizaron muestreos de pozos de agua subterránea utilizada para bebida.

La Figura 2.2 muestra imágenes de la fracción de vidrio volcánico frecuente encontrada en los sedimentos loésicos en el área de estudio (Carro Pérez, 2009). El contenido de vidrio volcánico puede variar significativamente dependiendo

principalmente de la ubicación y los mecanismos de transporte de las partículas. Por lo general, los depósitos de loess cercanos a las sierras en la parte oeste de la provincia de Córdoba tienen un contenido de vidrio volcánico inferior al 4%, mientras que en la pampa por lo general pueden llegar a valores entre 14,3% y 38,7% (Karlsson, 1993).

Los acuíferos someros, a pocos metros por debajo de la superficie, son no confinados en el área de estudio (generalmente 0,5 a 20 metros por debajo de la superficie). La dirección del flujo regional del agua subterránea es de O-NO a E-SE de acuerdo a la superficie potenciométrica (Figura 2.1). Los acuíferos más profundos suelen ser semiconfinados e interconectados entre sí formando un sistema de múltiples capas. La permeabilidad, porosidad y mineralogía de los sedimentos varían lateralmente y en profundidad, afectando las propiedades químicas de las aguas subterráneas. Tres regiones hidrogeológicas fueron identificadas a partir del análisis de las aguas subterráneas en el área de estudio (Santa Cruz y Silva Busso, 1999): a) llanos riojanos y salinas, b) sierras pampeanas y valles intermontanos, y c) llanura chaco-pampeana árida. La Figura 2.1 muestra la extensión de estas regiones hidrogeológicas.

Tabla 2.1. Principales propiedades físicas del Loess Pampeano en Argentina (datos compilados de Teruggi, 1957; Francisca et al., 2002; Rocca et al., 2006; Francisca, 2007).

Propiedad	Unidad	Valor típico
Peso unitario seco	kN/m ³	12,2 – 14,5
Peso unitario húmedo	kN/m ³	14,9 – 16,8
Límite líquido (LL)	%	20,8 – 32,2
Índice plástico (PI)	%	0 – 8,0
Fracción arena	%	5 – 15
Fracción limosa	%	40 – 75
Fracción arcilla	%	7 – 25
Vidrio Volcánico (en fracción arena y limo)	%	6 – 50,5
pH (en un relación de agua/partícula de suelo de 2,5)	-	8,5 – 9,63
Color	-	Castaño claro

La presencia de arsénico en el agua subterránea se asocia a la mineralogía y la textura de los sedimentos (Nicolli et al., 1989; Smedley y Kinniburgh, 2002; Paoloni et al., 2005). El arsénico y flúor en solución aparecen por la alteración del vidrio volcánico del loess (García et al., 2006). Las concentraciones de arsénico en la matriz sólida del

loess argentino fluctúan entre 4,3 y 8,3 mg/kg para la fracción arena y limo, mientras que la fracción arcilla por lo general contiene 8,9 a 29,8 mg/kg (Smedley et al., 2005; Bhattacharya et al., 2006).

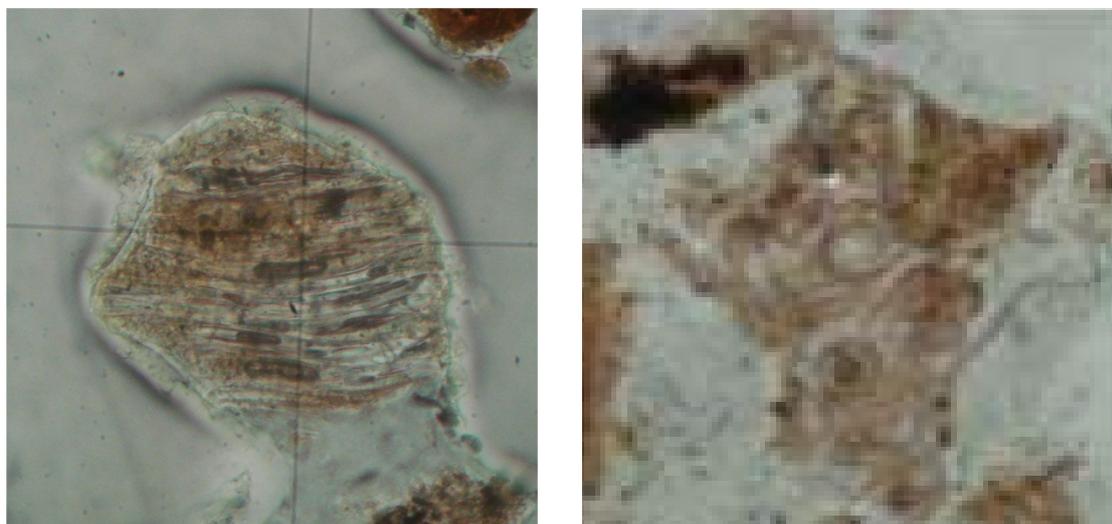


Figura 2.2. Vidrio volcánico típico encontrado en el loess Argentino.

La Tabla 2.2 presenta valores medios de arsénico total y concentraciones de flúor en el agua subterránea utilizada como agua de bebida para cada departamento de la provincia de Córdoba. La información son datos sin procesar recogidos de informes oficiales de 518 pozos de monitoreo de Obras Sanitarias de la Nación (1942). El agua de estos pozos es utilizada como agua de bebida y las muestras han sido recogidas de las diferentes napas y profundidades de las que se extrae normalmente.

Las concentraciones de arsénico corresponden a determinaciones realizadas en muestras de aguas subterráneas utilizadas como agua de bebida. Por lo tanto, éstas no necesariamente pertenecen a la misma profundidad ni al mismo acuífero y en muchos casos se desconoce la profundidad o napa de la que fue extraída la muestra. El objeto de análisis desarrollado aquí pretende servir a la ingeniería sanitaria para evaluar calidades de agua de pozos que consume o que tiene disponibilidad de consumir la población rural y dispersa en la provincia de Córdoba.

Los pozos de monitoreo en los llanos riojanos y salinas asociadas muestran concentraciones de arsénico entre 0 y 0,04 mg/L y las concentraciones de flúor entre 0,5 y 2,2 mg/L. Concentraciones de arsénico y flúor observadas en las sierras y valles pampeanos varían de 0 a 0,32 mg/L y 0,2 a 7,8 mg/L, respectivamente. Por otro lado, el contenido más elevado de arsénico y flúor se observó en la llanura chaco-

pampeana. En esta región hidrogeológica, las concentraciones de arsénico fueron de 0 a 1,8 mg/L, mientras que en el caso de flúor variaron desde 0 hasta 13,5 mg/L.

Tabla 2.2. Concentraciones medias de arsénico y flúor en el agua subterránea de la provincia de Córdoba.

Departamento	Sup. [km ²]	Población [hab] ⁽¹⁾	Problación Rural ⁽¹⁾	As ⁽²⁾ [mg/L]	F ⁽²⁾ [mg/L]	n
Calamuchita	4.642	45.418	27,0%	0,04	0,56	7
Capital	562	1.284.582	1,0%	S/D	S/D	-
Colón	2.588	171.067	10,0%	0,02	0,64	15
Cruz del Eje	6.653	52.172	27,6%	0,03	1,30	6
General Roca	12.659	33.323	29,4%	0,25	5,34	35
General San Martín	5.006	116.107	13,9%	0,16	1,26	38
Ischilín	5.123	30.105	20,9%	0,03	0,66	5
Juárez Celman	8.902	55.348	22,3%	0,22	2,45	47
Marcos Juárez	9.490	99.761	9,6%	0,21	1,94	49
Minas	3.730	4.881	100,0%	0	0,90	3
Pocho	3.207	5.132	100,0%	0,07	1,50	2
Presidente Roque S. Peña	8.228	34.647	19,0%	0,1	2,52	31
Punilla	2.592	155.124	3,4%	0,02	1,48	20
Río Cuarto	18.394	229.728	10,6%	0,14	3,51	60
Río Primero	6.753	42.429	45,8%	0,04	0,62	9
Río Seco	6.754	12.635	53,6%	0,03	1,55	13
Río Segundo	4.970	95.803	17,3%	0,09	1,15	34
San Alberto	3.327	32.395	41,4%	0,04	0,81	7
San Javier	1.652	48.951	29,9%	0,02	0,42	6
San Justo	13.677	190.182	20,1%	0,17	1,40	39
Santa María	3.427	86.083	28,2%	0,03	0,95	4
Sobremonte	3.307	4.531	54,4%	0,06	2,80	2
Tercero Arriba	5.187	107.460	12,7%	0,06	1,00	30
Totoral	3.145	16.479	56,9%	0,04	0,55	2
Tulumba	10.164	12.211	73,2%	0,05	1,13	11
Unión	11.182	100.247	21,5%	0,21	1,81	43

Nota: Población rural incluye población dispersa y ciudades con menos de 2000 habitantes, (1) de Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (2001), (2) de Obras Sanitarias de la Nación (1942).

2.3. Materiales y métodos

Los indicadores ambientales pueden orientar una adecuada formulación de políticas de acción al proporcionar información acerca del estado de los recursos a evaluar, su intensidad y la dirección de los posibles cambios. Son también importantes para lograr un uso y manejo sostenible de los recursos naturales, como en este caso el del agua subterránea utilizada para consumo.

En este capítulo se estudian y definen dos geoindicadores de calidad del agua subterránea a partir de las concentraciones de arsénico y flúor:

$$N1_i = \alpha \frac{As_i}{0,01 \text{ mg/L}} + \beta \frac{F_i}{1,5 \text{ mg/L}} \quad 2.1$$

$$N2_i = \gamma \frac{As_i}{E_{[As]} \pm 1,96\sigma_{[As]}} + \delta \frac{F_i}{E_{[F]} \pm 1,96\sigma_{[F]}} \quad 2.2$$

donde α , β , γ y δ son factores de ponderación adoptados de acuerdo a los requerimientos locales y factores de riesgo asociados a cada contaminante. As_i y F_i son las concentraciones de flúor y arsénico medidas, $E_{[As]}$ es la concentración media de arsénico de la región estudiada, $E_{[F]}$ es la concentración media de flúor de la región, 1,96 es el coeficiente para un análisis de confiabilidad en el resultado para un 95 % de confianza, σ la desviación estándar para As y F, y 0,01 mg/L y 1,5 mg/L son los valores que propone la Organización Mundial de la Salud (OMS) como valores límites para arsénico y flúor en el agua potable, respectivamente (OMS, 2006).

El primer geoindicador propuesto, N_1 , tiene por objeto señalar regiones o zonas con uso potencial del agua subterránea como agua de bebida. EL segundo geoindicador, N_2 , pretende indicar lugares donde los valores detectados estén por encima de los normales regionalmente. Los geoindicadores N_1 y N_2 relacionan las concentraciones observadas con las concentraciones permisibles por la OMS y con las concentraciones promedio detectadas en las regiones hidrogeológicas previamente definidas. Cuando se determina N_2 usando los valores límites inferiores, se obtiene el máximo valor esperado para la región con el 95% de confianza.

Ambos indicadores son números adimensionales que permiten una visualización rápida de la calidad del agua subterránea regional y están relacionados con la presencia de estos dos elementos químicos. Debido a que el estudio se realiza a escala provincial, el análisis de los resultados debe realizarse en la misma escala.

La correlación entre el arsénico total y la concentración de flúor en el agua subterránea medida se determina como:

$$\rho_{As,F} = \frac{Cov[As, F]}{\sigma[As]\sigma[F]} \quad 2.3$$

$$Cov[As, F] = E[(As_i - E[As])(F_i - E[F])] \quad 2.4$$

donde $\rho_{As,F}$ es el coeficiente de correlación, $Cov [,]$ la covarianza, $E[]$ el valor medio y $\sigma []$ es la desviación estándar.

Los mapas de distribución espacial de las concentraciones de arsénico y flúor se realizaron utilizando un sistema de mapeo de superficie, así como también la variación espacial de los geoindicadores definidos previamente. Los datos fueron interpolados considerando la continuidad espacial de los puntos disponibles por medio del método Kriging (Krige, 1978; de Marsily, 1986; Marengo et al., 2008). La ubicación de las localidades de monitoreo se puede ver en la Figura 2.1; cada uno de estos puntos contiene información de diferentes pozos. Hay un promedio de tres pozos de monitoreo en cada localidad. El número de pozos que se muestra en cada departamento se describen en la Tabla 2.1. Varios puntos situados más allá de los límites de la provincia se incluyen con el fin de evitar efectos de borde en la generación de los mapas.

La variabilidad espacial de arsénico en el agua subterránea utilizada como agua de bebida se compara con la evidencia epidemiológica reportados por Hopenhayn-Rich et al. (1998) para los años 1986 a 1991. Se analiza la tasa de mortalidad estandarizada (SMR) para pulmón, riñón, hígado y cáncer de piel. Sólo se consideran registros históricos de concentraciones de arsénico ya que la evidencia epidemiológica se observa en las personas que consumen agua subterránea contaminada después de largos períodos de tiempo (generalmente más de 20 a 30 años), además son relevantes otros factores como la concentración, el tipo de especie de arsénico, el clima y los factores humanos (Bergoglio, 1963; Smith et al., 2000).

2.4. Resultados y discusiones

En los mapas de isoconcentraciones generados, se muestra la variación espacial de las concentraciones de arsénico máximas (Figura 2.3) y mínimas (Figura 2.4) en aguas de pozos, obtenidas utilizando el método de interpolación Kriging. Las mayores concentraciones se observan en la región noreste, este y sur, mientras que los valores más bajos se detectan en la parte noroeste del área de estudio, con valores de hasta 1,8 mg/L (con un máximo local de 12 mg/L en la localidad de La Francia, dato omitido en el mapa). Además, es importante destacar que el mapa generado con las concentraciones mínimas (Figura 2.4) representa las menores concentraciones de As detectadas, pudiendo existir valores inferiores en sectores no explorados en la base de datos de OSN (1942). Carro Pérez (2009) recopiló los registros de perforaciones de pozos disponibles en la actual Subsecretaría de Recursos Hídricos de la provincia de

Córdoba. En estos registros, se encontraron concentraciones algo inferiores en sectores puntuales aunque la tendencia regional muestra un comportamiento similar al presentado en la Figura 2.4.

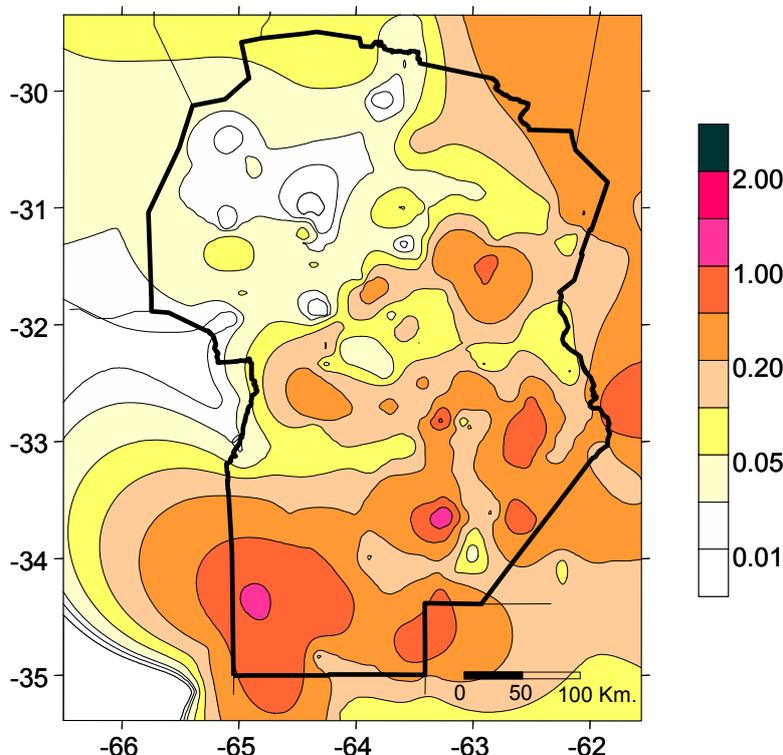


Figura 2.3. Distribución espacial de concentraciones máximas de arsénico registradas en agua subterránea utilizada como bebida, en mg/L.

La zona afectada significativamente por la presencia de arsénico corresponde a la llanura Chaco-Pampeana. Alrededor del 90% de la superficie tiene concentraciones máximas superiores a 0,01 mg/L (Figura 2.3), lo que sugiere que al menos uno de los acuíferos de los pozos representados supera el valor recomendado por la OMS. Además, regiones con altas concentraciones también muestran una diferencia mayor entre los valores observados máximos (Figura 2.3) y mínimos (Figura 2.4). Esta tendencia se atribuye a la variabilidad espacial (horizontal y vertical) de las concentraciones de arsénico y de la presencia de acuíferos multicapa (Schulz et al., 2005).

Por otro lado, se generaron mapas de isoconcentraciones con los valores de concentraciones de flúor. La Figura 2.5 presenta la variación espacial de las concentraciones máximas de flúor en las aguas subterráneas de la provincia. En este caso, las concentraciones más altas se observan también en las regiones meridional y

oriental. Los valores medidos se sitúan entre 0 y 13,5 mg/L, con una media de 2,36 mg/L. Se observa que el valor medio de concentración de flúor en las aguas subterráneas supera el límite establecido por la OMS ($F < 1,5$ mg/L).

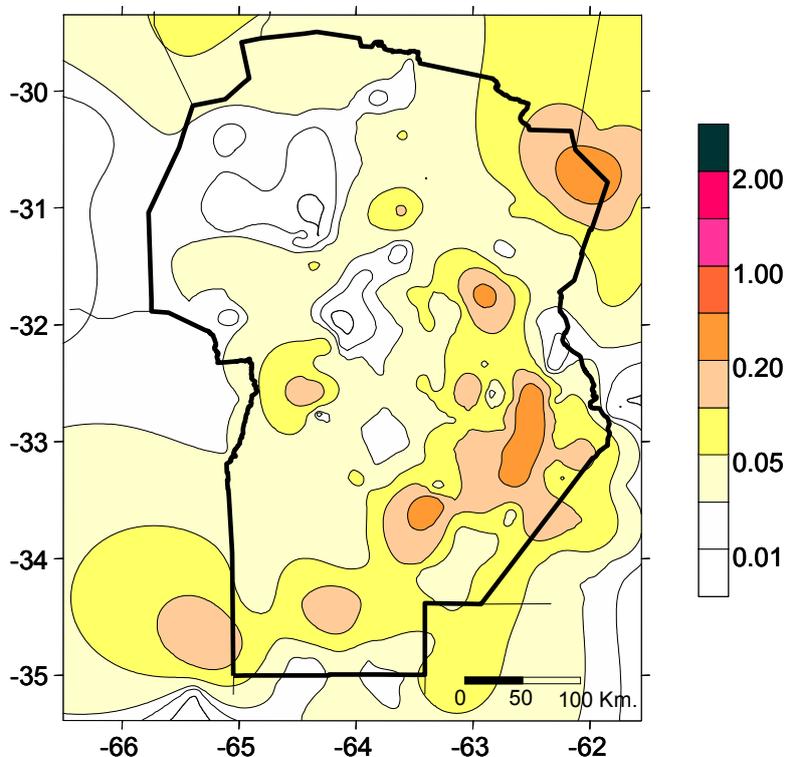


Figura 2.4. Distribución espacial de concentraciones mínimas de arsénico registradas en agua subterránea utilizada como agua de bebida, en mg/L.

La Figura 2.6 muestra la relación entre las concentraciones medias de As y F en el agua subterránea para cada departamento de la provincia de Córdoba. Hay una clara relación positiva entre la concentración media de As y F en agua subterránea, ya que ambas variables aumentan en la misma dirección (esta tendencia surge de las concentraciones medias determinadas para cada departamento). El coeficiente de correlación (ec. 2.3) obtenido resultó $\rho_{As,F}=+0,68$ lo que significa que las concentraciones de As y F están de alguna manera correlacionadas entre sí. Esta correlación se asocia con el origen de las dos especies químicas relacionadas con la disolución del vidrio volcánico u otros minerales presentes en el loess que contienen ambos elementos en su estructura cristalina.

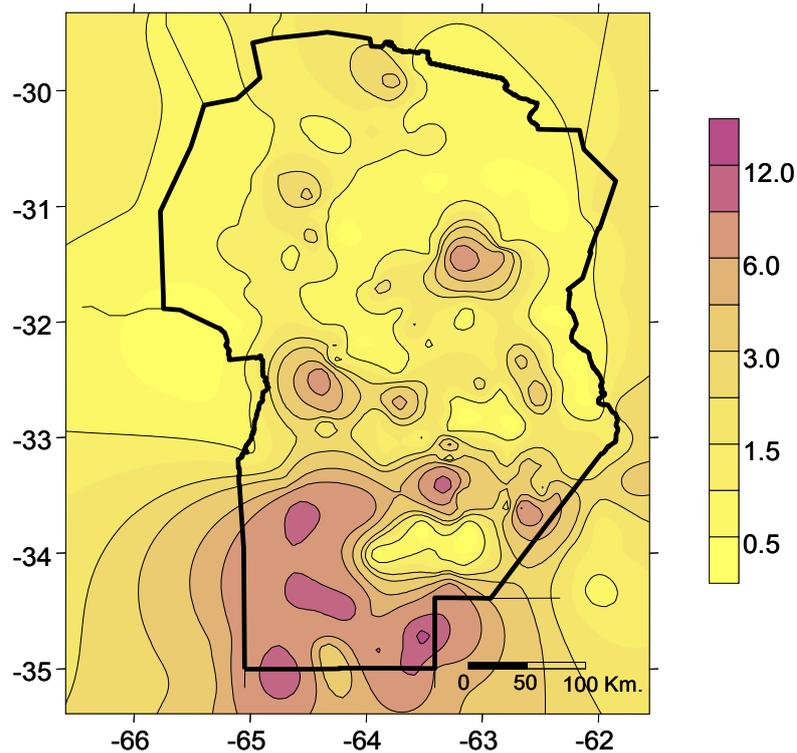


Figura 2.5. Distribución espacial de concentraciones máximas de flúor registradas en el agua subterránea utilizada como agua de bebida, en mg/L.

A pesar de la tendencia regional global observada en las concentraciones medias que se muestran en la Figura 2.6, las diferencias locales entre las concentraciones de As y F producen una variabilidad notable cuantificada por las barras de error. Estas barras de error representan \pm una desviación estándar ($\pm \sigma$) para las dos especies químicas consideradas (64% intervalo de confianza). Un promedio de 20 mediciones fueron consideradas para calcular la variación de las concentraciones con el fin de cuantificar la variabilidad en la tendencia observada.

La mayoría de los datos y las barras de error correspondientes que se presentan en la Figura 2.6 son concentraciones de arsénico y flúor superiores al máximo permitido de 0,01 mg/L y 1,5 mg/L, respectivamente. Se han definido cuatro sectores particulares en donde en el sector I existen concentraciones de F mayores a los permitidos mientras que los de As se encontrarían por debajo de las concentraciones máximas; en el sector II las concentraciones de ambos elementos exceden los valores recomendados; en el sector IV sólo los de As serían problemáticos; finalmente, en el sector III se registran concentraciones de As y F inferiores a los valores máximos recomendados por la OMS para el agua de bebida. La tendencia observada confirma la importancia de la contaminación del agua subterránea en la provincia de Córdoba.

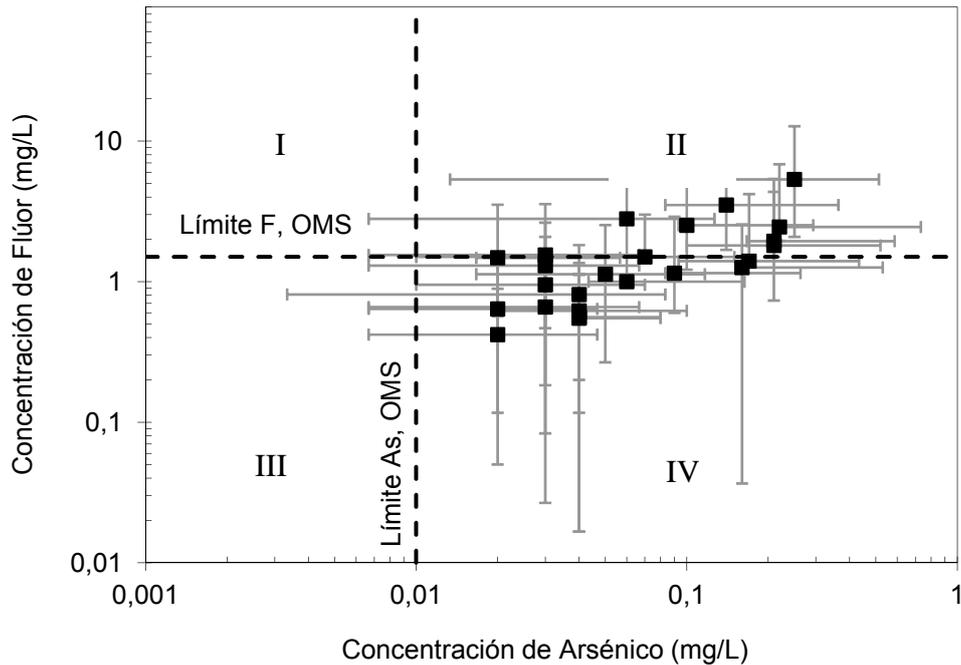
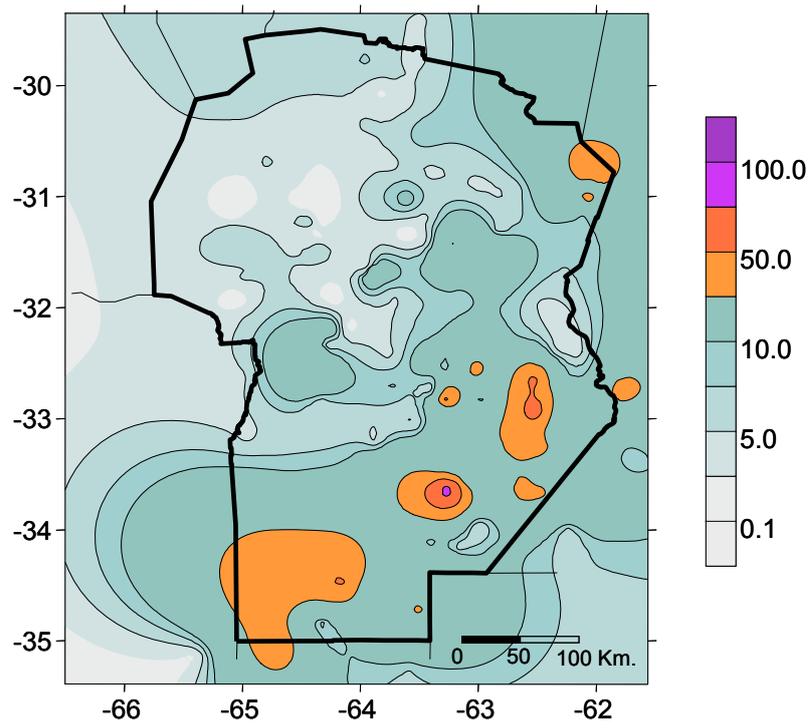


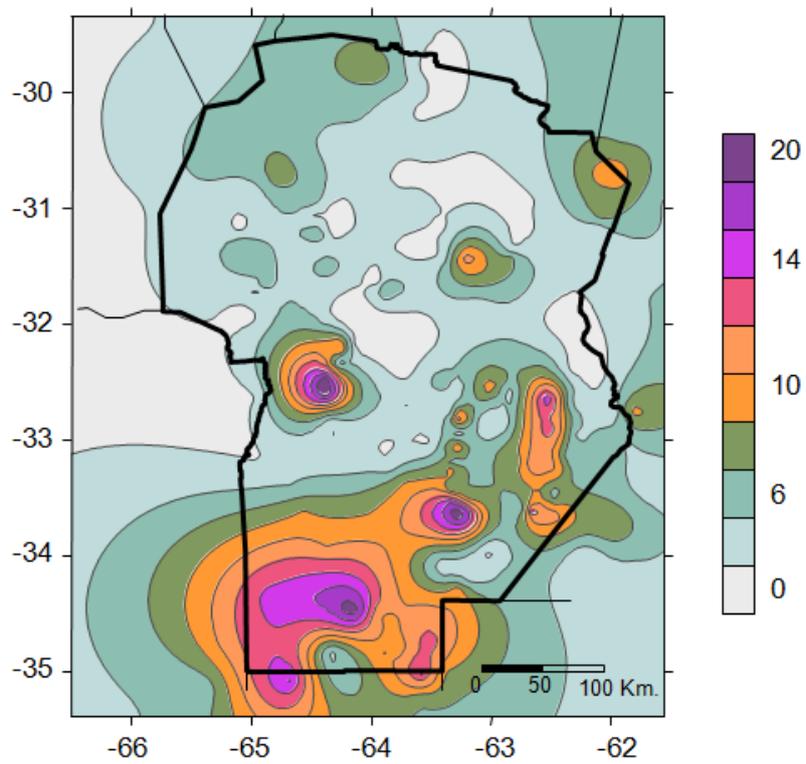
Figura 2.6. Relación entre concentraciones de flúor y arsénico observadas en el agua subterránea utilizada como agua de bebida de la provincia de Córdoba.

La Figura 2.7 muestra la variación espacial de los geoindicadores de calidad del agua subterránea definidos por las ecuaciones (2.1) y (2.2). Los mapas fueron desarrollados utilizando los valores medios de As_i y F_i de los pozos de monitoreo de cada sitio. Los factores de ponderación α , β , γ y δ se suponen igual a 1. Además, las siguientes concentraciones medias fueron definidas: $E [As] = 0,03$ y $E [F] = 1,01$ para la llanura riojana y salinas asociadas, $E [As] = 0,06$ y $E [F] = 0,51$ para los valles pampeanos y $E [As] = 0,16$ y $E [F] = 2,14$ para la llanura chaco-pampeana; por otro lado, las desviaciones estándar fueron: $\sigma [As] = 0,01$ y $\sigma [F] = 0,17$ para la llanura riojana y salinas asociadas, $\sigma [As] = 0,02$ y $\sigma [F] = 0,44$ para los valles pampeanos y $\sigma [As] = 0,05$ y $\sigma [F] = 0,71$ para la llanura chaco-pampeana.

La principal diferencia entre el geoindicador N_1 (ecuación 2.1) y N_2 (ecuación 2.2) es que el primero muestra el efecto combinado de tener concentraciones más altas que los valores máximos sugeridos por la OMS, mientras que N_2 permite identificar el efecto conjunto de la variabilidad de las concentraciones reportadas, respecto al valor natural que se espera para los acuíferos en las regiones hidrogeológicas previamente definidas.



(a)



(b)

Figura 2.7. (a) Geoindicador N1 (b) Geoindicador N2, [].

En términos de aplicaciones, N_1 ofrece información relacionada con el uso potencial del agua subterránea como fuente de agua potable, mientras que N_2 proporciona detalles relacionados con la variabilidad del acuífero útil para identificar las fuentes antropogénicas de contaminación.

El geoindicador N_1 muestra muy alta variabilidad espacial en una extensa área con valores extremadamente altos en la llanura Chaco-Pampeana (Figura 2.7). En la mayoría de los casos, cuando N_1 es superior a 1 significa que cualquiera de las concentraciones de As, F o ambos superan el valor sugerido por la OMS. Por otra parte, la variabilidad espacial de N_2 sugiere que el arsénico y/o concentraciones de flúor pueden tener altos valores locales en cada región hidrogeológica. Este patrón se asocia a la presencia de un sistema acuífero multicapa compleja donde existen procesos geoquímicos locales que favorecen la liberación o no de estos elementos o bien por fuentes antropogénicas de contaminación que no fueron identificadas. Cualquier valor encontrado por encima de N_2 indica mayor probabilidad de encontrar fuentes antropogénicas o bien la necesidad de estudios puntuales o de densificar los puntos de estudio para evaluar la calidad del agua de bebida.

La Figura 2.8 clasifica todos los departamentos de acuerdo con el porcentaje de pozos de monitoreo donde las concentraciones de As en sus aguas son inferiores a 0,01 mg/L. La zona donde la mayoría de los pozos extraen aguas con concentraciones superiores a lo permitido por la OMS coincide con la que se detectaron las concentraciones máximas (Figura 2.3). Los resultados sugieren que menos del 15% de los pozos de monitoreo podrían contener concentraciones de As menores a 0,01 mg/L en un 52% de la superficie. La zona más afectada coincide con la región hidrogeológica de la llanura Chaco-Pampeana. Por otro lado, más del 50% de los pozos pueden no estar afectados por la contaminación de arsénico en el oeste y noroeste de la provincia. Por último, más del 50% del área de estudio se ve afectada por la contaminación por arsénico en concentraciones superiores a 0,01 mg/L en más del 85% de los pozos de monitoreo.

En epidemiología, la tasa de mortalidad estandarizada, SMR, se define como la relación entre las muertes observadas y las muertes previstas. Las Figuras 2.9 a 2.12 presentan la relación entre la tasa de mortalidad estandarizada (SMR) para riñón, pulmón, hígado y cáncer de piel y la población rural en todos los departamentos, respectivamente. La SMR para hombres y mujeres y el intervalo de confianza del 95% indicado por las barras de error se obtuvieron a partir de datos recopilados por Hopenhayn-Rich et al. (1998). Las tendencias observadas indican que el cáncer de pulmón, riñón, piel e hígado demuestra cierta correlación positiva con la fracción de la

población rural. Existe una variabilidad y dispersión muy importante, asociadas a las múltiples causas que pueden producir cáncer.

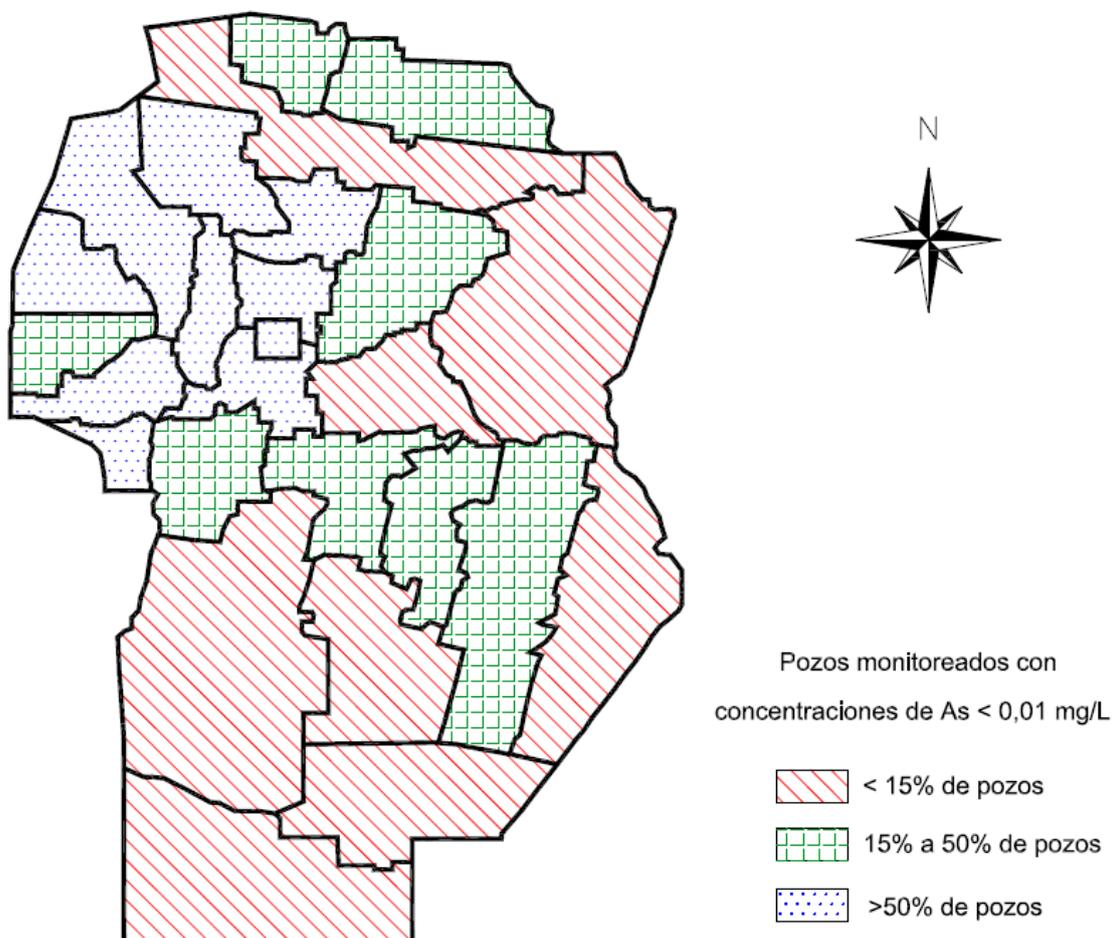


Figura 2.8. Porcentaje de pozos de monitoreo donde las concentraciones de As en sus aguas son menores de 0,01 mg/L.

Las Figuras 2.13 a 2.16 presentan las relaciones entre concentraciones medias de arsénico por departamento y los SMR para riñón, pulmón, hígado y piel, respectivamente. En todos los casos se observa una muy alta dispersión en los resultados y una leve correlación positiva entre las concentraciones medias de As y los SMR. Esta dispersión se debe a que la mortalidad del cáncer no sólo incluye la concentración de As consumida sino también otros factores de exposición, alimentación, factores genéticos, entre otros.

Hopenhayn-Rich et al. (1998) realizaron un análisis exhaustivo de los grupos de exposición y confirmaron que existe una buena correlación entre el riesgo de cáncer de pulmón y riñón y la evidencia de la ingestión de arsénico, aunque no se determinó una asociación clara de la mortalidad por cáncer de hígado y piel. La diferencia en las

tendencias se debe a que Hopenhayn-Rich et al. (1998) no consideraron qué fracción de la población se encuentra con mayor probabilidad de exposición debido a la inexistencia de obras de infraestructura civil relacionadas a la potabilización y distribución de agua. Por lo tanto, las tendencias obtenidas en esta tesis emergen cuando los datos se relacionan con la población rural que utiliza agua de pozo como fuente de agua potable. Por lo tanto, la mortalidad relacionada con cáncer de pulmón, riñón, piel e hígado en la provincia de Córdoba se asocia a la ingestión de agua con arsénico, a pesar de que otros factores de riesgo como el tabaquismo, la contaminación y exposición a los rayos ultravioleta pueden ser relevantes. Además, los efectos sinérgicos y las enfermedades multisistémicas también podrían ser responsables de las correlaciones positivas observadas en las Figuras 2.13 a 2.16.

2.5. Conclusiones

La generación de mapas de distribución espacial de arsénico en aguas subterráneas utilizadas como agua de bebida de la provincia de Córdoba permite identificar que la mayor zona afectada corresponde a la llanura Chaco-Pampeana. En esta región alrededor del 90% de la superficie tiene concentraciones máximas superiores al límite permisible por la OMS.

Las concentraciones mínimas de As encontradas en la provincia también muestran una alta variabilidad espacial, la cual se atribuye a la complejidad de los sistemas de acuífero multicapa de la provincia de Córdoba.

Análisis estadísticos de las concentraciones de As detectadas en pozos de monitoreo indican que en más del 85% de los pozos en un 50% del territorio provincial tendrían concentraciones de As superiores a 0,01 mg/L.

Los estudios regionales muestran que las zonas hidrogeológicas afectadas sustancialmente por altas concentraciones de As en las aguas subterráneas también contienen altas concentraciones de F. Estos resultados evidencian una correlación entre ambos elementos químicos, la cual se encuentra determinada y controlada por la naturaleza de los sedimentos y las condiciones hidrogeológicas de la provincia.

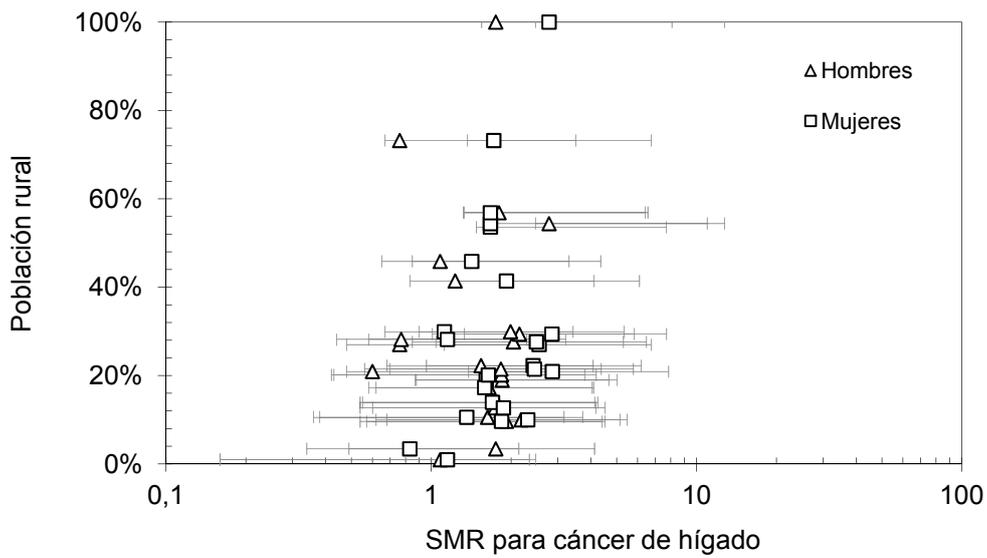


Figura 2.9. Relación entre población rural y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) para hígado en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

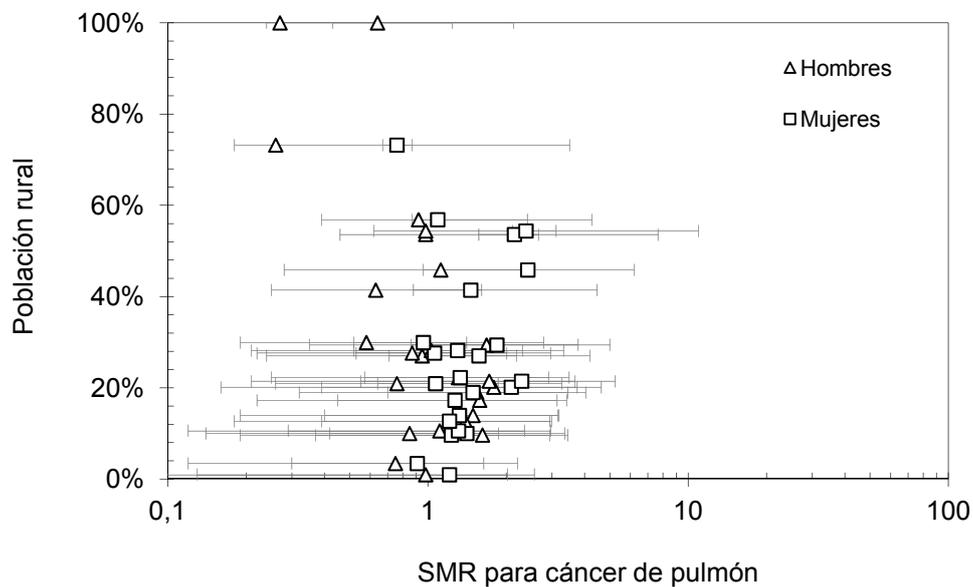


Figura 2.10. Relación entre población rural y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) para pulmón en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

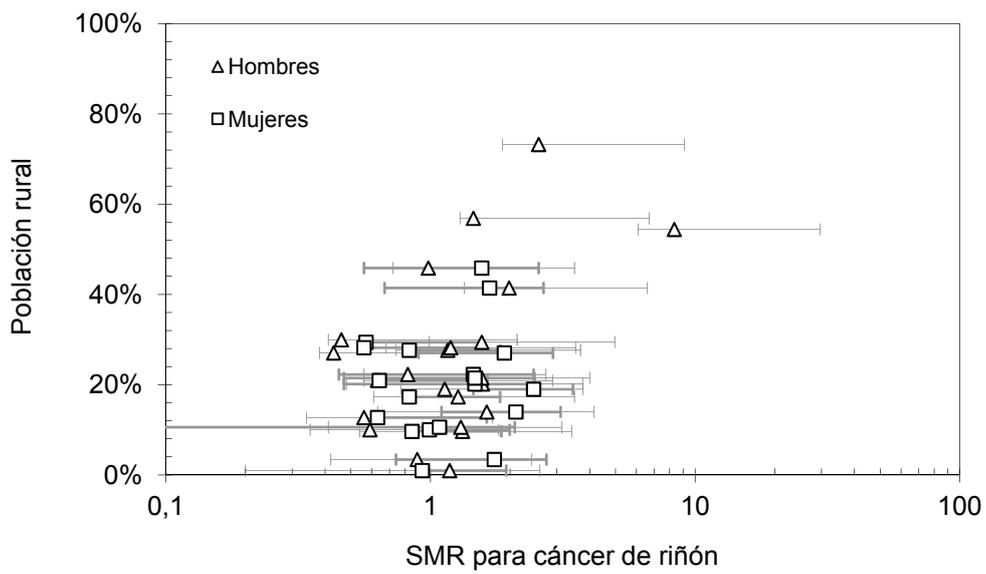


Figura 2.11. Relación entre población rural y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) para riñón en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

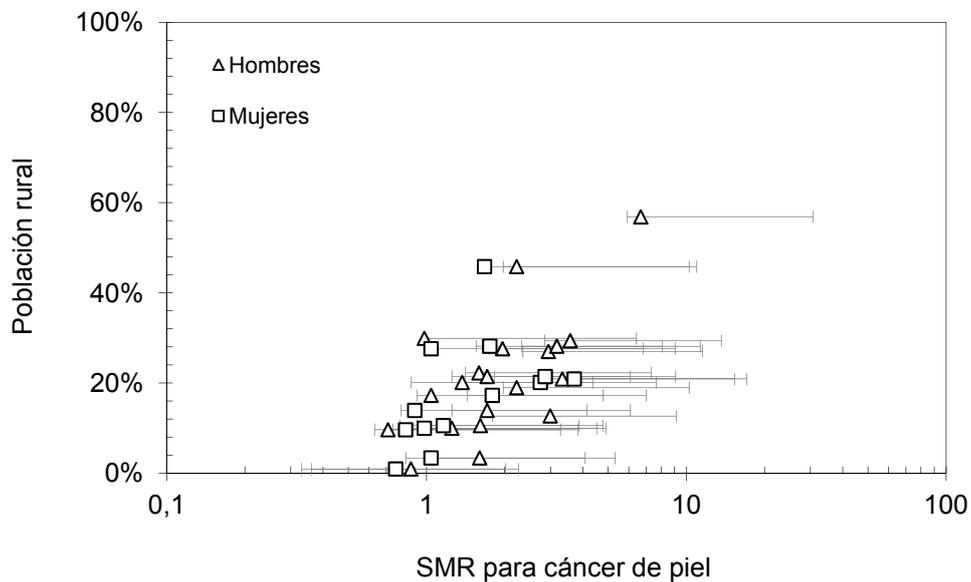


Figura 2.12. Relación entre población rural y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) para piel en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

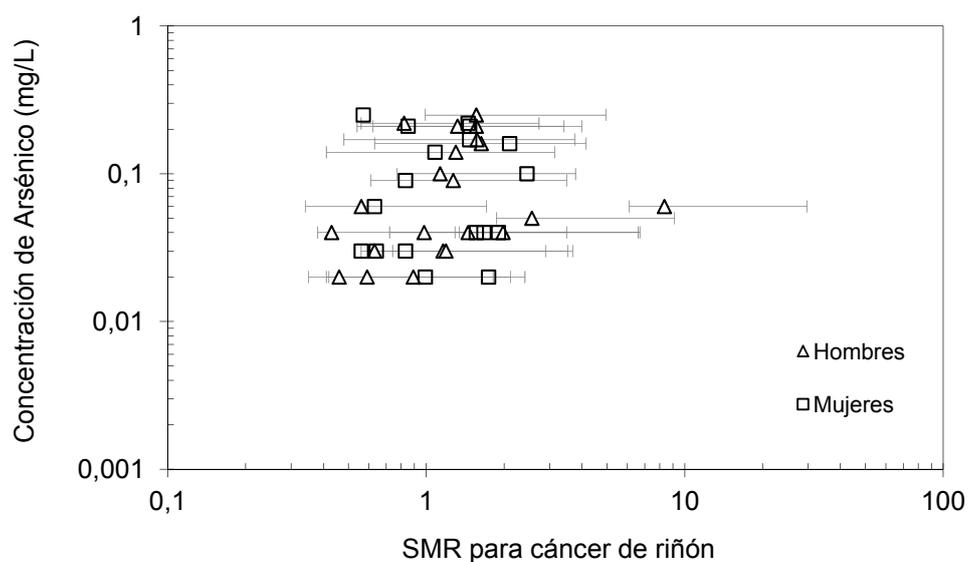


Figura 2.13. Relación entre concentraciones medias de arsénico y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) por departamento para riñón en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

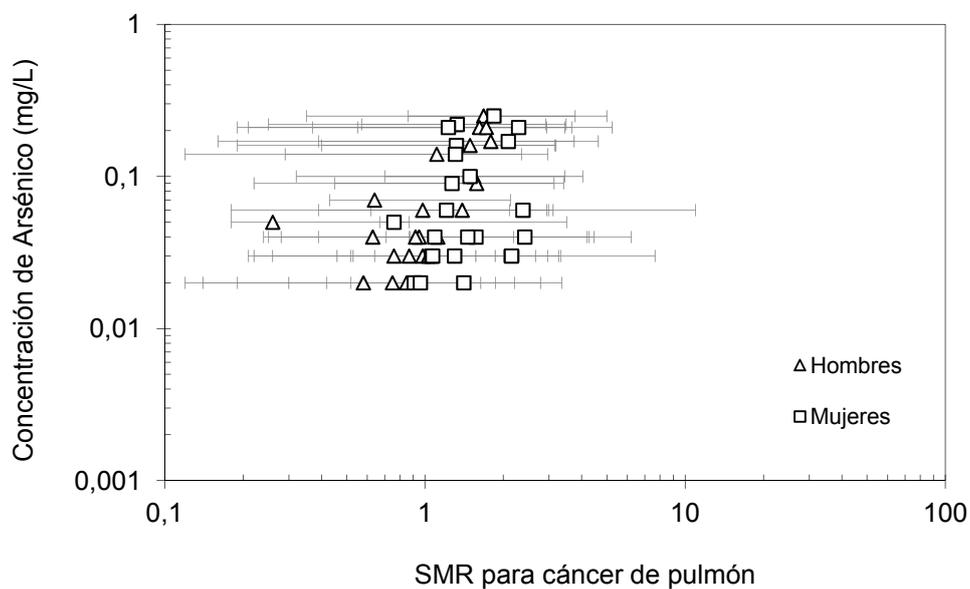


Figura 2.14. Relación entre concentraciones medias de arsénico y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) por departamento para pulmón en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

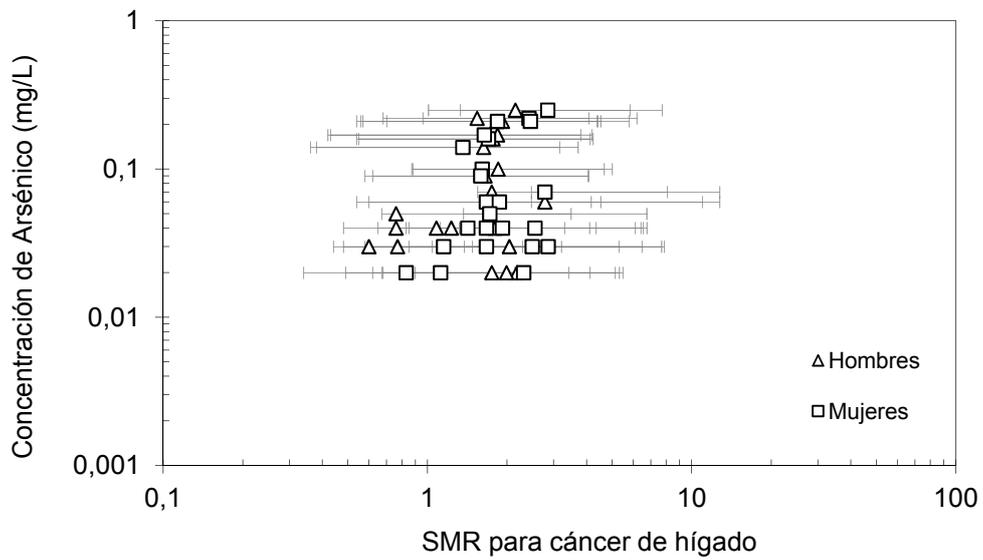


Figura 2.15. Relación entre concentraciones medias de arsénico y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) por departamento para hígado en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

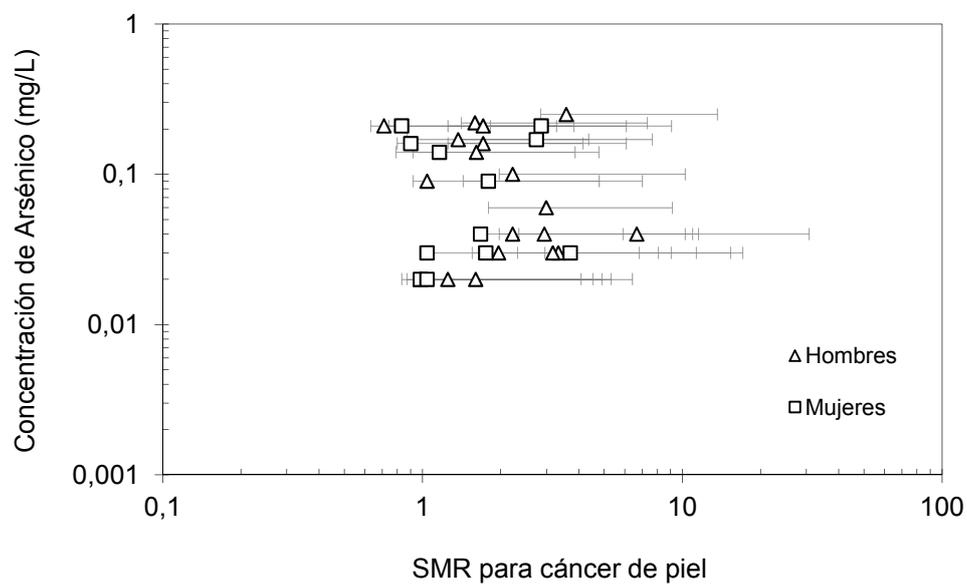


Figura 2.16. Relación entre concentraciones medias de arsénico y tasa de mortalidad estandarizada (SMR) por departamento para piel en la provincia de Córdoba (SMRs de Hopenhayn-Rich et al., 1998).

Los geoindicadores definidos a partir de concentraciones conocidas de arsénico y flúor en las aguas subterráneas permiten formular políticas de acción al proporcionar información acerca del estado de los recursos hídricos subterráneos utilizados para agua de consumo. Los indicadores definidos posibilitan identificar el uso potencial del agua subterránea como fuente de agua potable, y proporcionan datos relacionados con la variabilidad del acuífero útil para identificar las fuentes antropogénicas de contaminación.

El análisis de los datos del SMR asociado a las concentraciones de arsénico presentes en las napas subterráneas utilizadas como agua para bebida evidencia una correspondencia clara con las poblaciones rurales o dispersas.

Capítulo 3

Reducción de la incertidumbre en la detección de arsénico por métodos colorimétricos

3.1. Introducción

Las aguas subterráneas superficiales y profundas en un área muy extendida en el centro y este de Argentina contienen arsénico en concentraciones superiores a las recomendadas por la normativa internacional (e.g., la Organización Mundial de la Salud) (Francisca y Carro Pérez, 2009; Concha et al., 2010; Rosso et al., 2011; Espósito et al., 2011). Casos similares se encuentran en Vietnam, Bangladesh, Nepal, India y Bengala Occidental, pero en estos casos la cantidad potencial de la población afectada adquiere una mayor importancia (Chowdhury et al., 2000; Berg et al., 2001). En estos países, millones de personas utilizan el agua subterránea para beber, incluso, en muchos casos, la concentración de As puede ser inaceptable y produce riesgos para la salud como cáncer y alteraciones de la piel (Abernathy et al., 1999; Smith et al., 2002; Yoshida et al., 2004; Aballay et al., 2012).

Entre las diferentes metodologías existentes para la detección de arsénico en agua, se pueden mencionar: métodos colorimétricos, gravimétricos, por fluorescencia de rayos x, absorción atómica, espectrometría, entre otras. Cada una de estas técnicas presenta ventajas y desventajas en precisión, costos y sensibilidad en la medición. Particularmente, los denominados *test kit* As se basan en la metodología colorimétrica y son semi-cuantitativos y se utilizan principalmente como técnica de medición *in situ* (Melamed, 2005). La principal desventaja es la relativa sensibilidad en la medición, ya que la técnica de determinación, una vez detectado el arsénico, se basa en la observación visual y la comparación de los colores que limitan la precisión y la repetitividad de los resultados teniendo en cuenta que la sensibilidad varía de un operador a otro (Safarzadeh-Amiri et al., 2011). Esto explica por qué diferentes autores han obtenido bajas correlaciones entre resultados obtenidos por medio de test kits y los obtenidos mediante técnicas analíticas cuantitativas (Rahman et al., 2002). Por otro lado, también hay muchos trabajos que reportan resultados confiables utilizando estos test colorimétricos (Cherukuri y Anjaneyul, 2005; van Geen et al., 2005; Steinmaus et al., 2006). Además, los test kits tienen la ventaja de ser capaces de proporcionar

resultados rápidos y de bajo costo, fáciles de utilizar y, al mismo tiempo, necesitan una pequeña cantidad de agua para evitar problemas relacionados con la preservación de las muestras y el transporte desde el campo hasta el laboratorio.

La mayoría de los métodos colorimétricos para determinar concentraciones de arsénico se basan en el conocido método de Gutzeit. Varios autores han trabajado en la mejora de este método para evitar interferencias, reducir el límite de detección y disminuir el tiempo de reacción (Dhar et al., 2004). van Geen et al. (2005) demostraron que los test kits proporcionan valores confiables para aplicaciones de campo y sugirieron que se aumente el tiempo de reacción con el fin de aumentar la precisión de la medición. Los test kits permiten la detección de concentraciones de arsénico en la actualidad casi desde ~ 1 ppb y, en condiciones favorables, también pueden medir la especiación de arsénico (Melamed, 2005; Sankararamakrishnan et al., 2008). Recientemente, Safarzadeh-Amiri et al. (2011) indicaron que los métodos colorimétricos pueden dar resultados tan precisos y fiables como los de los laboratorios de análisis cuando las reacciones se evalúan automáticamente a través de un detector de color.

El propósito de este capítulo es desarrollar un método de análisis para determinar fiablemente concentraciones de arsénico, ya sea en campo o en laboratorio, mediante el uso de métodos colorimétricos de bajo costo. Las mediciones de arsénico se realizaron por medio de test kits comerciales, pero con un análisis alternativo del color de las tiras reactivas luego de la detección del arsénico con el fin de aumentar la fiabilidad y la reproducibilidad de las mediciones.

El método de análisis desarrollado incorpora una técnica de análisis digital para eliminar la dependencia del operador en los resultados, dado que las concentraciones se determinan cuantitativamente sobre niveles digitales calculados a partir de fotografías de la reacción colorimétrica que se desprende durante la medición. Esta técnica permite aumentar la sensibilidad de la detección en bajas concentraciones, que es de fundamental importancia para la detección de As, dado el actual límite permisible para el agua potable. Los resultados obtenidos muestran muy buenas correlaciones entre las concentraciones determinadas por medio de técnicas de análisis de laboratorio y el método propuesto en esta investigación.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Soluciones

Se testearon aguas naturales y sintéticas para verificar la exactitud del método propuesto para determinar As tanto en laboratorio como en campo. Las soluciones sintéticas se utilizan para el desarrollo, ensayo y calibración del método de detección propuesto en esta investigación, mientras que las aguas naturales se utilizan para verificar que las concentraciones determinadas sean fiables también en presencia de otros iones en la solución de prueba.

Las soluciones contienen diferentes concentraciones de arsenito ($[AsO_3]^{-3}$) y fueron preparadas a partir de la disolución de trióxido de arsénico (As_2O_3) en un medio alcalino obtenido con hidróxido de sodio (NaOH) y agua deionizada. Las concentraciones de arsénico varían de 0 a 3 mg/L, que incluyen las concentraciones registradas en la mayoría de los acuíferos en el centro de Argentina (Capítulo 2). Las aguas naturales se tomaron de dos pozos de monitoreo en la provincia de Córdoba y de dos pozos en la provincia de Chaco en el centro y noreste de Argentina.

3.2.2. Método de detección colorimétrica de As

Se utilizan test kits de arsénico Macherey-Nagel QUANTOFIX Arsen 10® y Arsen 50®. Estos test kits diferencian en distintos colores las concentraciones de arsénico total detectado de la siguiente manera: 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1 y 0,5 mg/L el Arsen10® y 0, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,7 y 3 mg/L el Arsen 50®. La presencia de determinados iones pueden interferir en las determinaciones de arsénico sólo para concentraciones muy altas (por ejemplo, más de 1000 mg/L de Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , etc – según datos proporcionados por el fabricante).

El procedimiento para la determinación de las concentraciones de As con estos test kits fue el siguiente: se introduce un volumen de 20 ml o 5 ml de líquido en el recipiente de reacción para el Arsen 10® y Arsen 50®, respectivamente. Se añade al líquido zinc en polvo, se agita la solución durante 2 segundos, y se agrega ácido clorhídrico en polvo. La tira reactiva con su campo embebido en bromuro de mercurio (II) se coloca en el recipiente de reacción, con la precaución de cuidar que se mantenga seco (por encima del nivel del agua) con cuidado de que el operador no toque el campo reactivo y utilizando guantes de latex. A partir de este momento, el vapor del gas arsina es liberado de la reacción entre el As, el zinc y el ácido clorhídrico

y reacciona con la tira de papel, durante los 30 y 20 minutos para el Arsen 10 ® y Arsen 50 ®, respectivamente. La tira del test es retirada del recipiente de reacción y se sumerge en agua destilada durante 2 segundos.

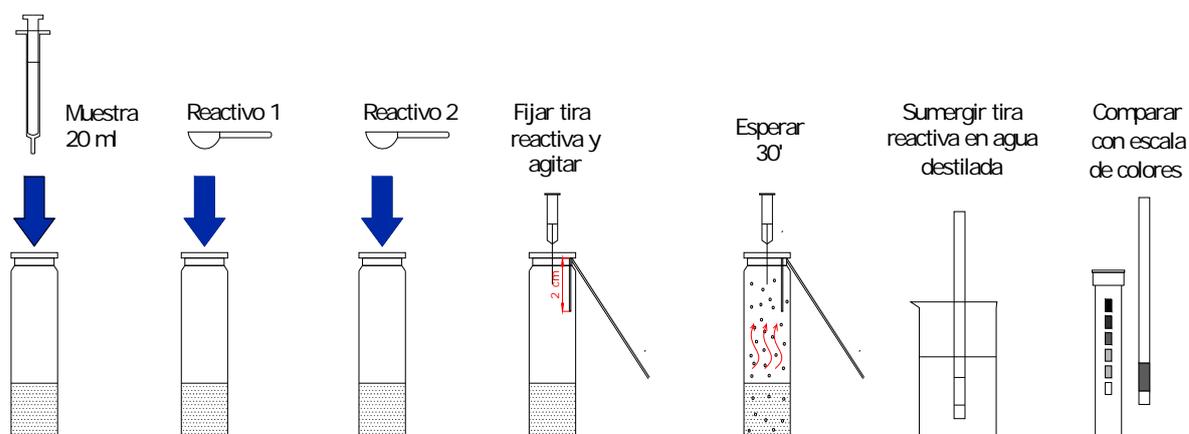
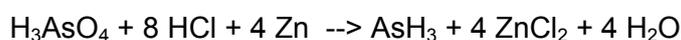


Figura 3.1. Pasos para la detección de arsénico mediante el test kit comercial.

El test kit comercial se basa en el método de Gutzeit, el zinc reduce el H^+ del ácido a H_2 , e inmediatamente el H_2 reduce el As (V) a As (-3), según la reacción general (Cherukuri y Anjaneyulu, 2005):



Finalmente, el gas arsina reacciona con el bromuro de mercurio formando distintos arseniuros de bromo y mercurio. Dependiendo de la concentración de arsénico presente en la muestra, los productos formados podrán ser $H(HgBr)_2As$, $(HgBr)_3As$ y/o Hg_3As , siendo el primero amarillento, el segundo pardo y el tercero negro.

El color que se produce en el campo de prueba después de la reacción se relaciona con las concentraciones de As. El laboratorio que comercializa el test kit propone una comparación entre el color del campo de prueba y una escala de colores de referencia cualitativa. Sin embargo, en este capítulo se propone un análisis mejorado ya que, si no, la comparación de colores es de alguna manera subjetiva y depende del operador.

La tira reactiva se coloca en una base predeterminada y se toman 10 fotografías digitales durante el primer minuto después de la inmersión en agua destilada. La distancia entre la cámara y la tira de papel reactiva, las condiciones de luz y ajustes de la cámara se mantienen constantes para todas las pruebas (Figura 3.2). La imagen adquirida de cada campo de tira reactiva es de 9 cm^2 y 125.316 píxeles.

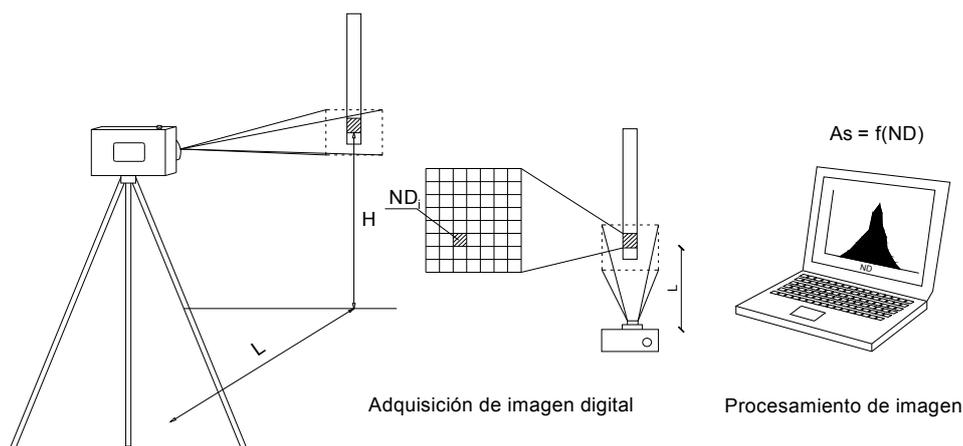


Figura 3.2. Instalación para la adquisición de las imágenes y análisis de los colores de los campos de los test kits para la determinación de las concentraciones.

Las imágenes color, rojo (R), verde (V) y azul (A), se transforman en imágenes 8-bits en escala de grises de la siguiente manera:

$$ND = 0,299 R + 0,587 V + 0,114 A \quad 3.1$$

Donde ND se conoce como nivel digital o nivel de gris y para imágenes de 8-bits va de 0 (negro) a 255 (blanco).

Los histogramas de ND se obtuvieron para cada imagen con la ayuda del software libre ImageJ desarrollado por Rasband (1997). Los niveles digitales obtenidos de cada imagen se analizaron estadísticamente para mejorar la fiabilidad del método propuesto. Este procedimiento permite asociar los ND obtenidos con la concentración medida de cada solución de prueba.

Las concentraciones de las muestras seleccionadas determinadas a partir del método colorimétrico se compararon con las concentraciones obtenidas mediante el uso de espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. Se prepararon múltiples soluciones con concentraciones conocidas y se verificaron muestras selectas aleatorias de aguas naturales para su determinación en horno de grafito. Todas las mediciones son en solución acuosa. No se realizaron muestreos sistemáticos ni con matrices de muestreo específicas sino que se tomaron muestras aleatorias y se ensayaron por ambas vías.

3.3. Resultados y discusiones

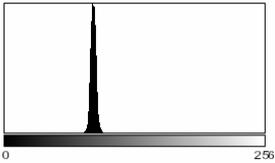
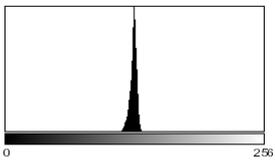
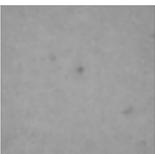
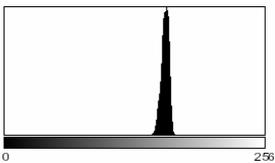
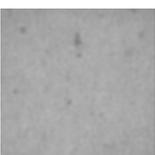
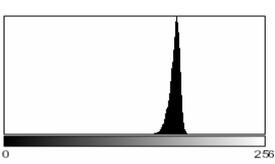
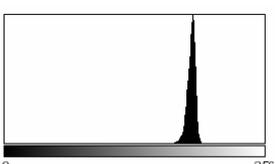
3.3.1. Análisis colorimétrico de la reacción

Se obtuvieron diferentes histogramas de los ND de las imágenes obtenidas para cada tira de papel después de reaccionar con diferentes concentraciones (Tabla 3.1). Los resultados muestran que, cuanto mayor sea la concentración de As, menor será la media del ND mientras que el coeficiente de variación (COV) de niveles de gris se mantuvo casi constante.

La Tabla 3.1 muestra los colores obtenidos y las imágenes de 8-bits en escala de grises después de las pruebas con soluciones de As con concentraciones conocidas, así como las propiedades estadísticas de cada imagen. Estas mediciones se realizaron con concentraciones de As conocidas utilizando como valores de referencia los rangos de concentraciones que provee el test kit Arsen 10 ®. Un análisis similar se realizó para el Arsen 50 ®. El eje X del histograma representa los valores del ND y el eje Y, el número de píxeles de cada imagen procesada. Los histogramas correspondientes a los niveles de grises muestran claramente que las distribuciones de Gauss mantienen aproximadamente la forma pero se desplazan hacia la derecha a medida que disminuye la concentración de As resultando en un aumento del ND medio.

Todas las imágenes y los histogramas fueron procesados por igual a fin de evitar la dispersión en los datos relacionados con las condiciones de prueba. En este sentido, los histogramas fueron corregidos por estiramiento, que implica la asignación del ND= 0 a un objetivo de un color negro conocido y un ND = 255 a un objetivo de color blanco conocido, que fueron incluidos en todas las imágenes. El promedio del ND se calcula a partir de los histogramas corregidos para cada imagen y luego se relaciona con la concentración de As de la solución de prueba. Este procesamiento es de gran utilidad para la estandarización de las imágenes y minimizar errores atribuibles al proceso de medición y al operador.

Tabla 3.1. Imágenes RGB y 8-bits, histogramas, y propiedades estadísticas de los niveles digitales de las diferentes concentraciones de arsénico analizadas digitalmente.

As mg/L	RGB	8- bits	Histograma	Niveles digitales				
				Min	Max	Med	Desv	COV
0,5				92	109	103	4	4,3%
0,1				221	232	227	4	1,8%
0,05				238	245	242	3	0,9%
0,025				240	251	245	4	1,2%
0,01				242	252	248	4	1,5%

3.3.2. Curva de calibración y análisis de incertidumbre

Se realizaron 13 pruebas en soluciones con concentraciones de As conocidas. Un total de 10 fotografías fueron tomadas y analizadas para cada prueba. Esto permitió la obtención de las curvas de calibración que significa relacionar las concentraciones de As a los ND cuando se utiliza el test kit Arsen 10 ® (ecuación 3.2) y test kit Arsen 50 ® (ecuación 3.3) (Figura 3.3).

$$|\text{As}| = - 0,0033 \text{ ND} + 0,8421 \quad 3.2$$

$$|\text{As}| = 9\text{E}^{-05} \text{ND}^2 - 0,0481 \text{ ND} + 6,4734 \quad 3.3$$

El coeficiente de determinación R^2 de las ecuaciones (3.2) y (3.3) resulta 0,998 y 0,985, respectivamente. El arsénico no puede ser determinado fuera del rango de concentración que se muestra en la Figura 3.3. Las barras de error que se muestran en la Figura 3.3. representan un intervalo de confianza del 95%.

Las ecuaciones (3.2) y (3.3) permiten determinar concentraciones de As intermedias a los valores discretos establecidos por los test kits comerciales. Luego, la precisión de las mediciones se incrementó debido a que con esta metodología se prescinde del juicio del operador para determinar la concentración en base a la carta de colores propuesta.

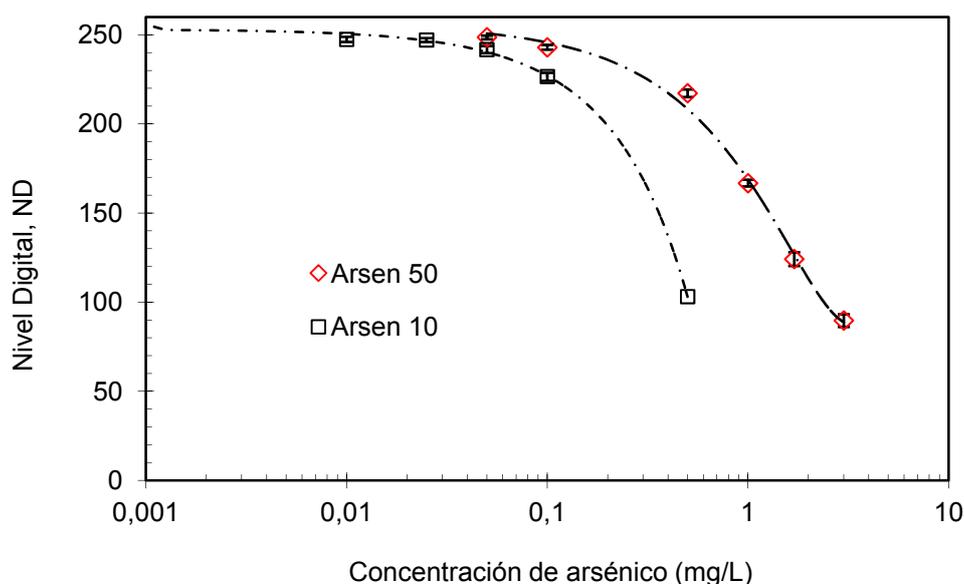


Figura 3.3. Relación entre las concentraciones de arsénico y los niveles digitales obtenidos del análisis de sensibilidad de las imágenes de las bandas reactivas.

La luz, la disposición de las tiras reactivas y los ajustes de la cámara se prefijaron para garantizar la repetitividad del método. Luego, se implementó este procedimiento en investigaciones posteriores, con otras muestras y diferentes cámaras digitales. Se generaron nuevas curvas y se obtuvieron ecuaciones similares a las (3.2) y (3.3). Los resultados obtenidos muestran que se modifican las constantes de ajuste pero los coeficientes de determinación resultaron tan altos como los reportados en esta investigación.

El análisis de incertidumbre se realizó por medio de la técnica de bootstrap (Efron, 1979). Este método permite estimar los errores y las distribuciones probabilísticas de las concentraciones de As por creación en forma aleatoria de una serie de "n" valores independientes de concentraciones de As de un conjunto de datos original con "n" mediciones de As. La distribución probabilística y los parámetros estadísticos fueron calculados después de generado cada nuevo conjunto de datos.

El análisis de incertidumbre se realizó mediante el código desarrollado por García et al. (2006). Un total de 1.000 nuevos valores se generaron para cada concentración analizada, lo que contribuye a aumentar la exactitud del método y reducir el tiempo necesario para el desarrollo de correlaciones confiables.

La precisión de las mediciones está directamente relacionada con la desviación estándar del ND que varía desde 2,2 hasta 4,4, cuando las concentraciones medidas con el Arsen 10 ® fueron de 0 mg/L a 0,5 mg/L. En el caso de las mediciones realizadas con el Arsen 50 ®, la desviación estándar del ND resultó entre 2,2 y 7,5 cuando las concentraciones oscilaron entre 0 mg/L de 3 mg/L (Figura 3.4). Sin embargo, el COV se mantuvo casi constante e inferior al 4,3%, incluso la desviación estándar del ND aumentó ligeramente con la concentración medida.

La desviación estándar y el COV del ND se reducen cuando el número de experimentos aumenta. Disminuciones significativas en las desviaciones estándar se observan al analizar simultáneamente datos de experimentos (pruebas) y datos numéricos generados por medio del análisis de bootstrap (Figura 3.4). La máxima desviación estándar de ND se reduce a 1,3 y 2,2 para el Arsen 10® y Arsen 50®, respectivamente. Sin embargo, los valores esperados o valores medios han sufrido cambios insignificantes dentro del rango testeado de concentraciones de As con el análisis de bootstrap.

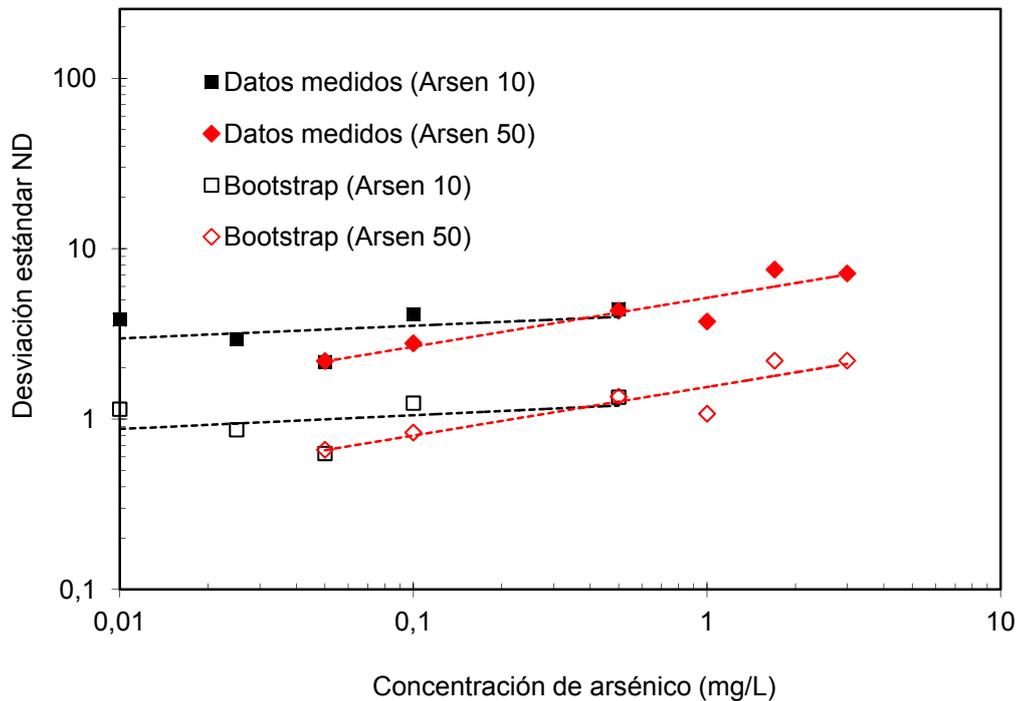


Figura 3.4. Influencia de la concentración de As en las desviaciones estándar del ND con y sin análisis de bootstrap.

El límite de detección confiable está cerca de 65 $\mu\text{g/L}$ y su desviación estándar varía con el nivel de arsénico medido. Los errores esperados en las mediciones están relacionados con las desviaciones estándar mostradas en la Figura 3.4. Los errores absolutos determinados para todo el rango de concentraciones estudiado resultaron aproximadamente constantes e independientes del nivel de concentración. Por lo tanto, los errores relativos se reducen significativamente a medida que la concentración de As es más elevada (Figura 3.5). Las menores concentraciones que pueden detectarse con una precisión aceptable resultan por lo tanto de $(1,0 \pm 0,6) \times 10^1 \mu\text{g/L}$, con una confianza del 95%.

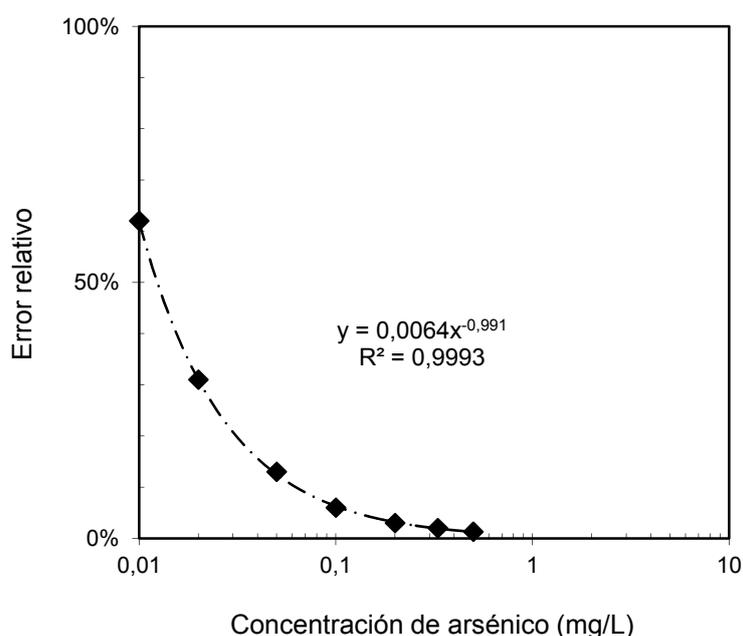


Figura 3.5. Influencia de la concentración de As en el error relativo para un intervalo de confianza del 95%.

Las concentraciones de As determinadas con el método desarrollado en este capítulo presentan una buena correlación con los valores conocidos o bien con mediciones analíticas realizadas con espectrofotometría de absorción atómica en horno de grafito (Figura 3.6). Los resultados obtenidos proporcionan un coeficiente de correlación superior a 0,99 para los valores medidos. En la Figura 3.6 se muestra cuánto se alejan las mediciones de los valores reales, por lo que esta gráfica permite observar en forma directa la exactitud del método propuesto. Por lo tanto, la técnica propuesta claramente ayuda a mejorar la exactitud de las mediciones basadas en métodos colorimétricos reduciendo de manera significativa la relevancia de potenciales errores asociados a cualquiera de las condiciones del medio o al juicio del operador. Consecuentemente, el método propuesto proporciona información cuantitativa sobre la concentración de As en el agua ensayada con una confiabilidad y repetitividad satisfactoria.

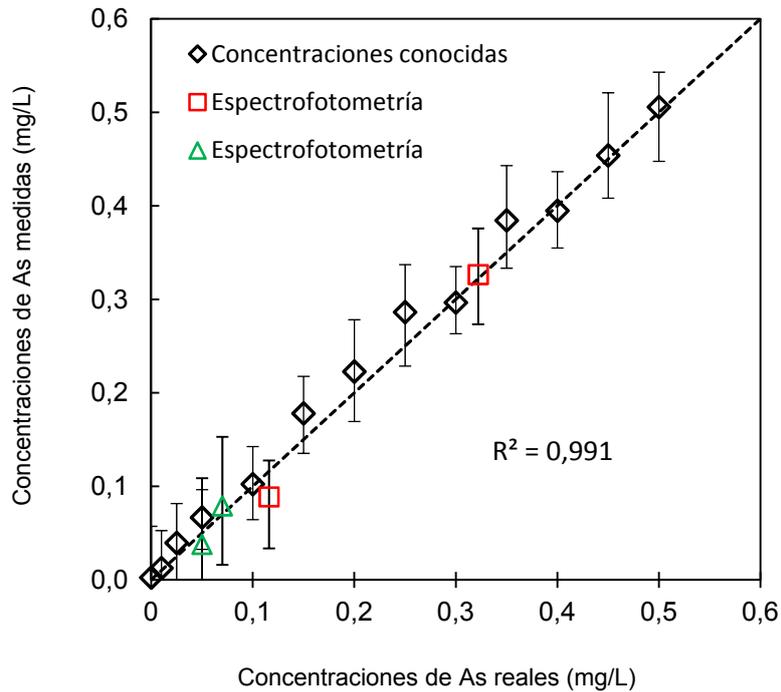


Figura 3.6. Comparación de las concentraciones de arsénico determinadas a partir del análisis propuesto en este trabajo con concentraciones conocidas y determinadas por análisis de laboratorio por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito, la línea representa una proporción de 1:1.

3.4. Conclusiones

Los resultados de este capítulo sugieren que los test kit Arsen 10 ® y Arsen 50 ® se puede utilizar para detectar la presencia de arsénico en el agua subterránea y agua potable. Estos test kits se pueden utilizar para la medición de forma rápida, fácil y a bajo costo de las concentraciones de arsénico.

La detección de arsénico mediante el uso de test kits se basa en un método colorimétrico y observaciones visuales. Luego, los resultados obtenidos tienen una precisión y repetitividad de baja frecuencia, dado que la sensibilidad varía de un operador a otro. Para evitar este problema, se propone en esta investigación un nuevo análisis independiente del operador, que consiste en la digitalización de la reacción que surge durante la prueba. A partir de ello, se realiza un análisis de la imagen digital obtenida.

Los resultados indican que la precisión aumenta significativamente cuando la determinación se realiza por medio del análisis digital de imágenes. El Arsen 10 ® y Arsen 50 ® fueron capaces de detectar una concentración de arsénico tan baja como 0,006 mg/L, y para $1,0 \times 10^{-1}$ µg/L, el valor de referencia para el arsénico establecido por la Organización Mundial de la Salud, el error relativo resulta $0,6 \times 10^{-1}$ µg/L con una confianza del 95%. Además, la evaluación de los errores relativos a esperar de concentraciones de arsénico diferentes muestra que la precisión de las determinaciones se incrementa con el nivel de arsénico.

Las concentraciones de arsénico determinadas utilizando el método desarrollado en este trabajo se correlacionan perfectamente con los determinados por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. Por lo tanto, la técnica propuesta mejora la precisión de los métodos colorimétricos, proporciona mediciones de arsénico confiables y repetibles, y reduce significativamente los errores potenciales asociados a las condiciones del medio y el juicio del operador.

La ventaja de mejorar el método con esta propuesta también implica que se pierde versatilidad para uso en campo, respecto del kit comercial, y se incrementa el tiempo necesario para la determinación, debido a la necesidad del procesamiento y del análisis de los datos.

Capítulo 4

Remediación de aguas arsenicales mediante ensayos batch y columnas de suelo

4.1. Introducción

Frente a la problemática que genera la presencia del arsénico en los acuíferos, diferentes técnicas de remediación se han desarrollado en las últimas décadas para la remoción del arsénico en el agua. Aspectos relevantes de las alternativas disponibles para la remoción de arsénico que incluyen la oxidación química, precipitación, coagulación, ósmosis inversa, adsorción, degradación biológica y electrocinética han sido presentados por Litter et al. (2010). Sin embargo, la adsorción fue la preferida en muchos casos debido a su bajo costo y la abundancia de materiales reactivos que pueden ser utilizados para la retención del arsénico (Mohan y Pittman, 2007).

La adsorción de As en distintos materiales tales como residuos, nanopartículas de hierro cero valente y productos naturales atrajo la atención de varios investigadores en estos últimos años (Kanel et al., 2005; Makris et al., 2006; Kanel et al., 2006; Chen et al., 2007; Jovanović y Rajaković, 2010). Investigaciones anteriores en donde se ha utilizado carbón activado, bauxita, hematita, goetita, gibsita, zeolitas y arcillas mostraron que el arsénico puede ser removido del agua en forma satisfactoria (Litter et al., 2010). Además, durante los últimos años hubo intentos de utilizar diferentes suelos residuales con el mismo propósito (Claesson y Fagerberg, 2003; Maji et al., 2008; Carro Pérez, 2009; Gibbons y Gagnon, 2010) dado el bajo costo de los tratamientos basados en el uso de materiales naturales geológicos para la remoción de As. Sin embargo, prácticamente en todos los casos los resultados se basaron en ensayos batch.

El propósito de este capítulo es evaluar el potencial de dos arcillas residuales para la remediación de arsénico en agua. El interés principal es determinar el efecto de los mecanismos de adsorción y condiciones de flujo en la retención de iones de arsénico disueltos en el líquido usado como fluido permeante en columnas de suelo reactivo.

4.2. Transporte de masa en medios porosos

El desplazamiento de los iones disueltos en el interior del medio poroso está controlado por la difusión química, advección y dispersión mecánica. La relación entre estos fenómenos depende principalmente de las propiedades del suelo y muchas veces se evalúa mediante el análisis del número de Peclet (Fetter, 1993). Suponiendo un medio homogéneo e isótropo, saturado con un fluido que sigue la ley de Darcy y considerando un flujo unidireccional, el transporte de masa total por unidad de área y tiempo F [kg/(m².s)] y la conservación de la masa, resultan:

$$F = n_e v_e C - n_e D_L^* \frac{\partial C}{\partial x} \quad 4.1$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -n_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad 4.2$$

donde t [s] es el tiempo, n_e es la porosidad efectiva, v_e [m/s] es la velocidad de infiltración, C [kg/m³] es la concentración del contaminante y D_L^* [m²/s] es el coeficiente de dispersión longitudinal hidrodinámico. La ecuación diferencial parcial que describe el transporte de solutos reactivos en medios porosos se obtiene mediante la incorporación de la difusión y la advección de masas como los mecanismos de transporte y el efecto de la fuente/sumidero para la sustancia química en estudio, dando como resultado:

$$D_L^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_e \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{r}{n_e} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad 4.3$$

donde $r = -(B_d / \theta) \cdot (\partial C^* / \partial t)$ [kg/m³/s] es la tasa de producción/consumo propuesta por el modelo cinético de reacción, B_d [kg/m³] es la densidad aparente del medio poroso, θ es el contenido volumétrico de agua (o porosidad para medios saturados) y C^* [mg/g] es la masa adsorbida en las partículas del suelo por unidad de peso de sólidos.

La cantidad de As adsorbido en partículas del suelo puede ser relacionada con la concentración inicial de contaminantes (C) a través de isoterma de adsorción (lineal, de Freundlich, Langmuir, etc.).

La adsorción retrasa la percolación del contaminante y el transporte. El tiempo o el número de volumen poral, que necesita el centro de masa de una pluma contaminante para pasar por una columna de suelo, respecto al tiempo o volumen en el caso de transporte no reactivo (difusión + advección solamente) definen un factor de retardo (R) (Figura 4.1). La solución de la ecuación (4.3) para sistemas dominados por advección y para las condiciones de bordes dadas se convierte en (Ogata y Banks, 1961):

$$C_{(x,t)} = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{R \cdot x - v \cdot t}{2 \sqrt{D_L^* \cdot t \cdot R}} \right) \quad 4.4$$

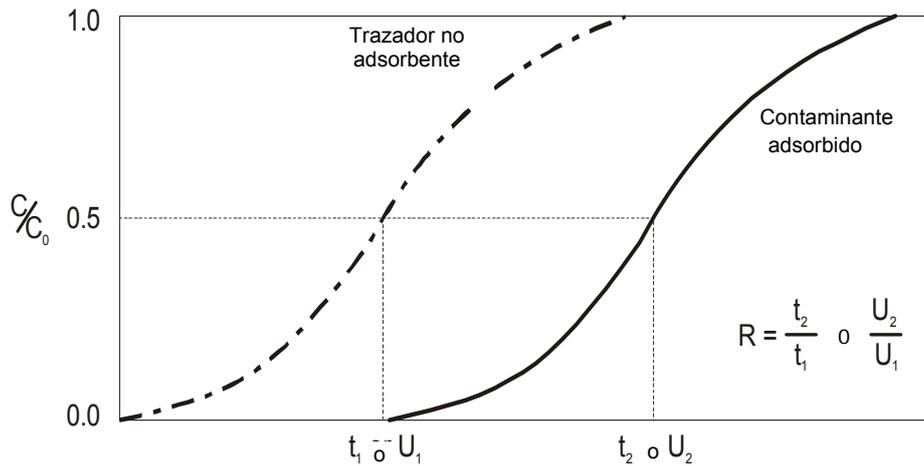


Figura 4.1. Concentraciones relativas a la salida de una columna reactiva. Línea discontinua indica el efecto de la dispersión y línea continua el efecto de la adsorción.

El factor de retardo R puede estimarse a partir de los resultados de las isotermas de calibración de los ensayos batch o medido directamente en las pruebas de columna de suelo.

4.3. Materiales y métodos

4.3.1. Sedimentos y suelos

Los sedimentos y suelos estudiados incluyen arena de origen fluvial y dos arcillas

diferentes que fueron identificadas como suelos residuales, las cuales se designaron como arcilla roja (AR) y arcilla gris (AG).

La arena fue extraída del río Anisacate en Córdoba, Argentina. Las partículas son de forma subangulosa a subredondeada, debido al desgaste mecánico producto del arrastre. Los suelos residuales se obtuvieron de Oberá, Misiones, Argentina.

La petrografía se realizó mediante microscopía óptica de dos secciones delgadas de una porción de la muestra de la fracción arena y se efectuó el análisis porcentual de cada tipo de agregado en las dos secciones conjuntas. Primero, se realizó el cuarteo de la fracción arena para garantizar representatividad. La fracción así obtenida se montó sobre dos portaobjetos de vidrio y se produjo el pulido de las dos secciones delgadas mediante abrasivos de diferente graduación, gastando la roca hasta obtener una superficie plana de aproximadamente 30 micrones para poder efectuar el análisis petrográfico con luz polarizada. La composición porcentual de la fracción arena se obtuvo mediante el análisis modal de las dos secciones delgadas en su conjunto.

La distribución granulométrica fue determinada mediante tamizado, con una serie de tamices IRAM N° 0,5"; 4; 10; 40; 60; 100; 200 y siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D422 (ASTM, 2007).

Los suelos lateríticos se analizaron por difracción de rayos X en muestras totales sin orientar (Figura 4.4). El análisis de difracción de rayos X fue realizado sobre la muestra mediante la técnica de Difracción de Rayos X de Polvos, utilizando un difractómetro de polvos Philips X'Pert PRO con lámpara de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La determinación de fases minerales principales se realizó mediante el proceso denominado refinamiento Rietveld.

La arena y los suelos lateríticos se mezclaron para preparar las columnas de suelo permeable. La arena forma un esqueleto rígido que contiene las partículas más finas de suelo residual y crea una matriz reactiva. La cantidad de suelo residual en la mezcla fue seleccionada con el fin de obtener una conductividad hidráulica superior a $5 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ para facilitar el desplazamiento de líquido en el interior de los poros y evitar el efecto de la migración de partículas finas, sólo observada cuando el contenido de arcilla es menor que 2,5%.

4.3.2. Soluciones de arsénico

Los líquidos ensayados fueron soluciones con diferentes concentraciones de arsénico, las cuales fueron preparadas a partir de la disolución de trióxido de arsénico (As_2O_3) en un medio alcalino obtenido con hidróxido de sodio (NaOH) y agua deionizada. Las concentraciones de arsénico utilizadas variaron desde 0 a 25 mg/L. El rango

seleccionado cubre las concentraciones registradas en pozos del centro de Argentina (Capítulo 2).

4.3.3. Mediciones de arsénico

Las concentraciones de arsénico se analizaron utilizando un método colorimétrico a partir de los test kit Arsen 10 ® y Arsen 50 ® de Macherey Nagel. La reacción de una tira reactiva utilizada en la determinación de As se compara con una curva de calibración que permite determinar la concentración de arsénico. El método aplicado consiste en tomar 10 imágenes de alta resolución de la tira de papel a partir de una distancia específica, ajustes de la cámara y condiciones de iluminación determinados en el primer minuto después de la reacción. Estas imágenes de color RGB se convierten a 8-bits en escala de grises y luego se analizan para obtener histogramas de niveles digitales. Estos niveles digitales permiten determinar la concentración de As cuando se utilizan los test kit Arsen 10 ® y Arsen 50 ® de la siguiente manera (Capítulo 3):

$$|\text{As}| = -0,0033 \text{ ND} + 0,8421$$

$$|\text{As}| = 9\text{E}^{-05}\text{ND}^2 - 0,0481\text{ND} + 6,4734$$

Una descripción detallada del procedimiento de medición, como también un análisis de la confiabilidad del método se presenta en el apartado 3.3.2.

4.3.4. Ensayos experimentales

Los ensayos batch y de columna de suelo se realizaron para evaluar la adsorción de arsénico en los dos suelos residuales. En ambos casos, las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20° C). El pH y el potencial redox (Eh) de las soluciones obtenidas fueron pH= 7.3-7.9 y Eh = 175-230. Estos valores de pH y Eh son medidos a la salida de la columna reactiva sin fijar fuerza iónica. Según estos valores, la especiación de arsénico a la salida del filtro es HAsO_4^{2-} de acuerdo con Masscheleyn et al. (1991) y Smedley y Kinniburgh (2002).

Los ensayos batch se realizaron siguiendo la norma ASTM D4646 (ASTM, 2007), utilizando un matraz de 250 ml, 200 ml de solución con concentraciones de arsénico

desde 0,01 mg/L a 25 mg/L, 20 g de suelo seco y tiempos de agitación entre 2 y 24 horas a 20 °C. Después de eso, la mezcla se centrifuga a 4000 rpm durante 60 minutos para separar las partículas del suelo, y el líquido recuperado se analiza para determinar la concentración de arsénico.

Los ensayos de columna de suelo se realizaron en celdas transparentes que tienen 5 cm de diámetro y 5 cm de longitud. Las mezclas de arena (90%) y arcilla gris o arcilla roja (10%) fueron humedecidas con agua destilada y colocadas en la celda en tres capas de igual altura, dando 25 golpes por capa con una barra de punta roma de 10,95 mm de diámetro. Las muestras fueron compactadas controlando la energía de manera de lograr en todos los casos porosidades y densidades secas iguales a 0,3 y 19 kN/m³, respectivamente. Estas muestras fueron permeadas con agua destilada, siguiendo la técnica de carga constante ASTM D2434 (ASTM, 2007) con el objeto de determinar la conductividad hidráulica. Luego, las columnas fueron permeadas con una solución de 1 mg/L de As sin modificar el gradiente hidráulico (Figura 4.2). El líquido permeado a través de las muestras se recoge en el puerto de salida y la presencia de arsénico se determinó en diferentes momentos (o números de volúmenes porales) durante 150 días. El volumen poral de flujo (U) es un coeficiente adimensional igual al volumen total de líquido que penetra la muestra dividido por el volumen de vacíos (Sharma y Reddy, 2004):

$$U = \frac{V}{V_v} \frac{v \cdot n \cdot A \cdot t}{A \cdot L \cdot n} = \frac{v \cdot t}{L} = t_r \quad 4.5$$

Donde, V es el volumen, V_v el volumen de vacíos, v la velocidad de Darcy, A es el área de la sección, n la porosidad, t el tiempo, L la longitud de la columna y t_r se denomina tiempo adimensional. Esto significa que el número de volúmenes porales es igual al tiempo adimensional t_r . El seguimiento de la relación entre las concentraciones relativas (C/C_0) respecto al volumen de poro de flujo (U) permite determinar directamente el factor de retardo (Figura 4.1).

La adsorción de As en la superficie de las partículas de los dos suelos lateríticos se verificó midiendo el potencial zeta de las partículas del suelo a diferentes condiciones de pH. Se utilizaron diferentes concentraciones de As que variaron desde 1 a 100 mg/L, y la reacción con las partículas de arcilla se realizó siguiendo el mismo procedimiento que para las pruebas de ensayos batch. Estas mediciones se realizaron con un equipo Zeta-Meter, que incluye un microscopio, un generador de voltaje, un

medidor de potencial zeta y una célula de electroforesis con electrodos de platino en sus extremos. El número de partículas (n_p), el potencial zeta (x), la desviación estándar de las mediciones, el cambio de voltaje (ΔV) y el factor de velocidad se registraron durante los ensayos.

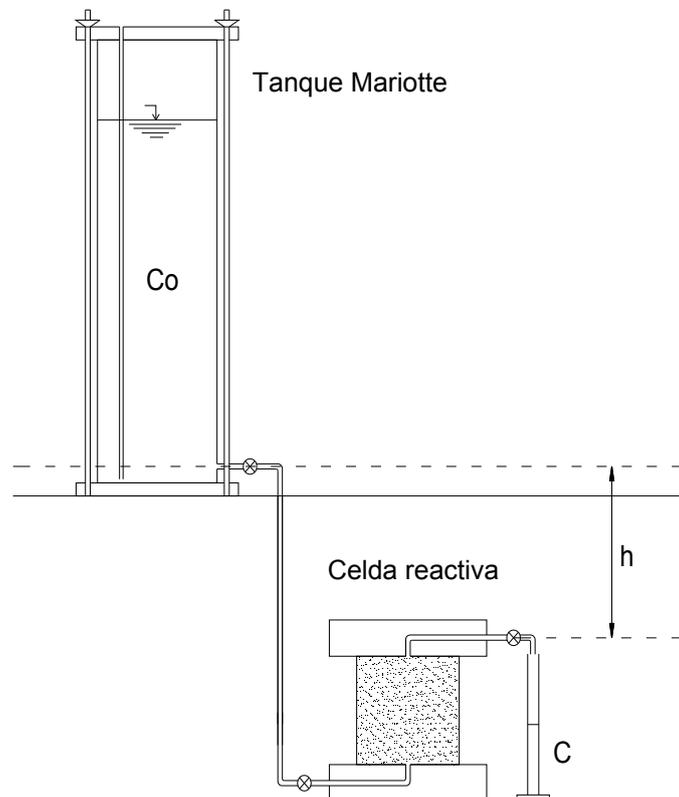


Figura 4.2. Representación esquemática de la columna reactiva de suelo.

La adsorción de As en la superficie de las partículas de los dos suelos lateríticos se verificó midiendo el potencial zeta de las partículas del suelo a diferentes condiciones de pH. Se utilizaron diferentes concentraciones de As que variaron desde 1 a 100 mg/L, y la reacción con las partículas de arcilla se realizó siguiendo el mismo procedimiento que para las pruebas de ensayos batch. Estas mediciones se realizaron con un equipo Zeta-Meter, que incluye un microscopio, un generador de voltaje, un medidor de potencial zeta y una célula de electroforesis con electrodos de platino en sus extremos. El número de partículas (n_p), el potencial zeta (x), la desviación estándar de las mediciones, el cambio de voltaje (ΔV) y el factor de velocidad se registraron durante los ensayos.

4.4. Resultados y análisis

4.4.1. Propiedades fisicoquímicas y mineralógicas de sedimentos y suelos

En la Tabla 4.1, se muestra la composición mineralógica de las muestras de arena empleadas en este trabajo, la cual se determinó por difracción por microscopía óptica. Este material es un sedimento de grano grueso compuesto por minerales y fragmentos de roca. Entre los minerales, presenta sílice (43%), feldespatos (12%), muscovita (1%); respecto de las rocas, granito (38%) y otros fracciones (6%).

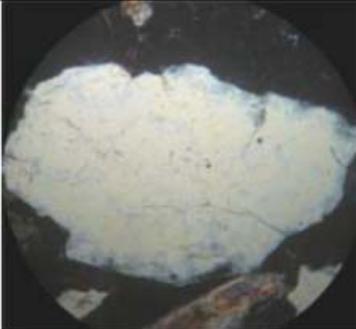
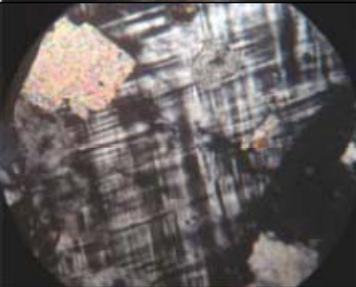
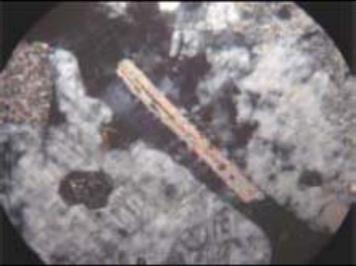
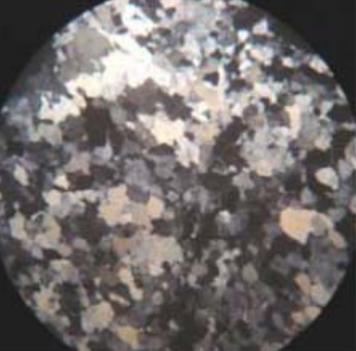
En la Figura 4.3, se presenta la curva de distribución granulométrica de la arena ensayada. El diámetro medio de partícula se determina de 1 mm y el diámetro de la partícula efectiva fue de 0,41 mm. Este material fue clasificado como SP según el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos ASTM D2487 (ASTM, 2007). Esta arena es no reactiva, altamente permeable y no muestra interacciones físico-químicas importantes con el líquido permeante (Montoro y Francisca, 2010).

En la Figura 4.4, se presenta la curva de distribución granulométrica de los suelos residuales ensayados siguiendo el procedimiento descrito en la ASTM D422 (ASTM, 2007). Estos dos suelos tienen alto contenido de partículas de tamaño arcilla. Además, ambos suelos presentan gran cantidad de aluminio y óxidos de hierro como se revela en los resultados de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y los análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) presentados en la Tabla 4.2. Los porcentajes están referidos al peso seco de la muestra, como se determina por tamizado en el T200 para las partículas inferiores a $< 74 \mu\text{m}$ o el hidrómetro para la fracción arcilla $< 2\mu\text{m}$. Las propiedades que se presentan en la Tabla 4.2 pertenecen a un campo de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, por lo que comprende múltiples partículas y aglomerados de partículas de tamaño arcilloso (Partículas $< 2\mu\text{m} = 75\%$). Por lo tanto, el valor reportado Fe% se asume representativo de la fracción total del suelo.

Ambas arcillas presentan un promedio de contenido de materia orgánica del 8,6 %, determinada a través de la calcinación en mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas.

Del análisis por difracción de rayos X en muestras totales sin orientar de los suelos lateríticos, surge que los minerales mayoritarios en la arcilla roja (AR) son cuarzo, hematita y caolinita. En la arcilla gris (AG), los minerales mayoritarios encontrados fueron cuarzo, goethita, caolinita y anatasa, y como accesorio en proporción muy baja se identificó titanita.

Tabla 4.1. Mineralogía de las arenas.

Tipo de agregado	Porcentaje	Imagen
Cuarzo	43,11	
Feldespato microclino	6,63	
Plagioclasa	5,36	
Muscovita	1,02	
Fragmentos líticos graníticos	38.52	

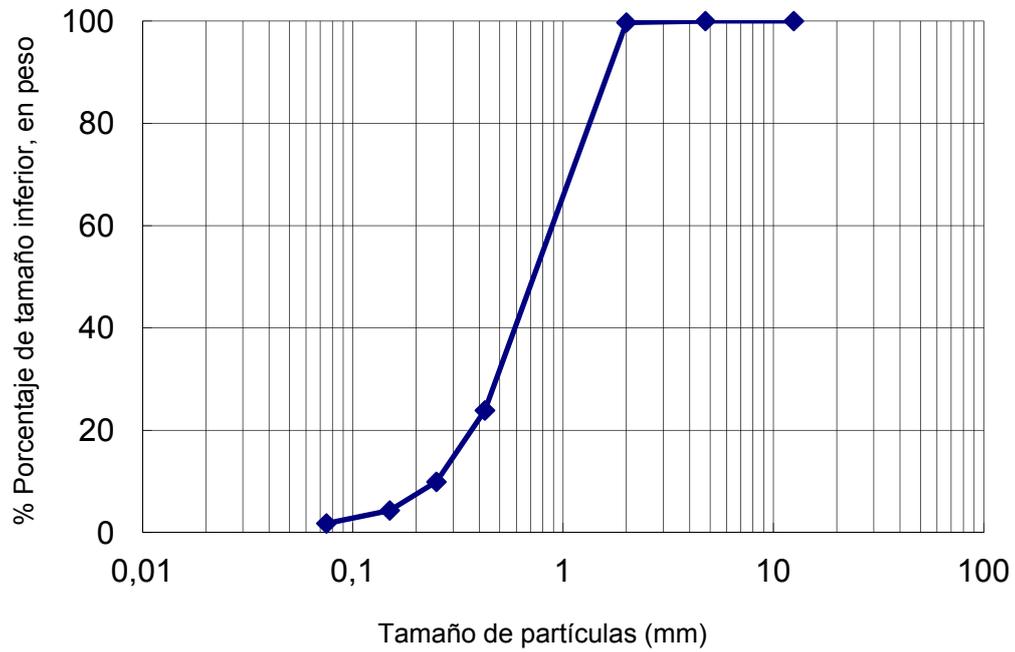


Figura 4.3. Curva de distribución granulométrica de la arena ensayada.

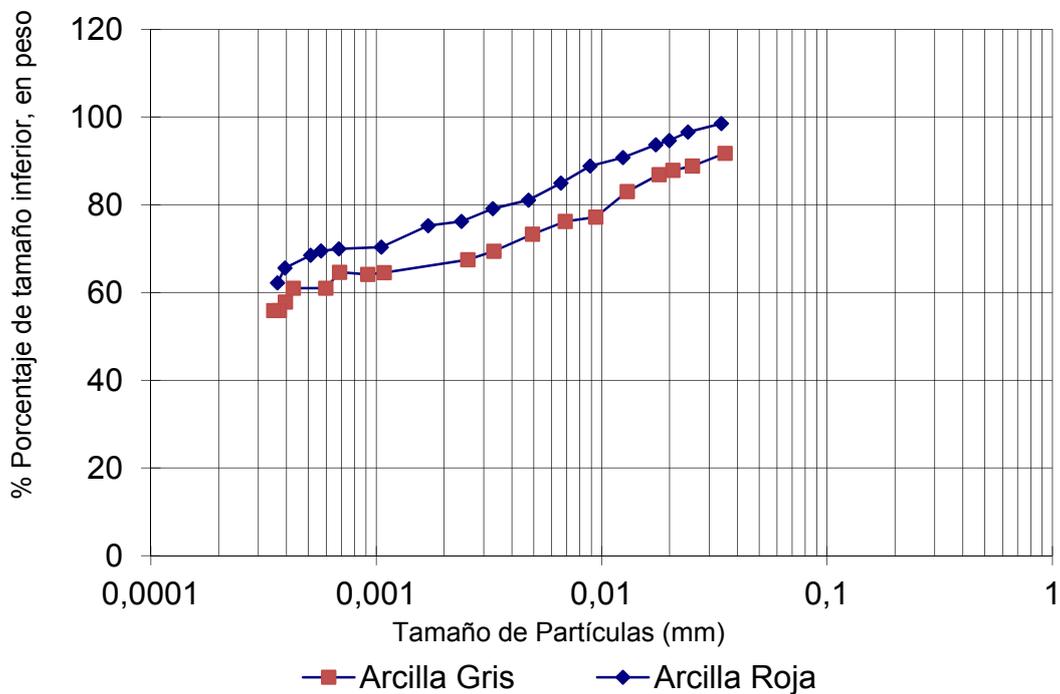
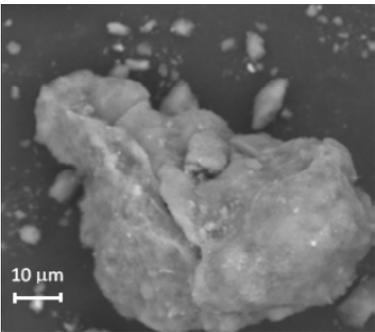
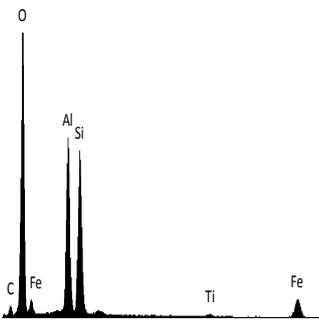
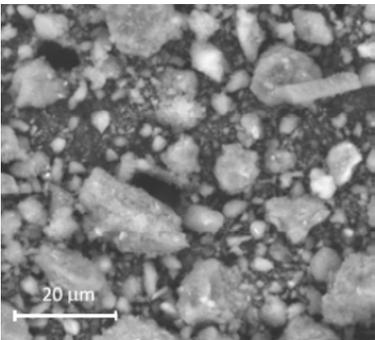
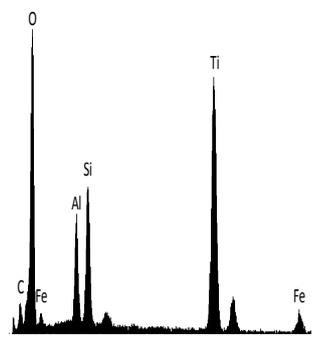


Figura 4.4. Curva de distribución granulométrica de las arcillas gris (AG) y roja (AR).

Tabla 4.2. Propiedades relevantes de los suelos residuales.

Suelo	Imágenes SEM	Microanálisis EDX	Propiedades
Arcilla Roja			Límite líquido = 45,3% Índice de plasticidad = 18,6% Partículas < 74 μm = 100% Partículas < 2μm = 75% Gravedad específica = 2,79 Sup. específica = NA Fe: 5,47% (w/w)
Arcilla Gris			Límite líquido = 65 % Índice de plasticidad = 39,7% Partículas < 74 μm = 100% Partículas < 2μm = 66% Gravedad específica = 2,80 Sup. específica = 3,7 m ² /g Fe: 2,98% (w/w)

Nota: Las determinaciones de las propiedades se realizaron según las siguientes normativas: Límite líquido e índice de plasticidad (ASTM, D4318/10); Granulometría (ASTM D422); Gravedad específica (ASTM D854/10); Sup. específica (método húmedo- adsorción de azul de metileno, Santamarina et al., 2002).

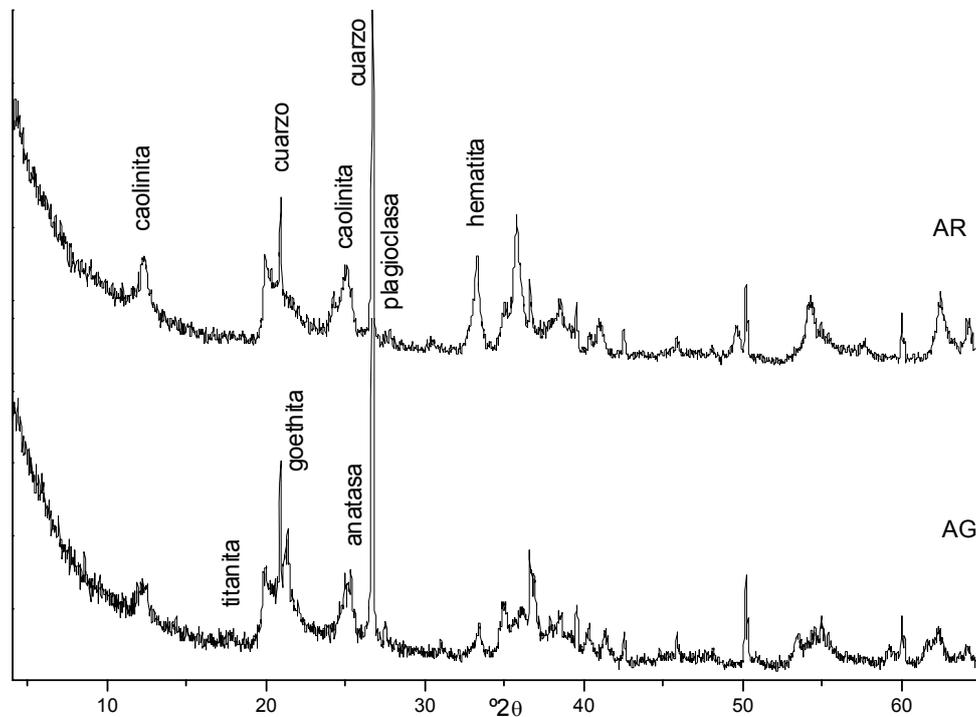


Figura 4.5. Análisis de difracción de rayos X de las muestras de suelo residuales. AR = arcilla roja; AG = arcilla gris.

4.4.2. Cinética de reacción

La remoción de arsénico en ensayos batch fue de 95% a 99% para la arcilla roja y del 92% al 99% para la arcilla gris. Se evalúa la cinética de reacción de cada una de las arcillas, advirtiéndose que a partir de los 120 min de contacto sólido-solución los valores comienzan a hacerse asintóticos, por lo que más allá de este tiempo se está en el rango de porcentajes máximos de remoción alcanzados (Figura 4.6 y Figura 4.7).

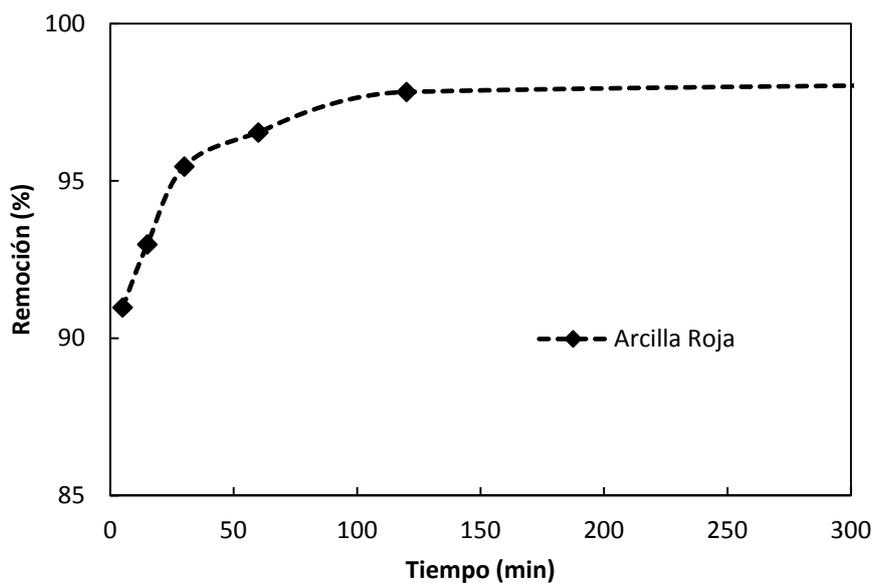


Figura 4.6. Remoción de arsénico en minutos en prueba de adsorción batch con arcilla roja como material adsorbente.

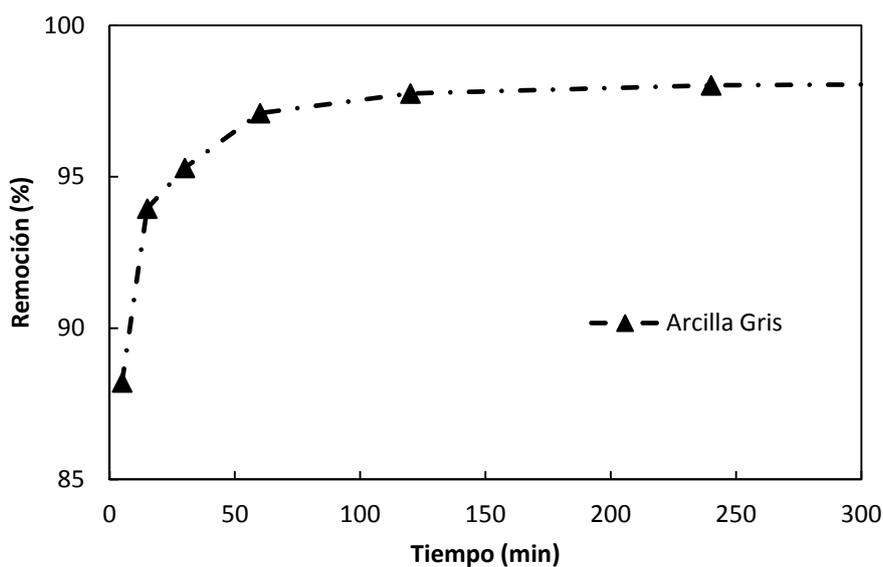


Figura 4.7. Remoción de arsénico en minutos en prueba de adsorción batch con arcilla gris como material adsorbente.

Los tiempos ensayados son de 0 a 960 minutos; en la gráfica, sólo se presentan los primeros puntos para mostrar claramente la pendiente de la variación de remoción. El valor de remoción obtenida a los 960 minutos resultó entre el 0,2 al 0,6 % superior al determinado a los 120 minutos para la arcilla gris y roja, respectivamente; luego, se hace asintótico.

La cinética de reacción de ambas arcillas se evaluó a partir de modelos conocidos (Zhang y Hou, 2008; Tanaka, 2010).

a) Ecuación de Lagergren o cinética de pseudo primer orden:

$$\ln(C^* - C_t^*) = \ln C^* - k_1 t \quad 4.6$$

Donde C^* y C_t^* son las cantidades adsorbidas de arsénico por unidad de masa de suelo (mg/g) en equilibrio (adoptada al tiempo de 960 minutos) y en cualquier momento t , respectivamente. La constante k_1 es la tasa de adsorción y se obtiene de la pendiente de la línea cuando se grafica el $\ln(C^* - C_t^*)$ respecto del tiempo.

b) Ecuación de cinética de pseudo segundo orden:

$$\frac{t}{C_t^*} = \frac{1}{k_2 C^{*2}} + \left(\frac{1}{C^*}\right) t \quad 4.7$$

Donde la constante k_2 es la tasa de adsorción que resulta de la pendiente del modelo cuando se grafica el primer miembro de la ecuación 4.7 respecto del tiempo.

c) Ecuación de Elovich:

$$C_t^* = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t \quad 4.8$$

Siendo, α y β los coeficientes de Elovich. El primero representa la tasa de adsorción (mg/g/min) y el segundo el coeficiente de desorción (g/mg). Estos coeficientes se determinan graficando C_t^* versus el tiempo t .

d) Modelo de difusión intra- partícula:

$$C_t^* = k_i t^{0.5} \quad 4.9$$

Este modelo representa la difusión de especies dentro del interior del adsorbente. El valor de k_i representa la constante de velocidad y cumple un papel importante en el proceso de adsorción si el modelo ajusta bien graficando C_t^* contra el tiempo y la línea

de ajuste corta en el origen de los ejes.

e) Modelo de difusión en películas líquidas:

$$-\ln(1 - F) = kt \quad 4.10$$

El valor de F es la relación entre las concentraciones adsorbidas en un tiempo t y la concentración de arsénico adsorbida en el tiempo de equilibrio:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad 4.11$$

Este modelo corresponde a la cinética estudiada si se grafica $-\ln(1 - F)$ en función del tiempo y se obtiene una línea que pasa por el origen. Este modelo ajusta cuando el proceso de adsorción está controlado por difusión a través de la película del líquido que rodea el sólido adsorbente.

Los datos experimentales y los modelos descriptos fueron ajustados. El primer modelo que mejor concuerda es el de cinética de pseudo segundo orden presentado en la Figura 4.8. Este modelo presenta coeficientes de ajuste R^2 igual a 1 para ambas arcillas (Tabla 4.3). La tasa de adsorción inicial dada por $k_2C^*{}^2$ resultó igual a $1.08E-04$ y $1.18E-04$ mg/g/min para los ensayos realizados con soluciones de arsénico en arcillas rojas y grises, respectivamente.

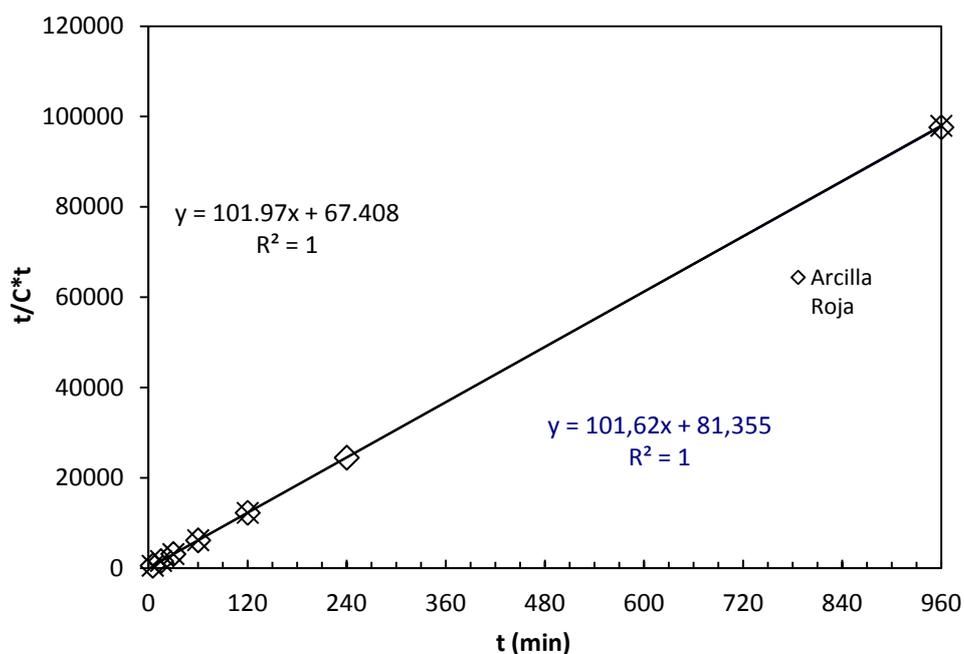


Figura 4.8. Ajuste del modelo de pseudo segundo orden para la cinética de reacción de arcilla gris y roja. $C_0 = 1$ mg/L.

El segundo modelo que mejor ajusta los resultados experimentales es el de Elovich, presentado en la Figura 4.9. Este modelo fue inicialmente diseñado para describir la cinética de la quimisorción de gases sobre superficies sólidas; posteriormente, fue comprobada con éxito en procesos de retención de metales en suelos. Goh y Lim (2004) demostraron que este modelo es el que mejor ajusta para la adsorción de arsénico y selenio en suelos tropicales. Zeng (2004) también coincide en que los modelos que mejor ajustan en el proceso de adsorción de arsénico en sílice recubierta con óxidos de hierro son los modelos de Elovich y el modelo de pseudo segundo orden.

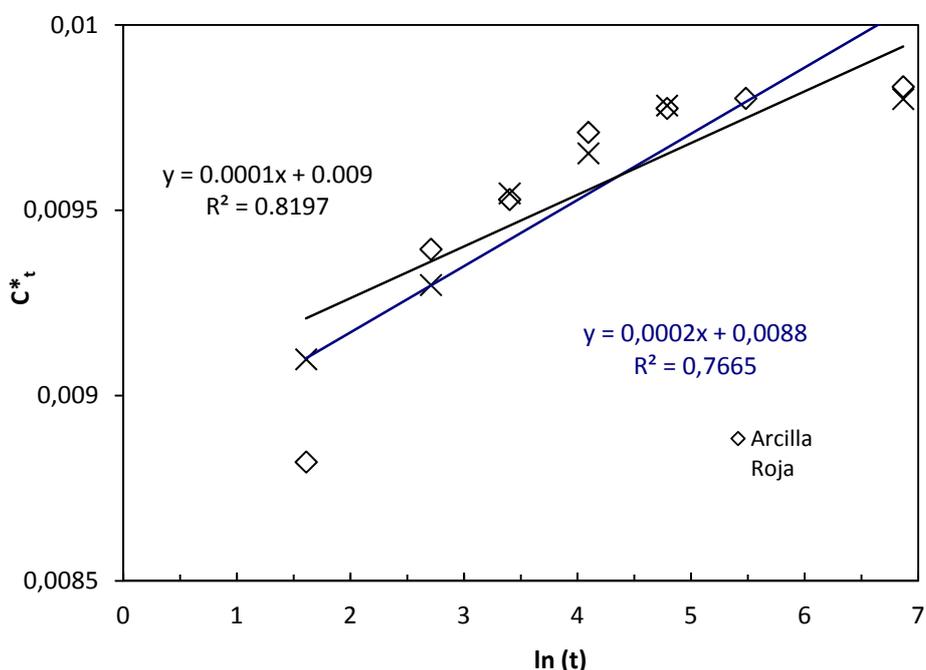


Figura 4.9. Ajuste del modelo de Elovich para la cinética de reacción de arcilla gris y roja. $C_0 = 1 \text{ mg/L}$.

4.4.3. Isotermas

La cantidad de As adsorbido en las partículas del suelo (C^*) varía con la concentración de equilibrio (C) que a su vez depende de la concentración inicial ($C = C_0 - C^*$).

Los modelos de isotermas teóricos lineal, Freundlich y Langmuir se ajustaron con los datos experimentales (Tabla 4.4). Los modelos que mejor se ajustaron fueron el de Freundlich para la arcilla roja y el de Langmuir para la arcilla gris (Figura 4.10 y Figura 4.11), con coeficientes de correlación de 0,985 y 0,962, respectivamente (Tabla 4.4).

Tabla 4.3: Coeficientes de cinética de segundo orden y de Elovich para la adsorción de arsénico en arcillas residuales. Concentración inicial de arsénico: 1 mg/L.

Arcilla	Modelo	Coeficientes	Valor
Arcilla Roja	Pseudo segundo orden	k_2 (g/ mg)	1,118
		R^2	1
	Elovich	α (mg/g/min)	6,4E+22
		β (g/mg)	0,0002
		R^2	0,7665
Arcilla Gris	Pseudo segundo orden	k_2 (g/ mg)	1,230
		R^2	0,9998
	Elovich	α (mg/g/min)	1,2E+43
		β (g/mg)	0,0001
		R^2	0,8197

La capacidad estimada de adsorción máxima según la ecuación de Langmuir es de 0,295 mg/g y 0,262 mg/g de la arcilla residual roja y gris, respectivamente, lo cual equivale aproximadamente a una adsorción máxima por unidad de superficie de sólido de 0,07 mg/m². Estos valores resultaron ligeramente superiores al determinado por Maji et al. (2008) para suelos de laterita y sugieren una baja eficacia de los adsorbentes en comparación con materiales sintéticos (Tabla 4.5). La capacidad máxima de adsorción, levemente mayor de la arcilla roja, puede atribuirse a la mayor cantidad de óxidos de Fe (%) encontrados en esta muestra en el análisis EDX (Tabla 4.2). Sin embargo, ambos suelos mostraron un comportamiento bueno y en un rango muy estrecho si se lo compara con las capacidades de adsorción de otros materiales naturales y sintéticos (Tabla 4.4). Es decir que, a los fines prácticos, ambos suelos residuales presentan un comportamiento muy similar.

La calibración de las isothermas de adsorción permite calcular el factor de retardo teórico (Fetter, 1993), que puede ser utilizado para la estimación del comportamiento esperado de las columnas de suelo con densidades diferentes. La medición directa de R se prefiere en muchos casos con el fin de obtener valores confiables, pero tiene el inconveniente de que su determinación requiere de largos tiempos de ensayo en columnas de suelo permeables (Sharma y Reddy, 2004).

Los resultados obtenidos del ajuste de las tres isothermas permiten en hidrogeología calibrar modelos de transporte de masa en medios porosos. En general, el modelo de Langmuir resulta preferible respecto de las demás isothermas ya que permite

representar la saturación del adsorbente limitando la capacidad de adsorción máxima del sólido. En general, su uso resulta satisfactorio cuando se desea obtener una aproximación al comportamiento esperado de transporte de masa en medios porosos, donde las determinaciones directas en ensayos de columna de suelo demandan tiempos de ensayo excesivamente largos.

Por otro lado, se realizaron ensayos batch para evaluar la remoción de As mediante mecanismos de adsorción en soluciones con distinta fuerza iónica. Para ello, se ensayaron soluciones con distintas concentraciones de sulfato de aluminio, sal comúnmente utilizada en las plantas potabilizadoras de agua como coagulante. En la Figura 4.12, se presenta la influencia de la concentración de sulfato de aluminio en la remoción de arsénico. Para ambos suelos, se puede observar que existe un rango de concentraciones de sulfato de aluminio donde la remoción es máxima. La influencia de la concentración de sulfato de aluminio en la remoción se atribuye al efecto de ésta en la carga de las partículas y en las fuerzas de atracción/repulsión al modificarse los espesores de la doble capa difusa alrededor de las partículas de arcilla (Adamson y Gast, 1997).

Cuando las concentraciones son pequeñas, el incremento de Al^{3+} produce la contracción de la doble capa difusa. El máximo de esta curva indica que los iones agregados tendría más de un efecto en el proceso de adsorción de As. A medida que se aumenta la cantidad de la sal agregada, disminuye la remoción, probablemente por un efecto de competencia de los sulfatos SO_4^{2-} que presentan igual carga negativa que los iones de arsénico presentes en solución. Este efecto también podría ser producido por la superación de barreras de energía resultantes al considerar el balance de atracción y repulsión entre partículas (Israelachvili, 1992).

Tabla 4.4. Parámetros de las ecuaciones para los modelos de isotermas.

Modelo	Arcilla Roja		Arcilla Gris	
	Ecuación	R ²	Ecuación	R ²
Lineal	$C^* = 0.099 C$	0.730	$C^* = 0.096 C$	0.500
Freundlich	$C^* = 0.225 C^{0.215}$	0.985	$C^* = 0.22 C^{0.2}$	0.913
Langmuir	$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{0.887} + \frac{C}{0.295}$	0.962	$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{0.987} + \frac{C}{0.262}$	0.922

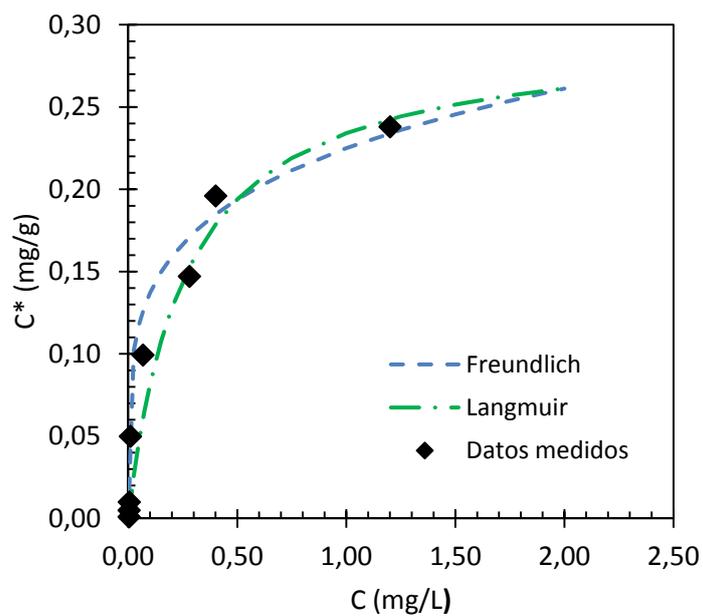


Figura 4.10. Concentraciones de arsénico absorbido (C^*) y en equilibrio (C) encontradas mediante pruebas de adsorción de batch con arcilla roja como material adsorbente.

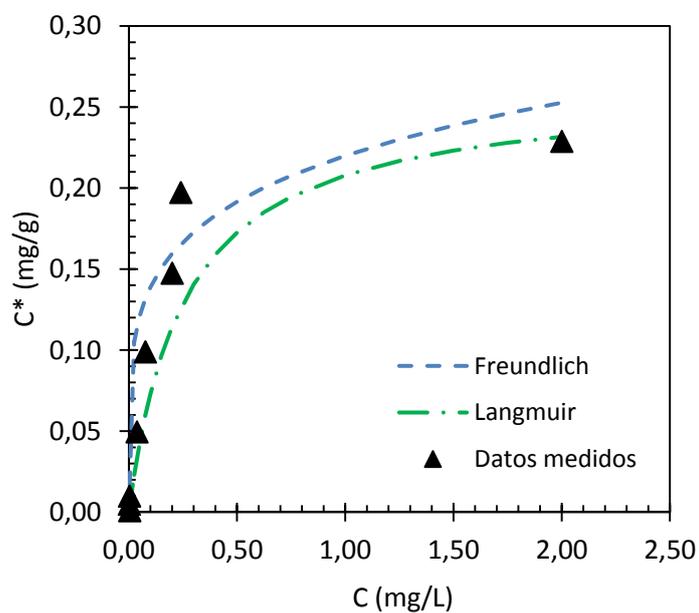


Figura 4.11. Concentraciones de arsénico absorbido (C^*) y en equilibrio (C) encontradas mediante pruebas de adsorción de batch con arcilla gris como material adsorbente.

Tabla 4.5. Comparación de la máxima capacidad de absorción (C^*_{max}) de adsorbentes naturales y sintéticos utilizados para la remoción de As del agua.

	Adsorbente	C^*_{max} (mg/g)	As	Referencia	
Naturales	Arcilla Roja	0,295	As(V)	Este trabajo	
	Arcilla Gris	0,262			
	Siderita	0,516	As(V)	Guo et al. (2007)	
		1,040	As(III)		
	Alga <i>Lessonia nigrescens</i>		28,2 – 45,2	As(III)	Hansen et al. (2006)
	Oxisol	Goetita	12.4	As(V)	Ladeira et al. (2004)
			7.5	As(III)	
		Gibsita	4.6	As(V)	
			3.3	As(III)	
		Caolinita	0.23	Total	
	Suelo laterita		0,18	Total	Maji et al. (2008)
	Minerales naturales de hierro		0,4	As(V)	Zhang et al. (2004)
	Colinita		0,86	As(V)	Mohapatra et al. (2007)
	Montmorillonita		0,64		
	Illita		0,52		
Zeolita (clinoptilolite)		0,0015	As (V)	Bilici Baskan and Pala (2011)	
Sintéticos	Nanotubos de nitruro de boro recubiertos de nanopartículas Fe_3O_4		0,96	As (V)	Chen et al. (2011)
	Zeolita sintética		34,8 - 35,8	As (V)	Chutia et al. (2009)
	Nanopartículas chitosán hierro cero valente	94 ± 1,5	As(III)	Gupta et al. (2012)	
		119 ± 2,6	As(V)		
	Arena recubierta de óxido de hierro		0,02857	As(III)	Gupta et al. (2005)
	Óxido de hierro Fe_2O_3		0,66	As (V)	Jeong et al. (2007)
	Óxido de aluminio Al_2O_3		0,17		
	Hierro cero-valente nano escala		1,8	As(III)	Kanel et al. (2005)
	Carbón Activado Granular		2,5	As (V)	Di Natale et al. (2008)
	Clinoptilolita tratada con hierro		0,008 - 0,009	As (V)	Bilici Baskan and Pala (2011)
	Carbón activado de cáscaras de avena		3,09	As(V)	Chuang et al. (2005)
	Fosfato de hierro (III) amorfo $FePO_4$		10	As(V)	Lenoble et al. (2005)
	Fosfato de hierro (III) cristalino $FePO_4$		9		
	Laterita tratada con ácido hidrolizado	21,6	As(V)	Maiti et al. (2010)	
		9,4	As(III)		

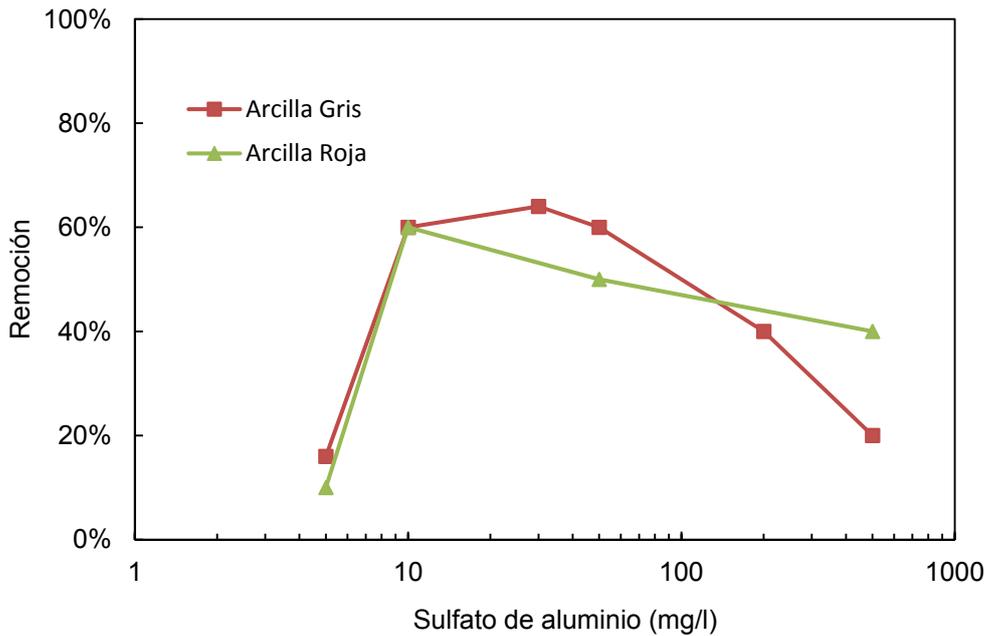


Figura 4.12. Remoción de arsénico en ensayos batch realizados con soluciones con distintas concentraciones de sulfato de aluminio y concentraciones inicial de arsénico $C_0 = 2$ mg/L.

4.4.4. Mediciones de potencial zeta

Las Figuras 4.11 y 4.12 presentan los resultados de medición de potencial zeta para la arcilla roja y arcilla gris, respectivamente. En ambos casos se obtuvieron valores de potencial zeta negativos y un punto isoeléctrico PIE $\sim 3,5$. Los valores obtenidos fueron atribuidos a la contribución simultánea de las cargas eléctricas negativas de las partículas de arcilla y las cargas eléctricas positivas de los óxidos de hierro de los suelos residuales.

El efecto de adsorción de As en la carga superficial se obtuvo ensayando partículas con As adsorbido mediante ensayos batch utilizando diferentes concentraciones iniciales de As. Las cantidades de As adsorbido C^* en las partículas de AR y AG variaron de 0,004 a 0,08 mg/g. En todos los casos, el potencial Z se hace más negativo con la adsorción de As, dado que las cargas positivas de la superficie de óxidos de hierro se equilibraron en parte por la carga negativa del arseniato HAsO_4^{2-} . Por lo tanto, cuanto mayor fue la C^* , menor resultó el potencial z (Figura 4.13 y Figura 4.14).

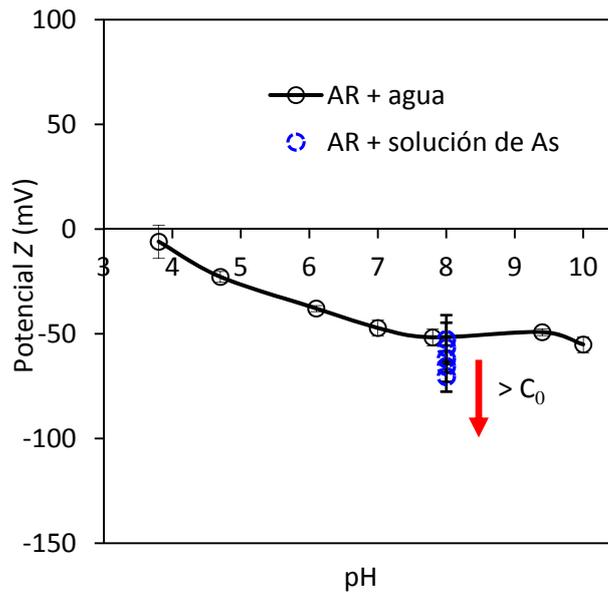


Figura 4.13. Potencial zeta antes y después de estar en contacto con la solución de arsénico para la arcilla roja. Las flechas indican el aumento de arsénico adsorbido (C^*) 0,004 a 0,08 mg/g, las barras de error corresponden a un intervalo de confianza del 95%.

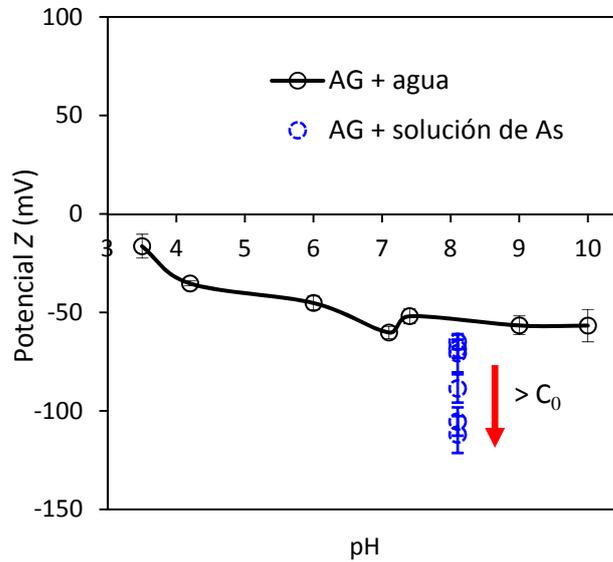


Figura 4.14. Potencial zeta antes y después de estar en contacto con la solución de arsénico para la arcilla gris. Las flechas indican el aumento de arsénico adsorbido (C^*) 0,004 a 0,08 mg/g, las barras de error corresponden a un intervalo de confianza del 95%.

4.4.5. Ensayos en columnas de suelo

La remoción de arsénico (%) se determinó midiendo la concentración de arsénico del líquido recogido en el puerto de salida. Las columnas de suelo fueron eficaces en la reducción de las concentraciones de arsénico durante un período de 60 y 90 días para la arcilla gris y roja, respectivamente (Figura 4.15). El tiempo de permanencia mínimo de la solución de As dentro de la columna o filtro reactivo fue de 120 min para la arcilla roja y gris. Con estos tiempos se logra una adsorción o remoción máxima como se observa en las Figura 4.6 y Figura 4.7.

Para tiempos inferiores a los críticos, la concentración de As en el efluente de la columna del suelo mostró una remoción superior al 98% y después disminuyó dramáticamente. El arsénico se mantuvo dentro de la columna de suelo, ya que durante ese tiempo el volumen de agua que penetró a través de las muestras fue varias veces superior al volumen de poros.

En la Figura 4.16, se muestra que la alta eficiencia de remediación observada durante los primeros días de permeado se produce por la adsorción de arsénico en el suelo laterítico. Esto produce un efecto de retardo, que se define como el número de volúmenes porales requeridos para obtener concentraciones en el puerto de salida igual al 50% de la concentración inicial ($C/C_0 = 0,5$); los resultados obtenidos permiten confirmar que en las columnas diseñadas el efecto de retardo prevalece sobre la advección y difusión de los iones de arsénico dentro de los poros del suelo. Se observa que, a mayor contenido de hierro identificado en el análisis de EDX, mayor resultó el retraso y la cantidad de arsénico adsorbido en la matriz sólida (Tabla 4.2).

La concentración de arsénico en el puerto de salida aumenta con el número de volumen de porales. La influencia de los volúmenes de poro de flujo (U) en la concentración relativa (C/C_0) medidos experimentalmente se modeló mediante la ecuación (4.4) y se presenta en la Figura 4.16.

Las dos arcillas demostraron un buen comportamiento de adsorción. Si se las compara con otros adsorbentes naturales o sintéticos, éstas se encuentran en un rango muy estrecho y a los fines prácticos mostraron un comportamiento similar entre ellas.

Si bien cuando se analizan los resultados en función del tiempo de permeado (Figura 4.13) ambas arcillas parecen tener un comportamiento muy similar, al visualizar los resultados de manera adimensional a través del número de volúmenes porales, la eficiencia de la arcilla roja es claramente superior a la otra. Este resultado se explica por la diferente tasa de flujo (o velocidad de Darcy a igual gradiente), que se logra en

las columnas de suelo preparadas con cada uno de los materiales ensayados y sabiendo que el número de volúmenes porales se define como se presenta en la ecuación 4.1.

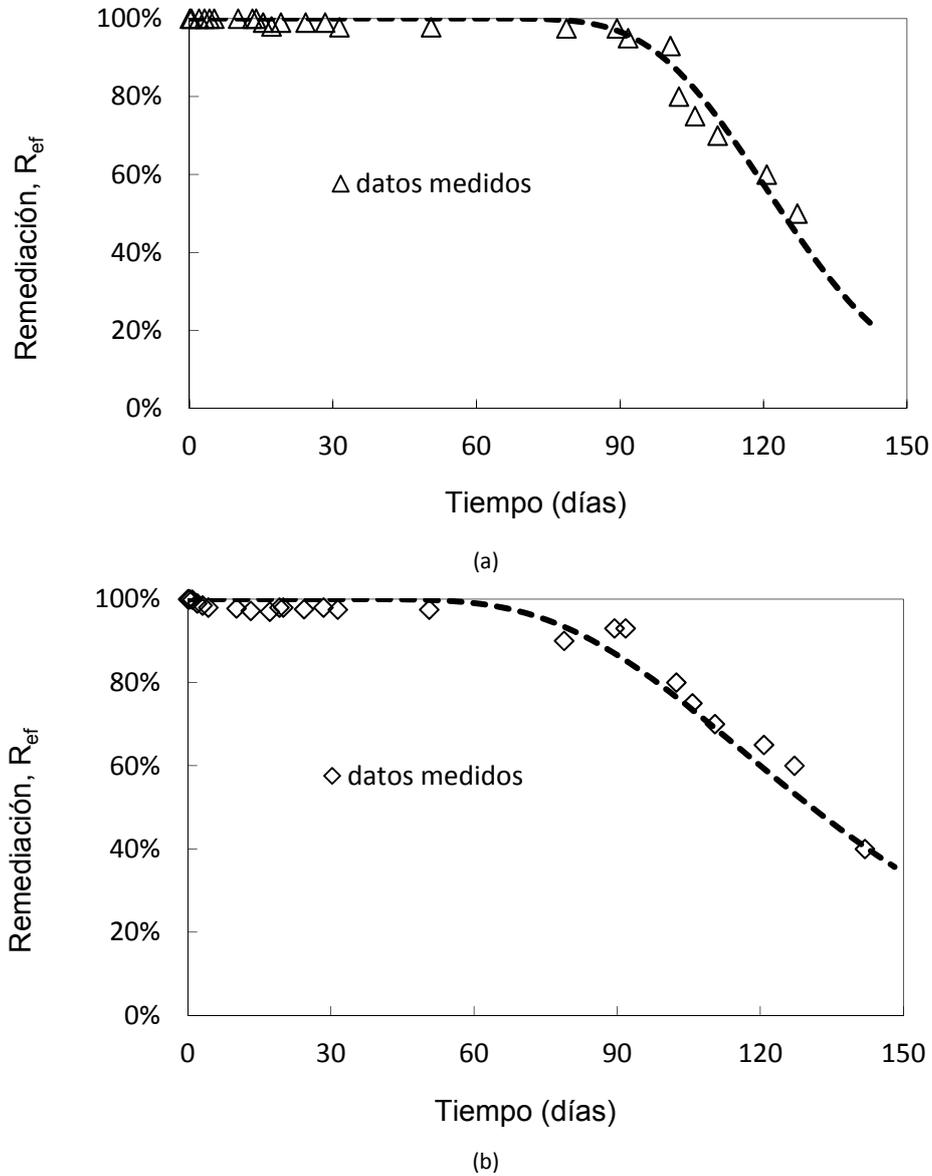
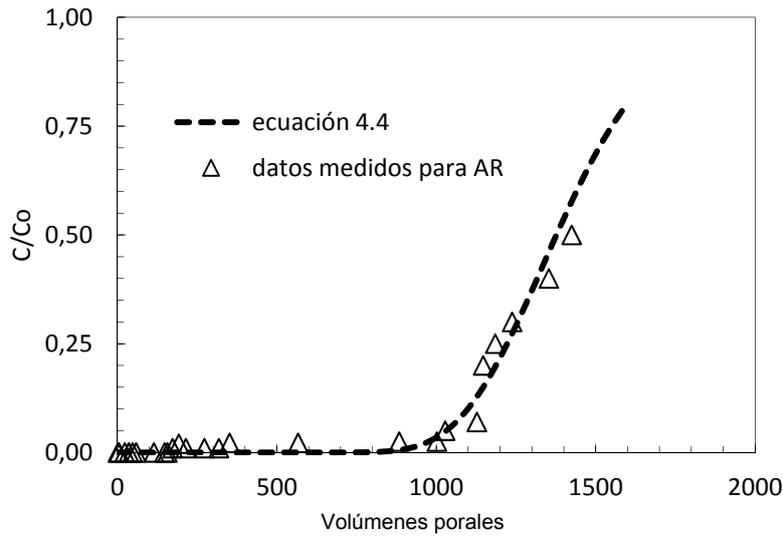


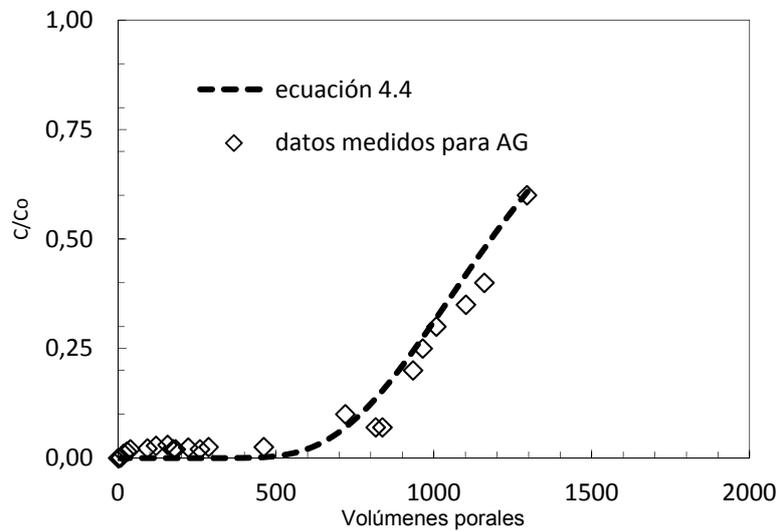
Figura 4.15. Influencia del tiempo de permeado en la eficiencia de remoción en (a) arcilla roja y (b) arcilla gris.

La conductividad hidráulica del suelo, la porosidad y las dimensiones de la celda se incluyeron a partir de los valores determinados experimentalmente en las pruebas de columna reactiva. Los parámetros del modelo que mejor ajustaron los resultados experimentales obtenidos fueron para la arcilla roja un coeficiente de dispersión

hidrodinámico $D_L^* = 3,7 \times 10^{-12}$ (m²/s) y coeficiente de retardo $R = 1377$ (Figura 4.15a), mientras que para la arcilla gris fueron $D_L^* = 6,5 \times 10^{-12}$ (m²/s) y $R = 1170$ (Figura 4.15b). El factor de retardo superior de la arcilla roja se asocia a la capacidad más alta de adsorción máxima de ésta respecto a la arcilla gris determinada en los ensayos batch.



(a)



(b)

Figura 4.16. Relación entre C/C_0 y los volúmenes porales. Datos experimentales y modelado (a) arcilla roja y (b) arcilla gris.

4.5. Discusión

El aumento de C/C_0 se relaciona directamente con la velocidad de Darcy. Cuanto menor sea la tasa de flujo (m^3/s), tanto mayor será el número de volumen de poros del caudal necesario para la filtración de arsénico a través de la muestra de suelo. La Figura 4.17 presenta los resultados de simulación de columnas reactivas a partir de los parámetros calibrados en esta tesis. Los resultados permiten evaluar la influencia de la tasa de flujo en el comportamiento de las columnas. Por ejemplo, en el caso de una concentración inicial $C_0=1 \text{ mg/L}$, los niveles de concentración en el puerto de salida superior al límite permitido para agua potable ($0,01 \text{ mg/L}$) se observaron después de más de 200 volúmenes de poros cuando la tasa de flujo fue igual a $6,48 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ para la arcilla roja y $5,28 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ para la arcilla gris.

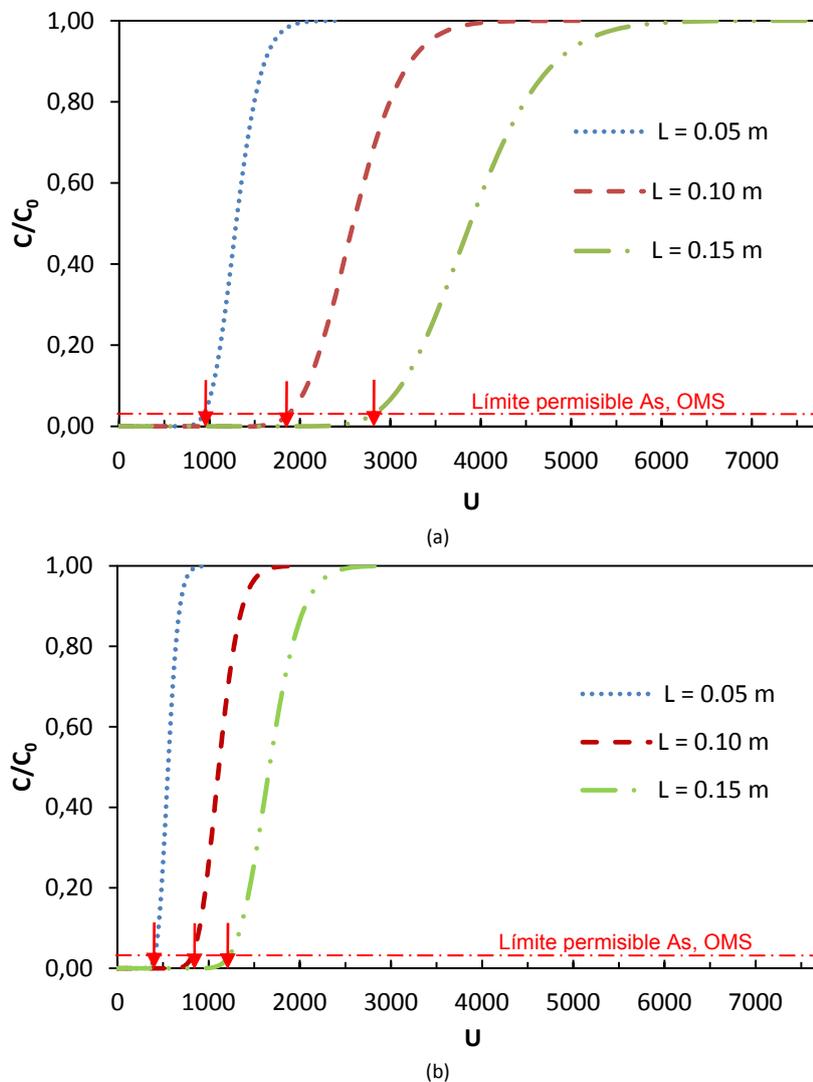


Figura 4.17. Influencia del volumen poral del flujo (U) sobre la concentración relativa de As en el flujo de salida, (a) arena con arcilla roja, (b) arena con arcilla gris. L = longitud del filtro.

El gradiente hidráulico, la conductividad hidráulica del suelo y la concentración inicial de arsénico controlan el tiempo de percolación de éste a través de la columna de suelo. El tiempo de permeado t , requerido para observar concentraciones superiores a 0,01 mg/L, se puede determinar a partir de los volúmenes porales U , el gradiente hidráulico i , la longitud L de la columna de la ecuación (4.4).

La Figura 4.18 muestra la influencia del gradiente hidráulico suponiendo que los cambios en la porosidad y dispersión hidrodinámica y concentración inicial de As en la vida útil de un filtro reactivo son nulos.

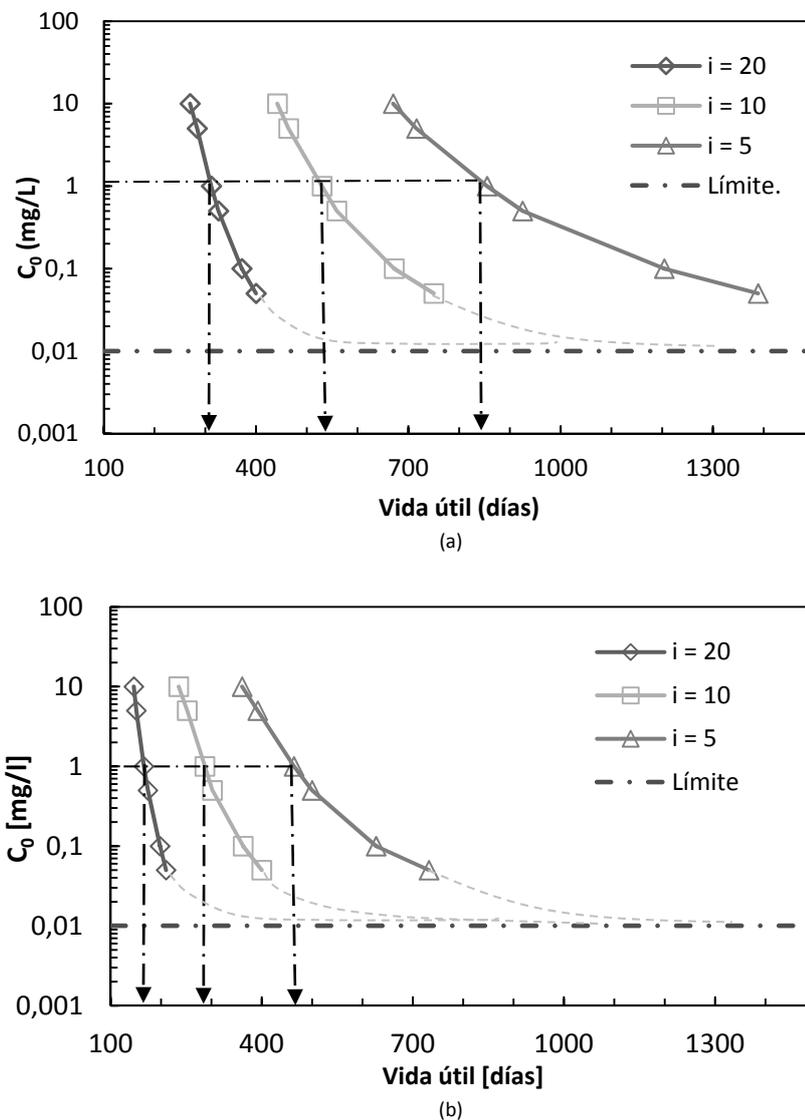


Figura 4.18. Influencia de la concentración inicial de As (C_0) y el gradiente hidráulico i sobre la vida útil de columnas de suelo reactivo permeables, (a) arena con arcilla roja, (b) arena con arcilla gris, i = gradiente hidráulico.

En altas concentraciones de As (por ejemplo, $C_0 > 0,1$ mg/L, un orden de magnitud mayor que los valores permitidos), el factor principal que controla la vida útil de las columnas de suelo fue el gradiente hidráulico o la velocidad de avance.

Sin embargo, para concentraciones bajas ($C_0 < 0,1$ mg/L), el efecto de la concentración en la vida útil del filtro prevaleció respecto a la influencia de la velocidad de avance. Además, sin tener en cuenta el gradiente hidráulico, a menor concentración de As en el líquido permeante, mayor será la vida útil de las columnas reactivas. En el límite, cuando $C_0 \approx 0,01$ mg/L o $C_0 < 0,01$ la vida útil esperada es muy extensa ($\sim \infty$),

4.6. Conclusiones

Los suelos residuales del norte de Argentina mostraron capacidad para eliminar el arsénico y se confirmó la posibilidad de su aplicación como materiales reactivos para la purificación de aguas.

Se ha obtenido más del 90% de remoción de arsénico en todos los ensayos batch realizados con las arcillas seleccionadas. El arsénico inorgánico pasó de soluciones acuosas a la fase sólida por medio de mecanismos de adsorción predichos con éxito por los modelos de isothermas de adsorción. Los resultados de mediciones de potencial z de las partículas antes y después de la adsorción de As confirman variaciones en las cargas netas de las partículas atribuibles a la adsorción de As.

Las modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir representaron muy bien los resultados experimentales obtenidos en esta investigación. La capacidad de adsorción máxima según la ecuación de Langmuir resultó en el rango de 0,262-0,295 mg/g para los suelos residuales ensayados.

La remoción de As en columnas reactivas de mezclas de suelo residual y arena alcanzaron valores de hasta el 95%-98% de la concentración inicial. De la calibración de la ecuación de transporte de masa, el coeficiente de dispersión hidrodinámica longitudinal y el factor de retardo que mejor representan los resultados experimentales resultaron: $D_L^* = 3,7 \times 10^{-12}$ (m²/s) y $R = 1377$ para la arcilla roja y $D_L^* = 6,5 \times 10^{-12}$ (m²/s) y $R = 1170$ para la arcilla gris.

La concentración inicial y el gradiente hidráulico tienen un efecto significativo sobre la vida útil de las columnas reactivas ya que controlan el tiempo para el cual el As percola a través de la columna. El efecto de la velocidad de flujo prevalece sobre la concentración inicial cuando el agua contiene altos niveles de As, mientras que, para una concentración inicial inferior a 0,03 mg/L, la influencia de la velocidad de avance

decrece y la vida útil de los filtros aumenta significativamente. Estos resultados muestran que las arcillas naturales del norte de Argentina pueden ser utilizadas con éxito para la remoción de As del agua por medio de filtros reactivos de bajo costo, cuando la competencia de iones y su efecto en la adsorción selectiva pueda considerarse despreciable.

Capítulo 5

Remediación por procesos electrocinéticos de aguas arsenicales en medios no reactivos

5.1. Introducción

Existen múltiples alternativas de remoción o descontaminación de aguas y suelos que presentan arsénico (MacPhee et al., 2001). Las técnicas de remoción de aguas con arsénico difieren si se extrae el agua a tratar o si el tratamiento se realiza en el sitio. Para la primera opción, las técnicas más conocidas de tratamientos de agua son coagulación/floculación, adsorción o intercambio iónico, ósmosis inversa o nano filtración, entre otras. Dentro de las técnicas que se realizan en el sitio, se pueden mencionar barreras reactivas permeables, fitoremediación, bioremediación y electrocinética (EPA, 2002; Sharma and Reddy, 2004; Litter et al., 2010). Esta última es una de las denominadas tecnologías emergentes por sus promisorios resultados en remoción de contaminantes en suelos.

El objeto de este Capítulo es evaluar el potencial de los procesos electrocinéticos para la remediación de suelos y aguas contaminadas con arsénico. Se parte del conocimiento de que es posible favorecer la migración de iones dentro de los poros del suelo aplicando una diferencia de potencial entre electrodos. Debido a la diferencia de potencial, cationes y aniones se desplazarán hacia uno u otro electrodo dependiendo de la carga eléctrica neta. Esto permite acumular contaminantes en un determinado sector de manera de poder planificar zonas de captura de agua donde la concentración de ellos es reducida.

Los objetivos específicos de este Capítulo son: a) desarrollar una técnica de remediación electrocinética para medios no reactivos; b) cuantificar la influencia de la concentración del contaminante, conductividad eléctrica, tiempo y voltaje aplicados en la eficiencia en la remoción de arsénico; c) identificar los parámetros óptimos para la aplicación de procesos electrocinéticos como técnica de remediación.

Para ello, se implementa la técnica de remediación electrocinética en laboratorio y se realizan ensayos a escala teniendo en cuenta las propiedades de las aguas arsenicales, las características del medio, la movilidad del As y la posibilidad de desplazamiento dentro de los poros del suelo inducido por corriente eléctrica. Se

propone analizar el mecanismo de interacción suelo-agua-arsénico lo que resulta de fundamental importancia para el entendimiento de la física del desplazamiento de los compuestos arsenicales dentro de un suelo o medio poroso.

En esta etapa, se trabaja con arena, por su baja superficie específica, para que la interacción partículas-iones en solución sea despreciable y poder analizar mejor sólo los efectos que se producen por la aplicación de un campo eléctrico en la movilidad de los iones de arsénico en solución.

5.2. Electrocínética: aspectos físicos fundamentales

El fenómeno de electrocínética se basa en la aplicación de un campo eléctrico a un determinado medio (por ejemplo, suelo), y por consecuencia de éste se induce el desplazamiento de iones, moléculas de agua (flujo acoplado) y complejos polares cargados, hacia el ánodo o cátodo según sea la carga neta de los mismos (Mitchell, 1993). A través de grupos de electrodos, se aplica al suelo una corriente continua de baja intensidad lo cual moviliza las especies cargadas. Este fenómeno se utiliza para movilizar contaminantes permitiendo remediar suelos y agua dentro de los poros del mismo (Acar y Alshwabkeh, 1993; Kim et al., 2005b). Al pasar la corriente eléctrica, los iones positivos migran al electrodo negativo (cátodo), mientras que los aniones migran al electrodo positivo (ánodo).

El tratamiento electrocínético puede ser capaz de movilizar contaminantes tanto de zonas saturadas como no saturadas del suelo (por encima o por debajo del nivel freático). En general, los resultados obtenidos se encuentran condicionados por el tipo de ion (e.g., especiación del arsénico), la salinidad, capacidad de intercambio iónico, humedad del suelo, tipo de suelo, pH (EPA, 2002).

El fenómeno de electrocínética incluye procesos de electroósmosis, electromigración, electroforesis y difusión. La electroósmosis es el flujo del agua del ánodo al cátodo en la celda electrolítica. El transporte de contaminantes debido a flujo electroosmótico depende de la viscosidad del fluido en los poros del suelo, la concentración de iones, la temperatura, la constante dieléctrica y la movilidad de los iones (Mittchel y Soga, 2005). El flujo electroosmótico y la velocidad de éste puede ser cuantificado a través de la ecuación de Helmholtz (Anexo II).

La electromigración es el transporte de iones hacia el electrodo con carga opuesta. El flujo de electromigración está condicionado por la movilidad iónica, la carga del ion/especie y la concentración de electrolitos (Acar y Alshwabkeh, 1993).

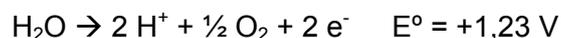
La electroforesis es la migración de las partículas cargadas bajo un campo eléctrico. Cuando se encuentran contaminantes o iones adheridos a las partículas, éstos también son desplazados durante la electroforesis (Virkyte et al., 2002). Este efecto es poco probable en suelos debido a que, por la micro estructura y arreglos de partículas que forman un esqueleto rígido, el movimiento de coloides resulta despreciable cuando se aplica un campo eléctrico (Sharma y Reddy, 2004).

La difusión, por la ley de Fick, explica el desplazamiento de contaminantes producido por un gradiente de concentraciones, desde una región de mayor concentración a una de menor concentración. Ésta depende de la porosidad y tortuosidad del medio poroso y de la concentración molar de las especies en solución.

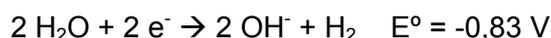
La electrocinética también puede involucrar fenómenos físico-químicos de electrólisis, sorción, precipitación/disolución y procesos de óxido-reducción (Acar y Alshwabkeh, 1993; Sharma y Reddy, 2004; Chung y Kang, 1999; Puppala et al., 1997).

La electrólisis es el principal fenómeno por el cual se produce un cambio de pH significativo en proximidad de los electrodos utilizados para aplicar el campo eléctrico. La electrólisis del agua consiste en la disociación de esta molécula en iones hidrógeno (H^+) y oxhidrilo (OH^-), a la vez que libera oxígeno (O_2) en el ánodo e hidrógeno (H_2) en el cátodo, según las hemireacciones siguientes:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Esto permite explicar el descenso del pH en la región cercana al ánodo (electrodo positivo) y su incremento cerca del cátodo (electrodo negativo), de manera casi inmediata.

En una celda electrocinética, a medida que avanza el ensayo, se produce una repulsión entre los electrodos y los iones de igual carga y la atracción por aquellos con carga de distinto signo. Al disociarse el agua en los electrodos, los iones H^+ y OH^- comenzarán a migrar desde los electrodos, atravesando la celda de reacción. Debido a la mayor movilidad del H^+ respecto del OH^- , el primero se desplazará con mayor velocidad, generando un flujo electrosmótico con dirección ánodo-cátodo (Alshwabkeh et al., 1999). El avance del frente ácido puede promover la liberación/desorción de especies adsorbidas dependiendo de los valores que se

alcancen. Si esto ocurre, los compuestos en solución son atraídos por el electrodo con distinta carga eléctrica y, a la vez, desplazados por el flujo electroosmótico. Este fenómeno se desarrolla generalmente hasta una zona en donde el pH sube abruptamente al encontrarse con el frente alcalino (Acar y Alshawabkeh, 1993). En esta zona de transición es donde suelen acumularse los contaminantes debido a la precipitación como hidróxidos (Ryu et al., 2010).

En las últimas décadas se ha observado un mayor interés por los principios electrocinéticos ya que éstos pueden ser aprovechados para favorecer la migración de elementos cargados, cationes, aniones, metaloides, etc., en procesos de remediación de suelos finos contaminados (Acar y Alshawabkeh, 1993; Mohamed, 1996; Kim et al. 2005a). Es importante destacar que esta técnica se utiliza principalmente para los suelos finos (> 50% de las partículas con diámetros menores a 74 µm) donde la baja conductividad hidráulica restringe la aplicación de técnicas basadas en flujo, bombeo o lavado del suelo (Alshawabkeh et al., 1999). Cuando el contaminante es arsénico, se ha demostrado que la migración electrocinética se mejora si a la solución se le agrega un agente oxidante (Virkyute et al., 2002).

A partir del balance de masa y considerando la existencia de un gradiente químico (difusión), eléctrico (electromigración y electroósmosis) e hidráulico, el flujo por unidad de área, en 1-D, en suelos, resulta (Alshawabkeh y Acar, 1992):

$$J_j = -D_j^* \frac{\partial C_j}{\partial x} + C_j (u_j^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} + C_j K_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad 5.1$$

Donde C_j es la concentración de especies j y x es la distancia en la dirección coordenada en la que se aplica la diferencia de potencial, h es la carga hidráulica, K_h es la conductividad hidráulica y D_j^* es el coeficiente de difusión efectivo de las especies j y se calcula según la siguiente relación:

$$D_j^* = D_j \tau n \quad 5.2$$

Donde D_j es el coeficiente de difusión de las especies j en solución libre a dilución infinita, τ es el factor de tortuosidad del medio (entre 1-2 para arenas) y n la porosidad del suelo.

Por otro lado, u_j^* es la movilidad iónica efectiva de las especies j y se calcula según la siguiente ecuación:

$$u_j^* = \frac{D_j^* z_j F}{RT} \quad 5.3$$

Siendo, F la constante de Faraday, T la temperatura absoluta en grados K, R la constante de los gases ideales, z_j la carga de las especies j .

La permeabilidad electroosmótica (K_e) depende a su vez de la permitividad dieléctrica del medio ε , la permitividad en el vacío, el potencial zeta ζ y la viscosidad del agua (η):

$$K_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta} n \quad 5.4$$

El segundo término del segundo miembro en la ecuación (5.1) representa la velocidad de desplazamiento electrocinética, la cual puede ser expresada a través de un nuevo parámetro v_{elj} como sigue:

$$v_{elj} = \left(u_j^* + K_e \right) \frac{\partial E}{\partial x} \quad 5.5$$

El tercer término de la ecuación (5.1) considera el flujo advectivo o debido a un gradiente de presión, donde la velocidad hidráulica v_h se obtiene a partir de la conocida ley de Darcy como:

$$v_h = K_k \frac{\partial h}{\partial x} \quad 5.6$$

Si consideramos la ecuación de flujo dependiente del tiempo se obtiene:

$$\frac{\partial n C_j}{\partial t} = - \frac{\partial J_j}{\partial x} \quad 5.7$$

Asumiendo las siguientes simplificaciones (Al-Hamda y Reddy, 2008): a) que no se producen reacciones químicas durante el desplazamiento, b) que se describe el transporte en una dimensión, c) que el flujo por gradiente hidráulico es despreciable, d) que el campo eléctrico se considera constante en el tiempo a través de la muestra y e) que la porosidad y la conductividad hidráulica son constantes en el tiempo y espacio, la ecuación diferencial en derivadas parciales para el desplazamiento de masa unidimensional dentro de los poros del suelo resulta:

$$D_j^* \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - v_{elj} \frac{\partial C_j}{\partial x} = n \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad 5.8$$

5.3. Principales contribuciones

El desarrollo de procesos electrocinéticos para la eliminación de contaminantes en

suelos y aguas subterráneas ha incrementado su auge en los últimos años por ser una tecnología que permite ser aplicada *in situ*, sin necesidad de la extracción del suelo ni del agua contaminada para su tratamiento.

Aplicaciones *in situ* de esta técnica se han desarrollado en los últimos años en distintas partes del mundo. La implementación de la electrocinética presenta la ventaja de ser eficaz en suelos finos y muy finos, se puede aplicar a lugares con infraestructura que impide la excavación del sitio y permite, simultáneamente, eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos del suelo (Kim et al., 2011).

Entre las principales contribuciones en esta temática Baraud et al. (1998) realizaron experimentos de electrocinética en laboratorio a 20 y 40°C con caolinita y condiciones de pH controlado y demostraron que la velocidad iónica aumenta con el aumento de la temperatura.

Chung y Kang (1999) implementaron remediación electrocinética en una arcilla marina contaminada con plomo. Estos autores encontraron que la cantidad de iones de hidrógeno y el flujo de agua electroosmótico desde el ánodo al cátodo aumenta con la corriente eléctrica aplicada y la duración, mientras que disminuye con la concentración inicial del contaminante.

Kim et al. (2002) realizaron un estudio piloto para probar el potencial de la electrocinética para remover metales pesados (Cd, Cr, Cu, Pb) de lodos de aguas residuales. Con los resultados obtenidos, lograron demostrar que la eficacia de eliminación de metales pesados es significativamente dependiente de la especiación del contaminante.

Ahmad (2004) realiza la evaluación y mejora de electrocinética para el saneamiento de arseniato de cobre cromado en un suelo arcilloso (tipo caolinita) en ensayos de laboratorio a 25 horas. Mediante este trabajo, el autor demostró que las mayores remociones se logran cuando se produce el desplazamiento simultáneo de cromo, cobre y arsénico.

Manokarajah y Sri Ranjan (2005) demostraron con éxito la remoción de nitratos en un suelo franco limoso. En el mismo año, Kim et al. (2005) evaluaron la remoción de arsénico a partir de dos muestras de suelo, una caolinita contaminada con arsénico y un suelo de un área minera. Estudiaron la efectividad de mejora mediante tres tipos diferentes de electrolitos catódicos, agua deionizada, fosfato de potasio e hidróxido de sodio. Reportan que en la caolinita el fosfato de potasio fue el más efectivo en la extracción de arsénico, probablemente debido al intercambio de aniones de las especies de arsénico por fósforo y que el hidróxido de sodio parece ser el más

eficiente en la remoción de arsénico en el suelo de la mina por el hecho de que aumentó el pH del suelo y se aceleró la migración iónica de las especies de arsénico a través de la desorción de las especies de arsénico.

En los últimos años, los trabajos encontrados de remediación electrocinética de arsénico contemplan suelos arcillosos, la coexistencia de otros contaminantes y la mejora de la técnica mediante el agregado de soluciones conteniendo iones para aumentar la fuerza iónica. Yuan y Chiang (2008) desarrollaron un proceso de mejora para la remoción de arsénico As (V) con reactivos químicos como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Aumentando el gradiente de potencial eléctrico de 2,0 a 3,3 V/cm durante 5 días de tratamiento, la eficiencia de remoción de As (V) se incrementó de 35,4% a 44,8%. Estos autores encontraron que el intenso flujo electroosmótico hacia el cátodo causa un retraso significativo de la electromigración de arsénico al ánodo. La cantidad de As (V) recogidos en el depósito del ánodo fue 1,4-2,5 veces mayor que en el depósito de cátodo para todos los sistemas de electromigración, lo que implicaba que la electromigración prevalece sobre la electroósmosis durante la eliminación de As (V).

Pazos et al. (2011) también evalúan en sus investigaciones que, si bien llegan a obtener remociones importantes del contaminante, las propiedades del suelo no son las mismas luego de que se ha aplicado la remoción electrocinética y que es necesario realizar modificaciones para recuperar el suelo a una condición similar a la inicial. Este efecto está relacionado con las presiones electroosmóticas que se producen y el conocido fenómeno de acoplamiento entre el flujo del fluido intersticial, presiones de poros y estado tensional del suelo.

En la Tabla 5.1, se recopilan los ensayos realizados y la remoción alcanzada en electrocinética por diferentes autores en otras partes del mundo. Se observa que se ha trabajado principalmente con suelos arcillosos y/o limosos, de grano fino y con múltiples contaminantes. Las remociones alcanzadas en todos los casos varían entre un 45% y un 95%.

5.4. Materiales y métodos

5.4.1. Sedimento

El sedimento ensayado es una arena blanca comercial proporcionada por la empresa Zoxi S.A. Es una arena media, cuarzosa, bien seleccionada y de origen fluvial. Este

material fue clasificado como SP, arena mal graduada o bien seleccionada, según el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS), ASTM D2487 (ASTM, 2007). En la Figura 5.1, se presenta la curva de distribución granulométrica de la arena ensayada siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D422 (ASTM, 2007). A partir de la curva granulométrica determinada, se desprende que la arena está caracterizada por un coeficiente de uniformidad $C_u = 1,58$ y un coeficiente de curvatura $C_c = 0,99$ (Musso, 2011).

Tabla 5.1. Remoción por electrocinética en ensayos de laboratorio.

Material poroso	Contaminantes	% Remoción	Referencia
Suelos de baja permeabilidad	As, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, Mn, Mo, Zn	85 - 95 %	Yeung et al. (1997)
Caolinita	As, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, Mn, Mo, Zn	90%	Pamukcu y Wittle (1992)
Suelos de alta permeabilidad	As, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, Mn, Mo, Zn	65%	Chilingar et al. (1997)
Arcilla (Corea)	Pb	88%	Chung y Kamon (2005)
Calcita, dolomita clinoptilolita, minerales de arcilla. (Turquía)	Pb	60-70%	Altin y Degirmenci (2007)
Caolinita	Pb	50-95%	Altin y Degirmenci (2007)
Caolinita	Pb	45%	Wang et al. (2006)
Caolinita	Cd	67%	Wang et al. (2006)
Caolinita	Cr	52%	Wang et al. (2006)
Caolinita	Zn	61%	Wang et al. (2006)
Caolinita	Cs	60%	Al-Shahrani y Roberts (2005)
Suelo contaminado con uranio (Corea)	U	96.8	Kim et al. (2011)
Suelos de arrozales (Corea)	Cu, As, Pb	75% (Cu)	Ryu et al. (2011)
		60% (Pb)	
		43% (As)	
Suelo franco limoso	Hidrocarburos	73%	Pazos et al. (2011)

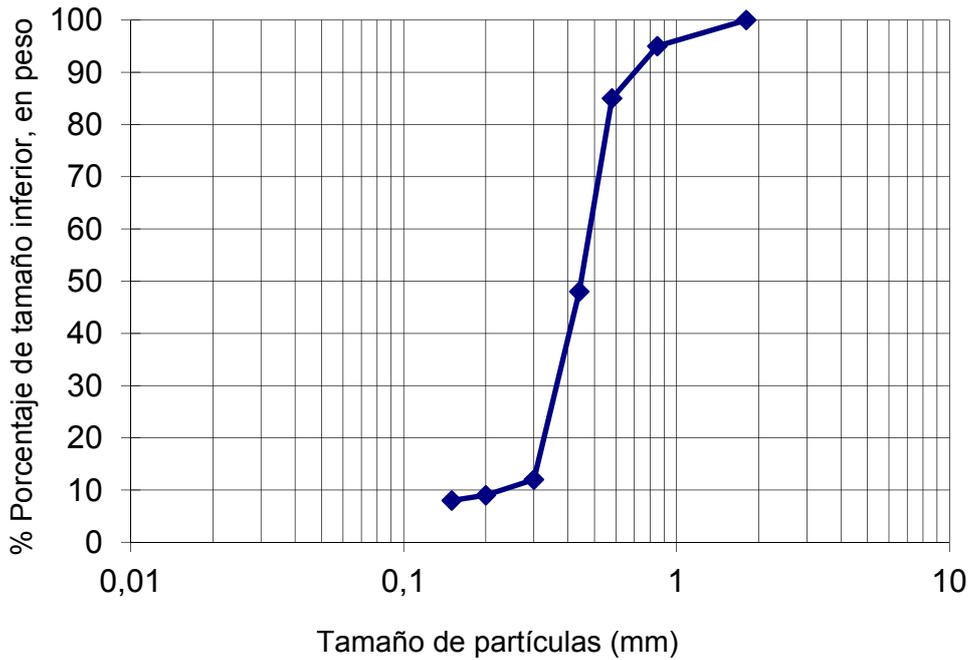


Figura 5.1. Curva de distribución granulométrica de la arena ensayada.

La arena se lavó en tamiz N°100, se colocó en una mufla a 600 °C durante 5 horas para calcinar toda materia orgánica que pudiera existir y luego se lavó nuevamente en tamiz N°100 y se secó en estufa a 100 °C antes de ser utilizada. El contenido de materia orgánica de esta arena es 0,1 %.

En la Figura 5.2, se muestran las imágenes obtenidas en lupa y microscopio de la arena lavada pre y pos calcinación a diferentes aumentos.

5.4.2. Soluciones ensayadas

Las soluciones de arsénico ensayadas fueron preparadas a partir de la disolución de trióxido de arsénico (As_2O_3) en un medio alcalino obtenido con hidróxido de sodio (NaOH) y agua deionizada. Las concentraciones de arsénico utilizadas en los ensayos de electrocinética variaron de 0 a 25 mg/L. La oxidación inicial de las soluciones se realizó con hipoclorito de sodio (NaClO) para tener en cada solución preparada 2,2 mg/L de cloro activo, garantizando la oxidación completa de la muestra. Las concentraciones de arsénico fueron determinadas en todos los casos con el procedimiento descrito en el Capítulo 3.

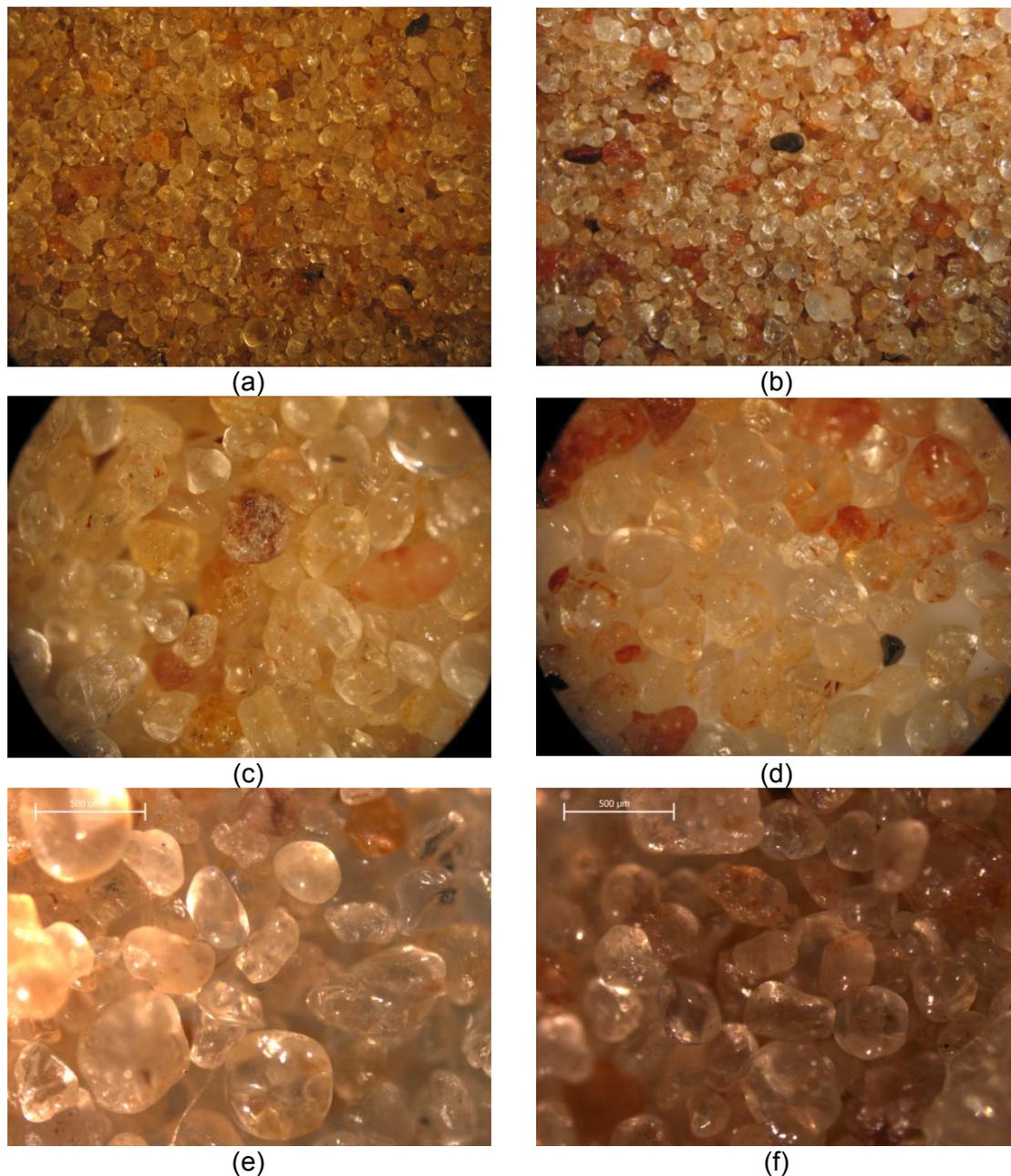


Figura 5.2. Imágenes en lupa y microscopio de la arena blanca (AB) y arena blanca calcinada (ABC). (a) AB 1.25x. (b) ABC 1.25x. (c) AB 5x. (d) ABC 5x. (e) AB 4x. (f) ABC 4x.

Para el análisis de fuerza iónica en las muestras ensayadas se prepararon soluciones de arsénico ya oxidado con diferentes concentraciones de NaCl: $6 \cdot 10^4$ mg/L, $6 \cdot 10^3$ mg/L, $6 \cdot 10^2$ mg/L, $6 \cdot 10^1$ mg/L. La fuerza iónica en una solución es función de la concentración de los iones disueltos en ella. La multivalencia de los electrolitos presentes en la solución aumenta la fuerza iónica con respecto a la concentración. Sin embargo, en el caso de cloruro de sodio, NaCl, la fuerza iónica es igual a la concentración, dado que en el medio hay iones Na^+ y Cl^- en solución, ambos de igual carga, 1, pero con signo contrario.

5.4.3. Celdas y electrodos

Se diseñó y construyó una celda de acrílico para los estudios de desplazamiento de As dentro de los poros del suelo cuando se aplica corriente eléctrica. Ésta consiste en una caja rectangular de 350 mm de largo por 50 mm de ancho con tres compartimientos en su interior, según puede observarse en la Figura 5.3. Los compartimientos en los extremos son de 50 x 50 mm y el central de 250 x 50 mm; ellos están divididos por separadores de acrílico homogéneamente perforados para permitir el flujo de líquidos. Sobre cada uno de estos separadores se colocó un papel de filtro para impedir la migración de finos y, al mismo tiempo, permitir el flujo agua.

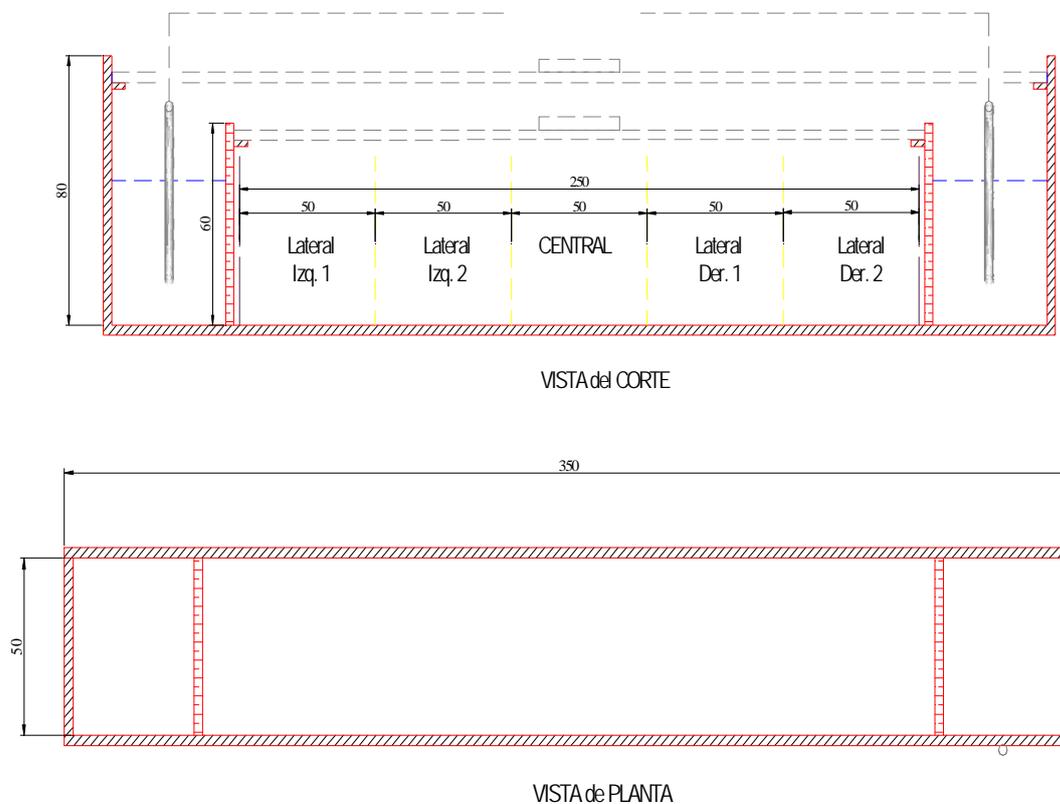


Figura 5.3. Corte y vista de la celda construida para los ensayos de electrocinética (dimensiones en mm).

En cada compartimiento externo o cuenco se colocan, los electrodos sumergidos en la solución del líquido con el que se ha saturado la muestra y se los conecta al generador del voltaje. Los electrodos más adecuados para la aplicación de electrocinética son aquellos que son inertes a la disolución anódica, tales como el grafito, platino, oro y plata (Virkyute et al., 2002). En esta investigación, se utilizan electrodos de grafito siguiendo los lineamientos de otros autores (Chung y Kamon, 2005; Wang et al., 2006;

Altin y Degirmenci, 2007). Los electrodos seleccionados fueron barras de grafito de 8 mm de diámetro y placas de 45x45x8 mm, grado LK9001CE, densidad 1,75 g/cm³ y tamaño promedio grano de 800 micrones. Algunos ensayos se realizaron con barras de acero inoxidable para evaluar su comportamiento, pero se observó una alta corrosión por lo que se descartó su uso para estos ensayos.

5.4.4. Equipamiento

Para la generación de voltaje se utilizó un generador Agilent 34410 A cuyo rango es de 0,00 a 60,00 V de corriente continua y una apreciación de 0,01 V. La corriente eléctrica se midió con un multímetro Agilent 34410A con precisión de miliamperes.

Los parámetros de temperatura, pH, conductividad eléctrica (CE) y el potencial redox (Eh) se midieron con un electrodo Hanna modelo HI 98129 con rango de temperatura de 0,0 a 60, 0°C, de pH de 0,00 a 14,00, CE de 0 a 3999 uS/cm, y que tiene una resolución de 0,1°C; 0,01 pH; y 1 uS/cm.

5.5. Ensayos experimentales

Los resultados de los ensayos de electrocinética en laboratorio se han realizado tanto en medio acuoso como en suelo, variando las condiciones de voltaje y corriente, tiempo de aplicación del voltaje, estado de oxidación del arsénico y fuerza iónica.

Para la preparación de las muestras con suelo, se pesaron 425 g de arena previo lavado, calcinado, pos-lavado y secado, y 90 g de solución de arsénico. Se mezclaron la arena y la solución y se colocó en forma homogénea la mezcla húmeda en el compartimiento central de la celda, correspondiente a las secciones LI₁ + LI₂ + C + LD₁ + LD₂ (Figura 5.4). Se compactó y acomodó la muestra de tal manera que su altura fuera uniforme e igual a 25 mm en todos los casos para garantizar una densidad y porosidad uniforme en todas las celdas ensayadas (Tabla 5.2).

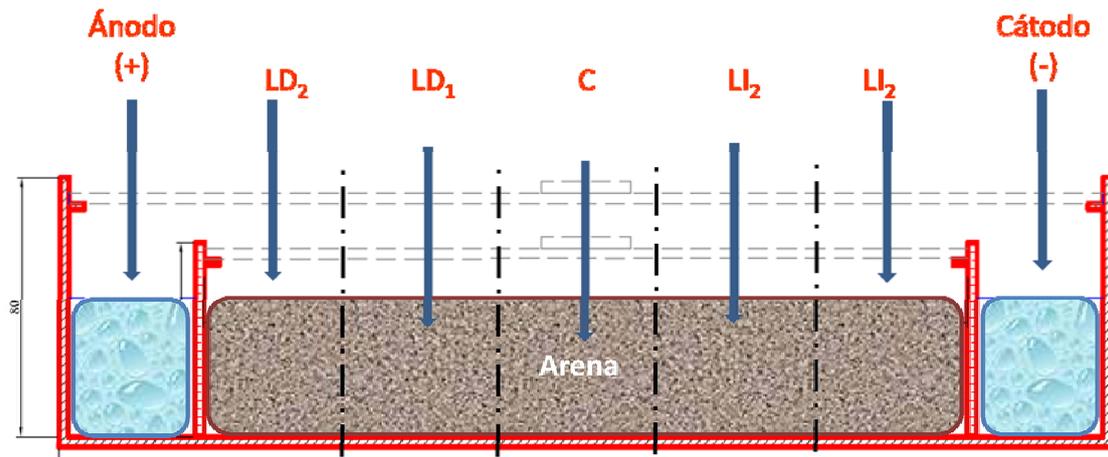


Figura 5.4. Esquema de la celda utilizada para ensayos de electrocinética. Designación de las secciones de la celda.

Una vez colocado el suelo en el compartimento central se preparó la misma solución con la cual se ha saturado de líquido el suelo y se le agregó cloruro de sodio (3 g/L) para lograr una mayor conductividad en los cuencos. Se enrazaron los compartimentos extremos (cuencos) al nivel del suelo en el compartimento central (25 mm). Se colocaron en ambos extremos los electrodos de grafito y se los conectaron al generador de voltaje. Desde el instante inicial que comienza a circular corriente eléctrica, se midió el voltaje y la corriente en la celda.

Tabla 5.2. Propiedades de las muestras ensayadas

Parámetro	Valor
Humedad (w)	21,1%
Densidad seca [g/cm ³]	1,70
Grado de saturación (S)	1,00

Una vez transcurrido el tiempo de aplicación del potencial eléctrico en la muestra, sin desconectar los electrodos del generador de voltaje, se extrajeron las soluciones de los cuencos pertenecientes al ánodo y al cátodo. Para analizar la solución de agua inmersa en los poros del suelo, se seccionó la muestra en cinco partes iguales (cada una de ellas de 50 x 50 x 25 mm) comenzando desde la sección próxima al ánodo con separadores de acrílico, cuidando de preservar cada una de las secciones y evitando que se produzca mezcla de los fluidos intersticiales entre muestras. Se extrajeron de cada zona 80 g de suelo saturado y se colocaron en un tubo falcon para ser centrifugados y extraer el líquido a analizar. El resto de la muestra se utiliza para

determinar la humedad final. Cada una de estas secciones han sido denominada de derecha a izquierda de la celda de la siguiente manera: el líquido extraído del ánodo (+); luego, LD₂, LD₁, C, LI₁, LI₂ y (-) la muestra extraída en el cuenco del cátodo, según esquema de la Figura 5.4. En la Tabla 5.3 se presentan las principales condiciones de cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 5.3. Muestras ensayadas

Cod.	Medio físico	Solución	Oxidación	Concentración (As)	Voltaje	Tiempo
C1W	Agua	As (V)	Si	5 mg/L	60,00 V	48 h
C1M	Arena	As (V)	Si	10 mg/L	0,00 V	48 h
C2M	Arena	As (III)	No	10 mg/L	0,00 V	48 h
C3M	Arena	As (V)	Si	10 mg/L	15,00 V	48 h
C4M	Arena	As (V)	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C1N	Arena	As (V) + 6.10 ⁴ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C2N	Arena	As (V) + 6.10 ³ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C3N	Arena	As (V) + 6.10 ² m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C4N	Arena	As (V) + 6.10 ¹ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C2Ñ	Arena	As (V)	Si	10mg/L	25,00 V	24 h
C4M	Arena	As (V)	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C3Ñ	Arena	As (V)	Si	10 mg/L	25,00 V	72 h
C4M	Arena	As (V)	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C3P	Arena	As (V)	Si	1 mg/L	25,00 V	48 h

5.6. Resultados y análisis

5.6.1. Ensayos en líquidos

Se realizaron ensayos de electrocinética en soluciones de arsénico donde, debido a las características del ensayo, éste se comporta como una celda electrolítica por tratarse de ensayos en líquidos (Figura 5.5). Se ensayaron soluciones de arsénico con diferentes concentraciones y estados de oxidación utilizando electrodos con diferente geometría, tal como se describe en apartado anterior.

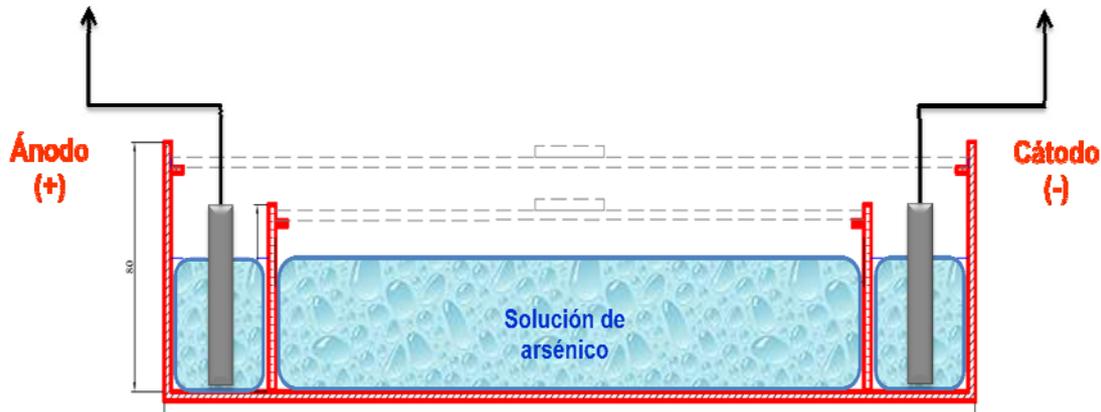


Figura 5.5. Esquema de la celda para la remoción de arsénico en medio acuoso.

En la Figura 5.6 se presenta la influencia del tiempo de ensayo en la remoción del arsénico en las dos regiones extremas de la celda donde se encuentran los electrodos. Estos ensayos se realizaron con placas de grafito, concentración inicial de arsénico $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $60,00 \text{ V}$ y $0,0021 - 0,0026$ de corriente. Se observa que a las 200 h de corrido el ensayo ya se ha removido un 90 % el arsénico del agua.

Los valores de pH en los extremos de la celda, ánodo y cátodo resultaron de 2,00 y 13,00 respectivamente. Estos valores extremos se alcanzan en las primeras horas de ensayo. Este proceso de cambio abrupto de pH es más rápido al aumentar el voltaje.

Los muestreos fueron realizados mientras se aplicaba el voltaje. En el cuenco donde se encuentra el cátodo (-), la disminución de la concentración de arsénico se atribuye a la migración de éste debido a la repulsión coulombica ya que el arseniato tiene carga negativa a los pH ensayados. Por otro lado, en la región del ánodo (+) la disminución de la concentración con el tiempo se atribuye a la fijación del arseniato al electrodo, también debido a atracción coulombica. Este efecto se manifiesta como una disminución del arsénico libre o en solución en el cuenco, aunque adherido al electrodo se encuentre una mayor cantidad del mismo.

Con los electrodos cilíndricos de grafito, se obtuvieron remediaciones que alcanzaron sólo el 20 % de remoción de arsénico en igual tiempo de aplicación que con la placa de grafito. El motivo es la relación del área de aplicación del voltaje entre la placa y el cilindro de grafito. Por la Ley de Ohm, a igual voltaje aplicado, si disminuye el área, aumenta la resistencia y, por lo tanto, disminuye la corriente. En ensayos realizados con electrodos metálicos, la corriente era significativamente mayor pero el líquido se evaporaba y enturbiaba por desprendimiento del material del propio electrodo. Ensayos realizados con soluciones no oxidadas (As III) a $20,00 \text{ V}$ y placas de grafito

no presentaban ninguna disminución de las concentraciones de arsénico a las 24 h mientras que sí se observaban remociones en soluciones oxidadas (As V) para las mismas condiciones de ensayo. En virtud de ello, se determinó que las mejores condiciones para las remociones en la celda diseñada se logran con soluciones oxidadas y los electrodos con una geometría de tipo placa.

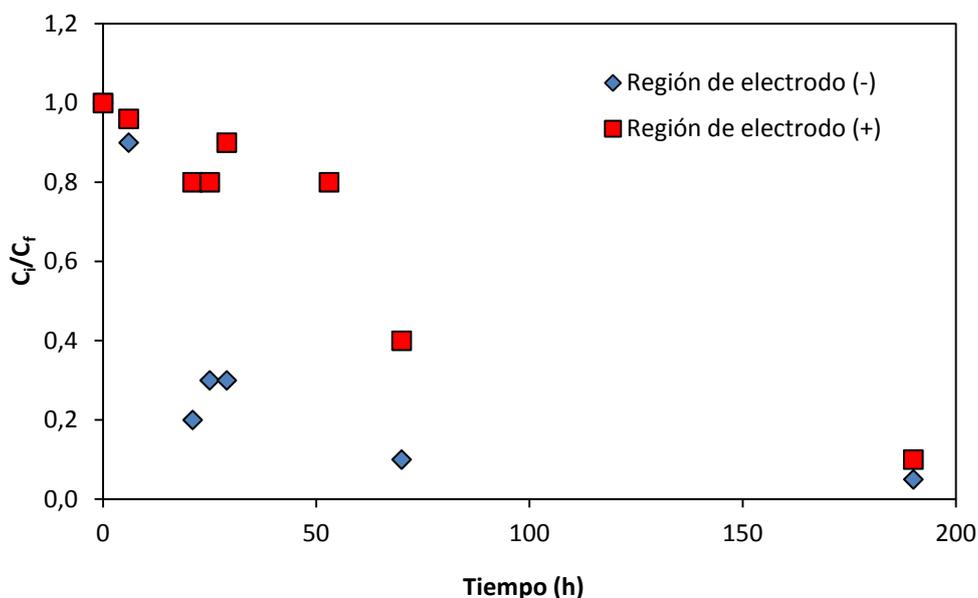


Figura 5.6. Remediación electrocinética en solución de arsénico. $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $C_0 =$ concentración inicial; $C_f =$ concentración final. Electrodo = placa de grafito.

5.6.2. Ensayos en arena

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en ensayos de electrocinética en la arena. Se evalúan los efectos de la variación del voltaje, fuerza iónica, concentración inicial de arsénico y tiempo de aplicación del campo eléctrico.

5.6.2.1. Influencia del voltaje

Tres celdas preparadas en iguales condiciones de densidad de la arena y concentración de arsénico se sometieron a voltajes iguales a 0, 15 y 25 V (Ensayos C1M, C2M, C3M y C4M de Tabla 5.3).

En la Figura 5.7 se presentan las concentraciones finales de arsénico dentro de los

poros de la arena. La concentración inicial de As fue de 10 mg/L, el pH = 8,00, el tiempo de aplicación del voltaje $t = 48$ h y los voltajes iguales a 0,00 15,00 y 25,00 V.

Para el ensayo realizado con voltaje nulo las concentraciones finales determinadas resultaron idénticas a las iniciales. Idénticos resultados se observaron tanto en la celda preparada con solución oxidada (C1M) como en la celda preparada con solución no oxidada (C2M). Este resultado permite verificar que la arena ensayada es no reactiva y que los demás mecanismos que pudieran producir variaciones de concentración de arsénico resultan despreciables. Por otro lado, en los ensayos realizados con 15,00 y 25,00 voltios se observa una clara influencia del voltaje en las concentraciones finales de arsénico. En general, cuando se aplicaron los voltajes indicados, la remoción de arsénico resultó mayor. Como la arena ensayada no tiene capacidad de adsorber el arsénico ni de reaccionar con él de manera significativa, las variaciones en las concentraciones finales se atribuyen a la remoción electrocinética o desplazamiento de las cargas como consecuencia del voltaje aplicado.

En este caso, el frente de avance de los compuestos arsenicales ocurre desde el cátodo al ánodo. Como la carga eléctrica del arseniato es negativa para las condiciones de pH y redox determinadas para el ensayo, éste se desplaza hacia el ánodo. Las máximas remociones alcanzadas bajo estas condiciones variaron entre el 50% y el 75% en proximidad del cátodo.

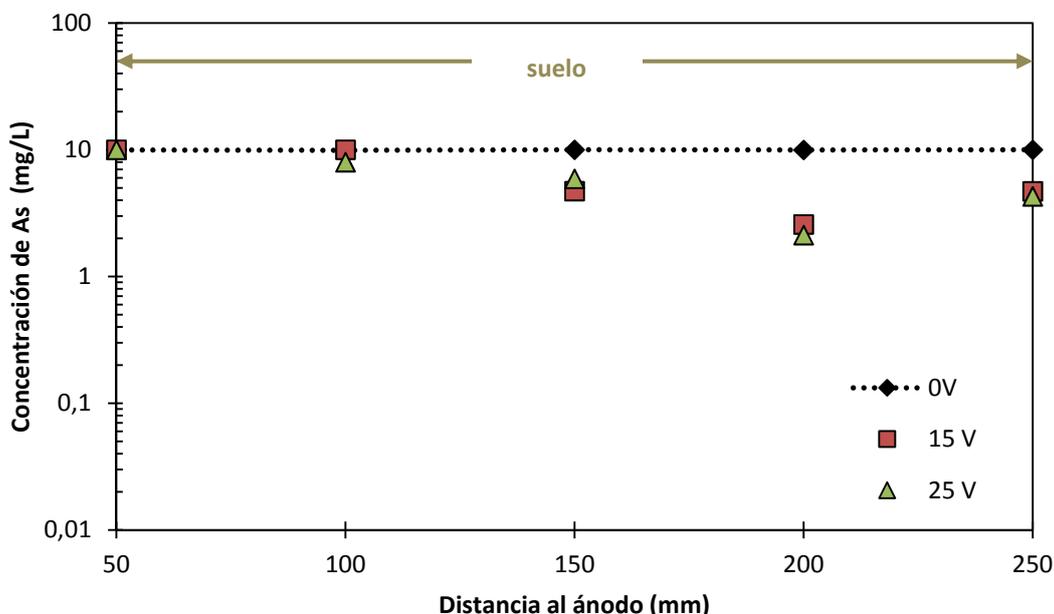


Figura 5.7. Concentraciones de arsénico variando el voltaje aplicado a la celda. $C_0 = 10$ mg/L y 48 h de aplicación. Celdas C1M, C3M y C4M.

En la Figura 5.8, se observan los valores de pH de las diferentes secciones de la celda. Bajo la condición de voltaje nulo, el pH en toda la muestra se mantiene constante en valores entre 7,60 y 8,00 e iguales al pH de equilibrio del suelo con la condición de humedad ensayada. Al aplicar el voltaje, el pH en cada sección se modifica y, al término de las 48 h, cerca del ánodo, el pH es extremadamente ácido y, en el cátodo, extremadamente básico. Al aumentar el voltaje, se hacen aún más marcadas estas diferencias de pH en los cuencos donde se encuentran los electrodos, con valores cercanos a 2,00 cerca del ánodo y entre 10,00 y 11,00 en proximidades del cátodo.

Los valores extremos de pH en los cuencos se condicen con los procesos de disociación de agua en los electrodos, lo que se confirmó mediante observaciones visuales por la aparición de burbujas en los mismos. Los valores bajos de pH en la región del ánodo se corresponden con la liberación de oxígeno (O_2), mientras que en el cátodo con la liberación de hidrógeno (H_2), tal como se presenta en el Apartado 5.2.

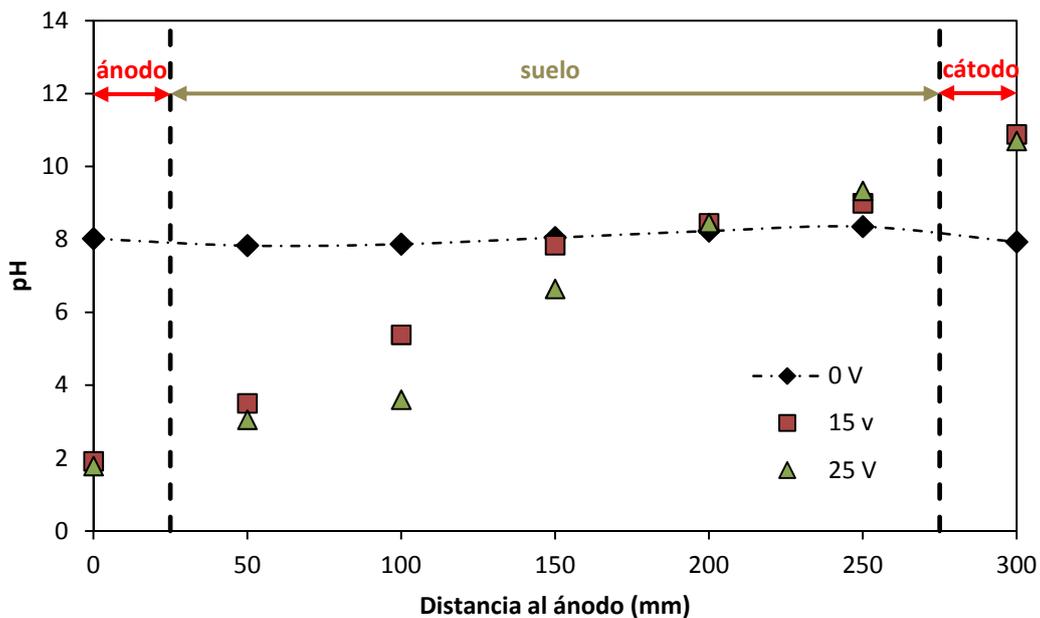


Figura 5.8. pH en función de la distancia al ánodo de las tres celdas analizadas para diferentes voltajes. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ y 48 h de aplicación. Celdas C1M, C3M y C4M.

En la Figura 5.9, se presenta la variación con el tiempo de la corriente eléctrica que circula por el suelo durante los ensayos de electrocinética. Cuando el voltaje es nulo, la corriente es nula. A medida que el voltaje aumenta, lo mismo ocurre con la corriente eléctrica, lo que permite determinar en forma aproximada la conductividad eléctrica de la muestra a partir de los principios de electricidad.

La corriente eléctrica determinada para voltajes de 15,00 a 25,00 V se mantuvo alrededor de 4×10^{-4} y $2,5 \times 10^{-3}$ amperes. En todos los casos, la corriente eléctrica mostró un ligero aumento con el transcurso del tiempo de ensayo. Este efecto se justifica en que, durante la aplicación del voltaje, la conductividad eléctrica de la muestra pasa de un estado transitorio a uno estacionario a medida que la distribución de iones en el seno de la muestra tiende hacia un equilibrio. La principal razón de esta redistribución de iones producto de la aplicación del voltaje se debe a la migración de los iones hidratados Na^+ y Cl^- producto de la disociación de la sal colocada en los cuencos extremos. Por lo tanto, al inicio del ensayo la conductividad en los cuencos es mayor que en el interior de la muestra lo cual se comporta como un circuito eléctrico en serie donde las conductividades (o resistividades) eléctricas en cada sección de la muestra varía a medida que se desplazan y cambia la concentración de iones.

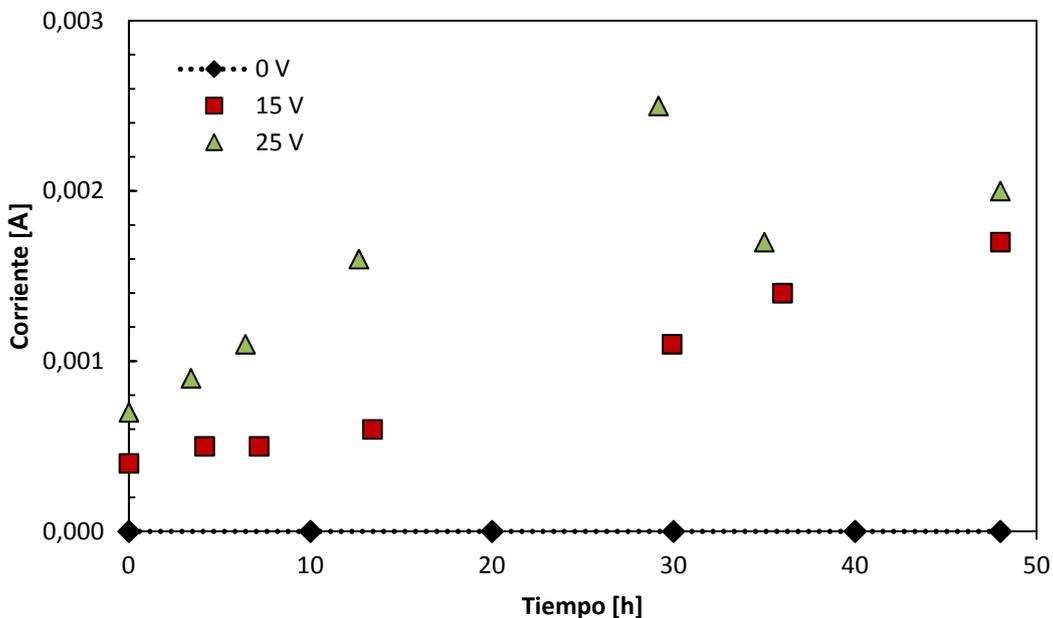


Figura 5.9. Corriente en el transcurso de los ensayos de las celdas a diferentes voltajes. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ y 48 h de aplicación. Celdas C1M, C3M y C4M.

La Figura 5.10 muestra la conductividad eléctrica del fluido intersticial en las distintas secciones de la muestra cuando se aplicaron voltajes iguales a 0,00, 15,00 y 25,00 V. Bajo la condición de voltaje nulo, las mayores conductividades en los cuencos se atribuyen al NaCl colocado en el mismo, mientras que en el interior de la muestra los valores de conductividad eléctrica resultaron inferiores.

El valor de conductividad en el líquido de una muestra crece con la concentración y movilidad de iones. Los medios más conductivos tienen mayor capacidad de transportar corriente eléctrica.

Al inicio del ensayo, las conductividades iniciales debieron ser todas iguales ya que el suelo fue colocado de manera homogénea dentro de la celda de ensayo. A las 48 h de colocada la muestra, se observaron variaciones de conductividad con valores altos cercanos a los 4800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en proximidades de ambos cuencos y un mínimo inferior a los 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el centro de la celda. Al no existir gradiente hidráulico, térmico ni eléctrico, la única fuerza motriz que justifica las tendencias de conductividad eléctrica observadas es el gradiente de concentración (Anexo II). Por lo tanto, las mediciones realizadas con voltaje nulo están capturando el desplazamiento de los iones por efecto de la difusión (ley de Fick).

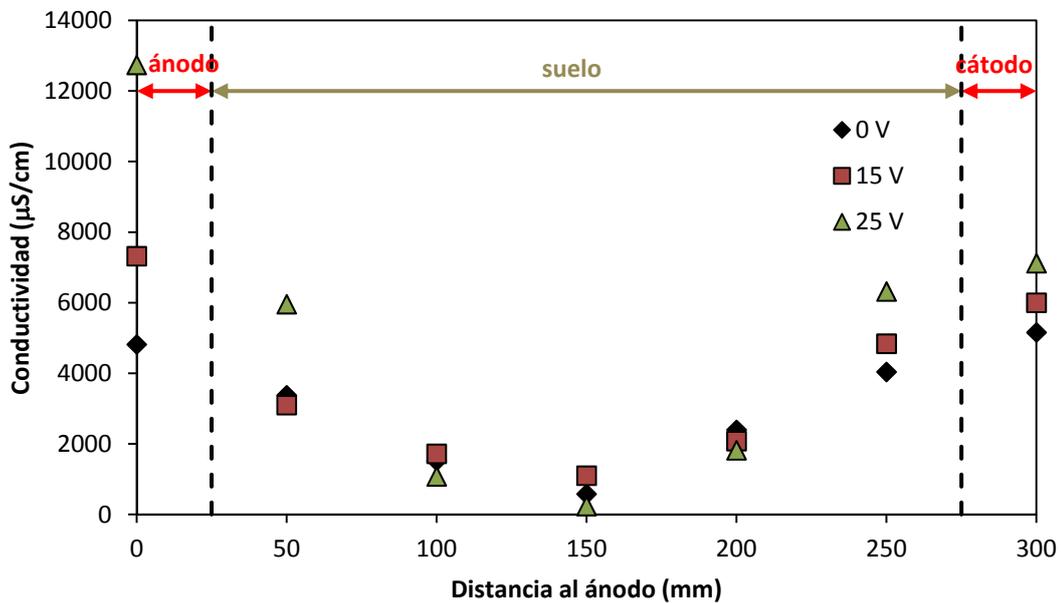


Figura 5.10. Conductividad respecto a la distancia al ánodo de las celdas a diferentes voltajes. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ y 48 h de aplicación. Celdas C1M, C3M y C4M.

En los ensayos donde se aplicó algún voltaje, se obtuvo una tendencia similar pero el aumento de conductividad desde los laterales hacia el centro creció con el voltaje. En estos casos, se observa que al efecto de difusión debe sumarse el efecto de flujo de iones producido por el campo eléctrico. Además, para ambos voltajes se obtuvo una respuesta asimétrica donde la conductividad en proximidades del ánodo resultó mayor que en proximidades del cátodo. Tendencias similares han sido previamente reportadas por Ahmad (2004). El NaCl colocado en ambos cuencos se disocia y el desplazamiento de los iones Na^+ y Cl^- son desplazados hacia el electrodo con carga eléctrica opuesta. Sin embargo, el tamaño de ion y la cantidad de moléculas de agua

en la primera capa de hidratación de cada uno de estos iones es diferente, por lo que la velocidad de desplazamiento resulta igualmente diferente al igual que el flujo electrosmótico de agua (Figura 5.11).

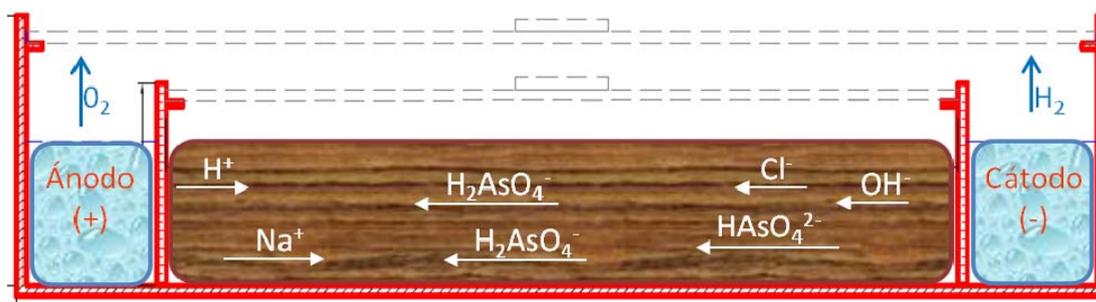


Figura 5.11. Configuración esquemática de la electromigración de los iones bajo un potencial eléctrico.

Al finalizar los ensayos, el cuenco del ánodo en todos los casos presentó un nivel de líquido superior al del cuenco del cátodo. Las variaciones de nivel se atribuyen a dos fenómenos que ocurren en forma simultánea. Por un lado, la disociación del agua en contacto con los electrodos y la liberación de gas H₂ y O₂ observada produce una ligera disminución del nivel de líquido en ambos cuencos. Por otro lado, también existe un flujo osmótico del agua hacia el ánodo que justifica el mayor volumen de agua en el cuenco que aloja a éste. Si bien la mayoría de los autores acuerdan en que el flujo electrosmótico será en dirección hacia el cátodo, los autores Eykholt y Daniel (1994), West y Stewart (1995), Yeung et al. (1996) y Hsu (1997) determinaron que también es posible observar flujo hacia el ánodo en ensayos de largos periodos de aplicación de corriente en suelos de grano fino. Este fenómeno de reversibilidad puede atribuirse a la generación de un contraflujo asociado con el acoplamiento de los flujos hidráulico, químico, térmico y eléctrico descritos en el Anexo II.

La pérdida de volumen de líquido en los cuencos por disociación es un factor importante y evidente en los ensayos realizados. A partir de los ensayos realizados, es posible confirmar que este efecto aumenta con el tiempo de ensayo y/o el voltaje aplicado a la celda.

Cuando se produce la disociación de H⁺ y OH⁻ y su respectiva migración, los H⁺ tienen mayor movilidad que los OH⁻ y el flujo del agua se producirá de ánodo hacia el cátodo (Acar y Alshawabkeh, 1993).

En los suelos finos, bajo condiciones de pH por encima del punto isoeléctrico (PIE) las partículas del suelo presentan carga eléctrica neta negativa por lo que dentro de los poros se encuentran más cationes que aniones tal como lo explica la teoría de doble

capa eléctrica (Israelachvili, 1992; Adamson y Gast, 1997). Al aplicar un voltaje, los cationes hidratados se dirigen al cátodo y los aniones hidratados al ánodo. Luego, existe un flujo neto electroosmótico desde el ánodo hacia el cátodo debido a la mayor cantidad de cationes que de aniones (Acar, 1992; Mitchell y Soga, 2005).

En los ensayos realizados en arena fina, se tienen condiciones ideales de laboratorio que merecen un análisis particular. En primer lugar, la arena fina tiene una superficie específica muy baja por lo que el efecto de las cargas eléctricas puede considerarse despreciable en relación con el comportamiento esperado para los minerales de arcilla o suelos finos. Además, en las condiciones de ensayo, las concentraciones iniciales de iones esperadas resultan despreciables por tratarse de arena lavada. Por lo tanto, los únicos iones presentes son Cl^- y Na^+ , producto de la disociación del NaCl colocado en los cuencos. El ión sodio (Na^+) tiene un tamaño inferior al ión cloro (Cl^-) y atrae cada uno 4 a 5 y 1 a 2 moléculas de agua respectivamente en la primera capa de hidratación (Santamarina et al., 2001). Al aplicar un potencial eléctrico, los iones se desplazan arrastrando las moléculas de agua hacia los electrodos.

5.6.2.2. Influencia de fuerza iónica

En la Figura 5.12, se muestran las concentraciones finales de arsénico en celdas preparadas en iguales condiciones de densidad seca, concentración inicial de arsénico 10 mg/L, un voltaje de 25,00 V aplicados a 25 cm de longitud de celda, es decir, un gradiente de voltaje de 1,00 V/cm y con diferentes concentraciones de NaCl para evaluar el efecto de la fuerza iónica (muestras C1N, C2N, C3N y C4N de Tabla 5.3). En la Figura 5.13, se observan los pH determinados en cada una de las secciones de la celda. A medida que la concentración de NaCl es mayor, se observa un frente de avance básico mayor del cátodo hacia el ánodo, y en éste los valores más bajos de pH observados; es decir, con la mayor concentración de NaCl, los valores de pH se hacen más extremos.

La mayor remoción de arsénico luego de 48 h de aplicación del voltaje se observó en las secciones más cercanas al ánodo para cualquier concentración de sales. En general, existe una tendencia a que exista una mayor remoción con la concentración de sales. Las remociones obtenidas para la muestra sin adición de sales, o fuerza iónica nula, resultó muy por debajo de las muestras a las cuales se adicionó NaCl en distintas concentraciones.

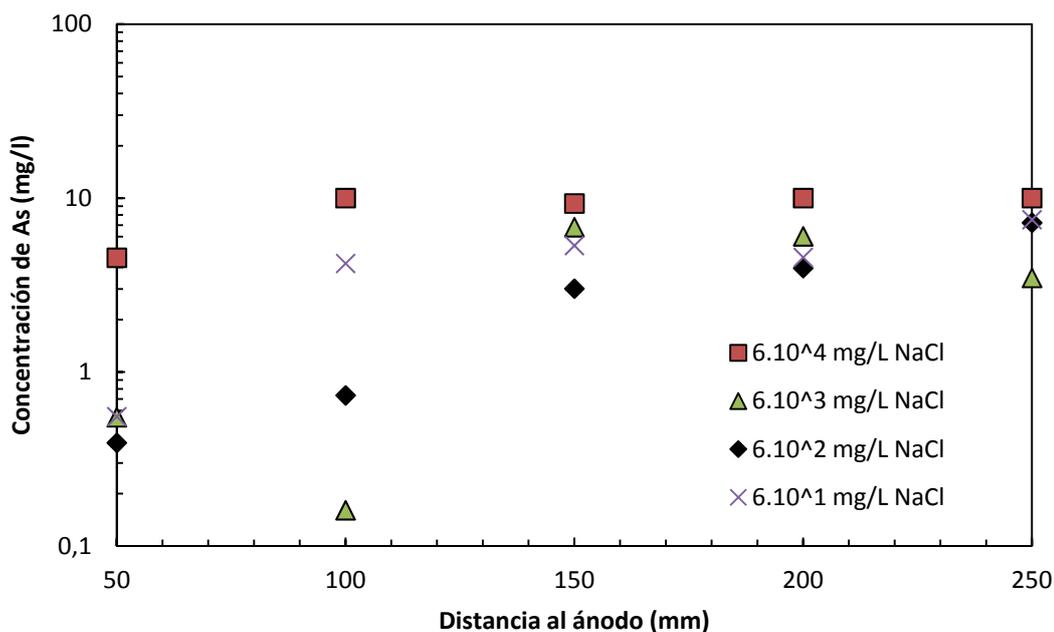


Figura 5.12. Concentraciones de As en función de la distancia al ánodo variando la fuerza iónica de las concentraciones iniciales. $V= 25,00$, $C_0= 10$ mg/L y 48 h de aplicación. Celdas C1N, C2N, C3N y C4N.

En la Figura 5.14, se muestran las corrientes eléctricas resultantes para cada una de las celdas ensayadas con concentraciones diferentes de NaCl. La corriente eléctrica mostró un aumento significativo cuando crece la concentración de iones. Por esta misma causa se produce un aumento de la conductividad eléctrica, la cual se presenta para cada sección de la muestra en la Figura 5.15. Las mayores conductividades y circulación de corriente eléctrica durante los ensayos justifican la mayor remoción de As observada en las muestras con mayor fuerza iónica (Figura 5.12). Estos resultados coinciden con las tendencias observadas por Virkutyte et al. (2002) y Sharma y Reddy (2004) quienes afirman que las concentraciones de iones en solución afectan la electromigración de contaminantes durante la remediación electrocinética.

La migración de iones sodio y cloro se produce hacia el cátodo y ánodo respectivamente, por lo que se mide mayor conductividad en los cuencos que en el centro de la celda. En el cuenco del ánodo, luego de 48 h de aplicación del voltaje, se evidenció olor a cloro posiblemente debido a la liberación de Cl_2 en proximidades del electrodo.

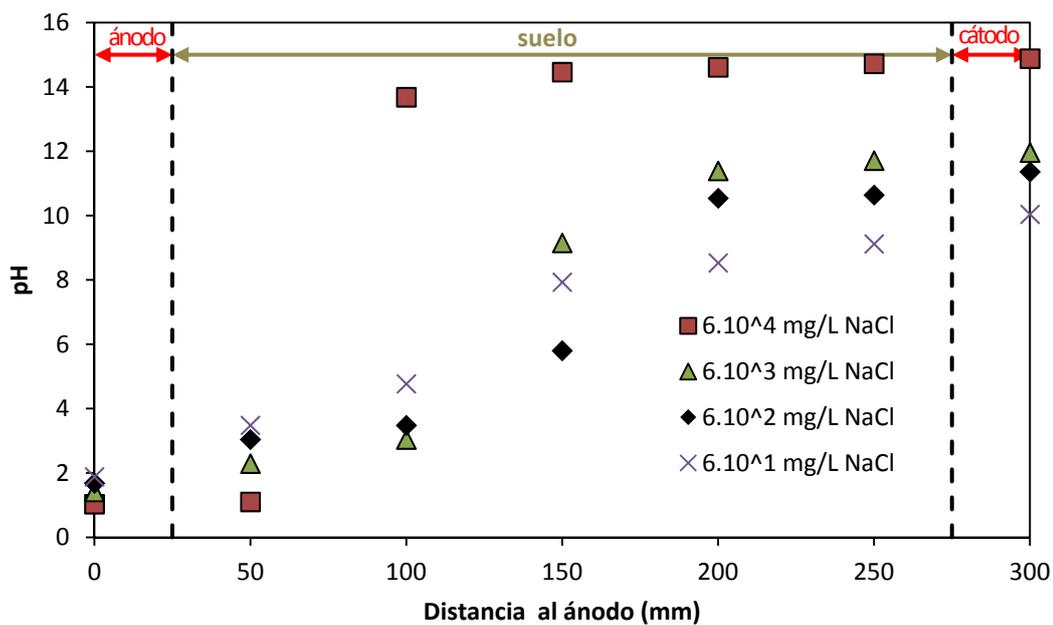


Figura 5.13. pH en función de la distancia al ánodo variando la fuerza iónica de las concentraciones iniciales. $V= 25,00$, $C_0= 10$ mg/L y 48 h de aplicación. Celdas C1N, C2N, C3N y C4N.

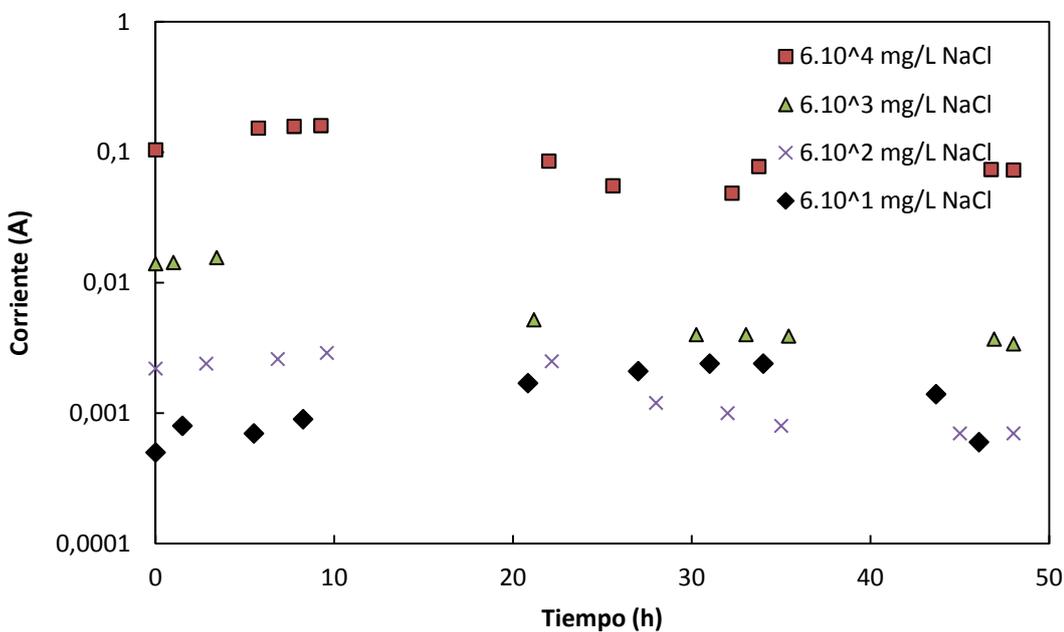


Figura 5.14. Influencia del tiempo en la corriente eléctrica en los ensayos de las celdas variando la fuerza iónica de las concentraciones iniciales. $V= 25,00$, $C_0= 10$ mg/L y 48 h de ensayo. Celdas C1N, C2N, C3N y C4N.

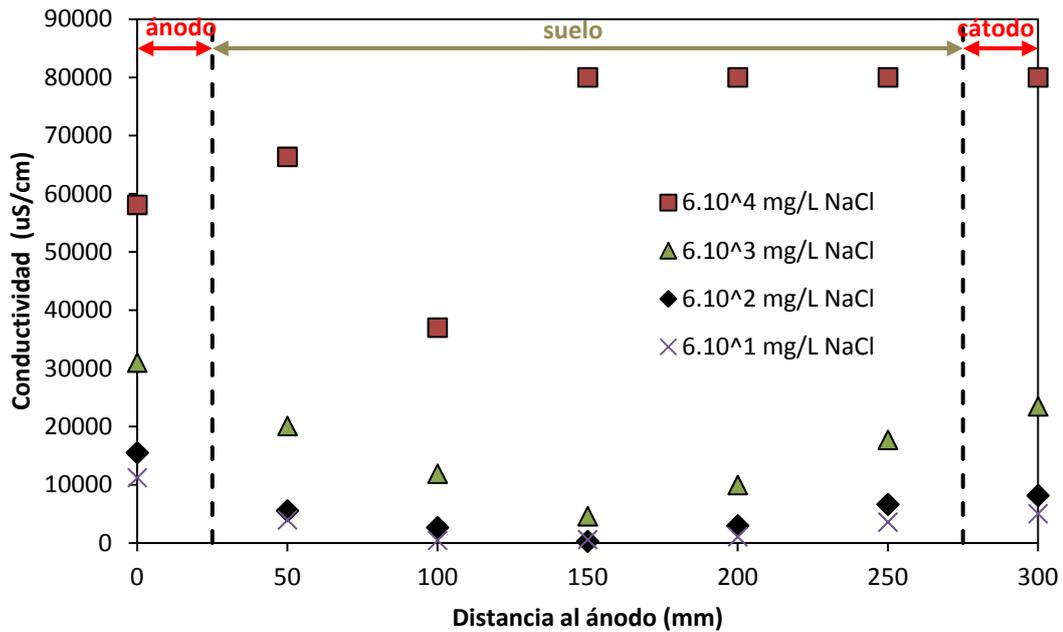


Figura 5.15. Conductividad respecto a la distancia al ánodo de las celdas con diferentes fuerzas iónicas $V= 25,00$, $C_0= 10$ mg/L y 48 h de ensayo. Celdas C1N, C2N, C3N y C4N.

5.6.2.3. Influencia de la concentración inicial de arsénico

En la Figura 5.15, se presenta la relación de concentraciones final a inicial de As en muestras ensayadas con diferentes concentraciones iniciales sometidas a un gradiente de voltaje de 1 V/cm durante 48 h (muestras C4M y C3M de Tabla 5.3).

Las remociones alcanzadas fueron superiores en las muestras con menor concentración inicial de arsénico. Sin embargo, las variaciones observadas pueden atribuirse a la influencia de la variabilidad espacial de los caminos de flujo y heterogeneidad a nivel de micro escala en las muestras ensayadas (las cuales se consideran homogéneas a macro-escala). Como ambas concentraciones no pueden justificar cambios en la viscosidad o permitividad dieléctrica del líquido, la permeabilidad electrosmótica (ecuación 5.4) resultaría similar en ambos casos, por lo que toda variación en la concentración final sólo puede atribuirse a efectos producidos por la micro-estructura de las muestras y/o posibles errores experimentales.

Por otro lado, la corriente, pH y conductividades eléctricas resultaron aproximadamente independientes de la concentración inicial de arsénico y con tendencias generales idénticas a las mostradas en el Apartado 5.6.2.1.

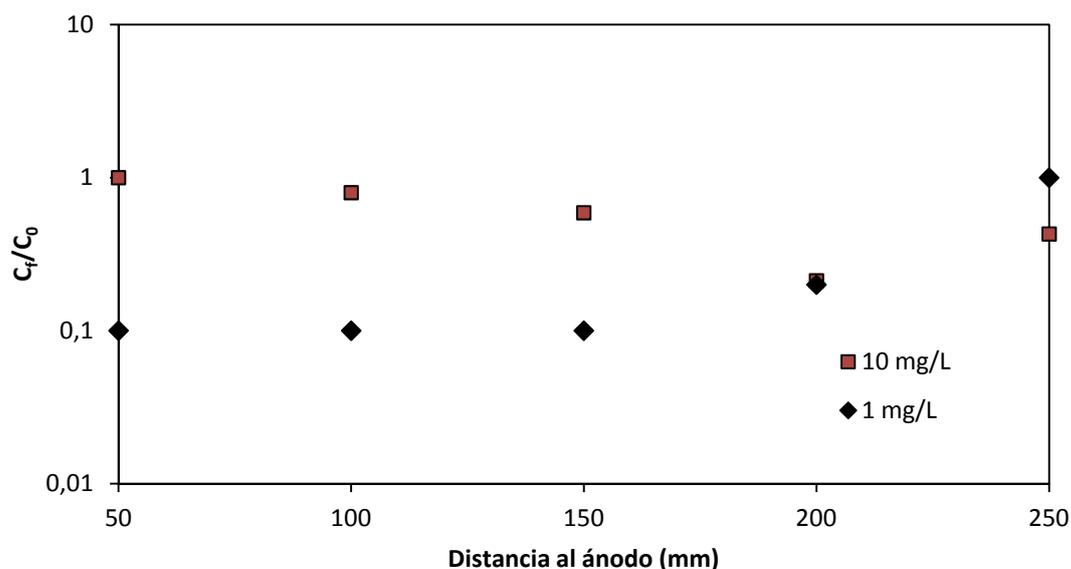


Figura 5.16. Concentraciones de As en función de la distancia al ánodo de celdas con 25,00 V, 48 h de aplicación y $C_0 = 1$ y 10 mg/L respectivamente.

5.6.2.4. Influencia del tiempo de remediación

La influencia del tiempo de aplicación del voltaje se determinó ensayando muestras gemelas preparadas con la misma concentración inicial de arsénico y densidad aplicando un voltaje de 1 V/cm durante 24, 48 y 72 h (muestras C2Ñ, C4M y C3Ñ de Tabla 5.3). En la Figura 5.17, se observan las variaciones de las concentraciones finales de arsénico determinadas al finalizar los ensayos de electrocinética. Los resultados obtenidos muestran variabilidades difíciles de explicar dentro de las muestras pero mayores remociones de arsénico cuando crece el tiempo de aplicación del voltaje.

Las Figuras 5.17 y 5.18 presentan los pH y conductividades eléctricas, respectivamente, determinadas en cada sección de la muestra para distintos tiempos de aplicación del voltaje. Los resultados obtenidos en ambos casos presentan tendencias similares a las descriptas en el Apartado 5.6.2.

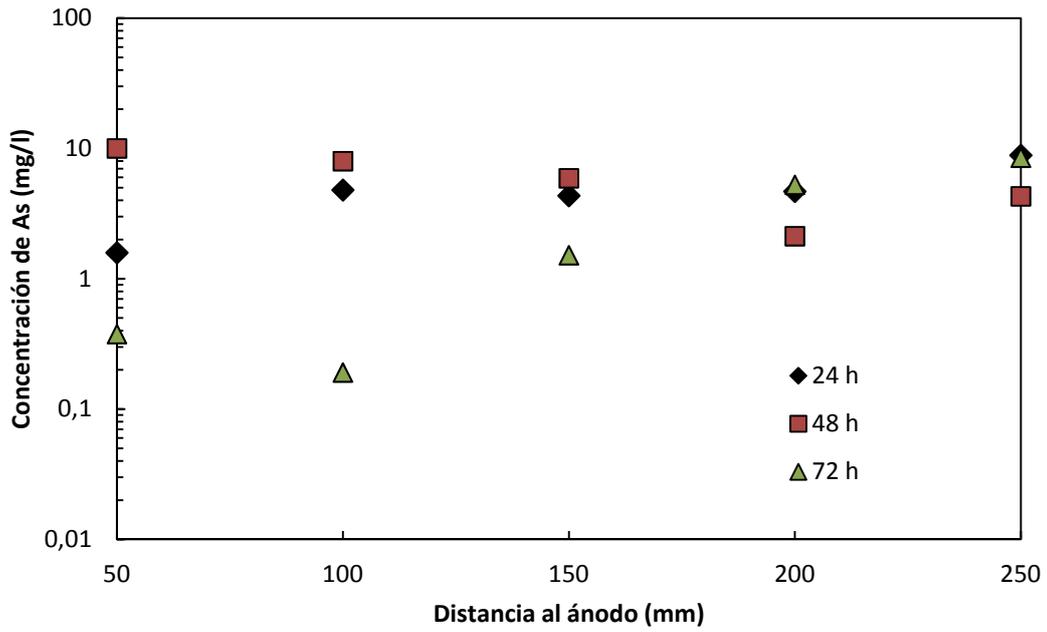


Figura 5.17. Concentraciones de As en función de la distancia al ánodo de celdas ensayadas a diferentes tiempos. Gradiente 1 V/cm y $C_0= 10$ mg/L. Celdas C2Ñ, C4M y C3Ñ.

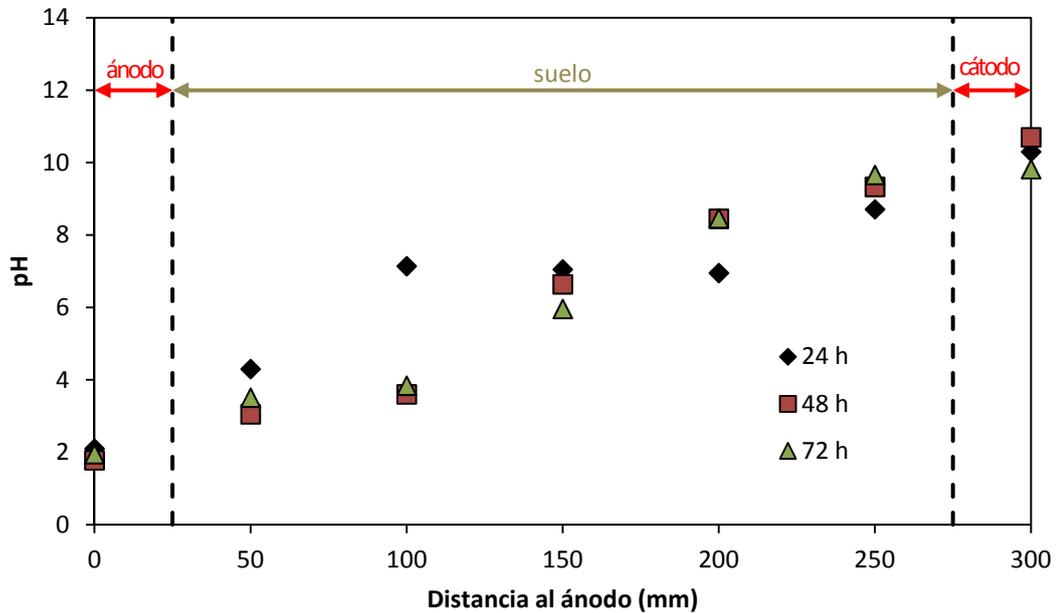


Figura 5.18. pH en función de la distancia al ánodo en celdas ensayadas a diferentes tiempos. Gradiente 1 V/cm y $C_0= 10$ mg/L. Celdas C2Ñ, C4M y C3Ñ.

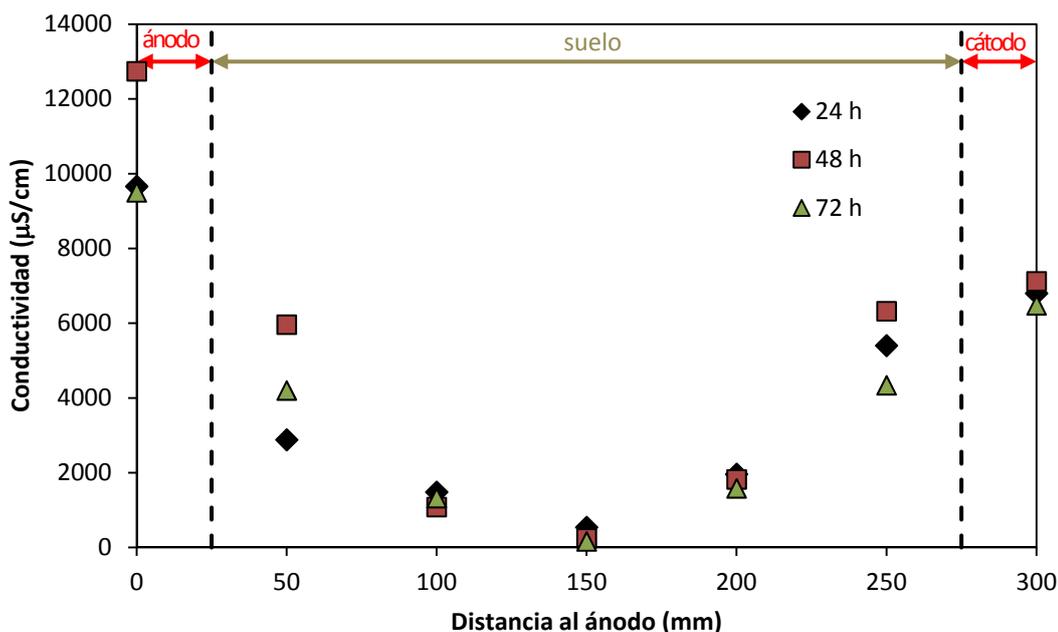


Figura 5.19. Conductividad respecto a la distancia al ánodo de las celdas sometidas a diferentes tiempos de ensayos. Gradiente 1 V/cm y $C_0 = 10$ mg/L. Celdas C2Ñ, C4M y C3Ñ.

5.6.2.5. Influencia de la especiación del arsénico

Durante los ensayos de electrocinética se modifican el potencial redox y pH del suelo por lo que las especies iónicas sufren alteraciones. Para cada uno de los ensayos, luego de desarmadas las muestras, se midieron el potencial redox y el pH del fluido intersticial en cada sector de las muestras. A partir de estos resultados, se determinó la especiación probable del arsénico partiendo de estudios realizados por Smedley y Kinniburgh (2002) y Masscheleyn (1991), los cuales se presentan en la Figura 5.20.

La Figura 5.20 presenta la especiación probable para los distintos ensayos, las cuales resultaron $H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} . En prácticamente todos los casos, el arsénico se encontraba como arseniato, con carga negativa, excepto para la especie $H_3AsO_4^0$ esperada en los cuencos del ánodo donde el pH alcanzó valores extremadamente bajos. Es importante destacar que, aún dentro de un mismo ensayo, a medida que se produce el desplazamiento del frente ácido desde el ánodo y los compuestos arsenicales viajan hacia este electrodo, la especiación puede ir variando desde la condición inicial de $HAsO_4^{2-}$ a $H_2AsO_4^-$. Al mismo tiempo, en proximidades del cátodo se produciría una transformación a AsO_4^{3-} lo cual también significa que se altera la movilidad de los compuestos.

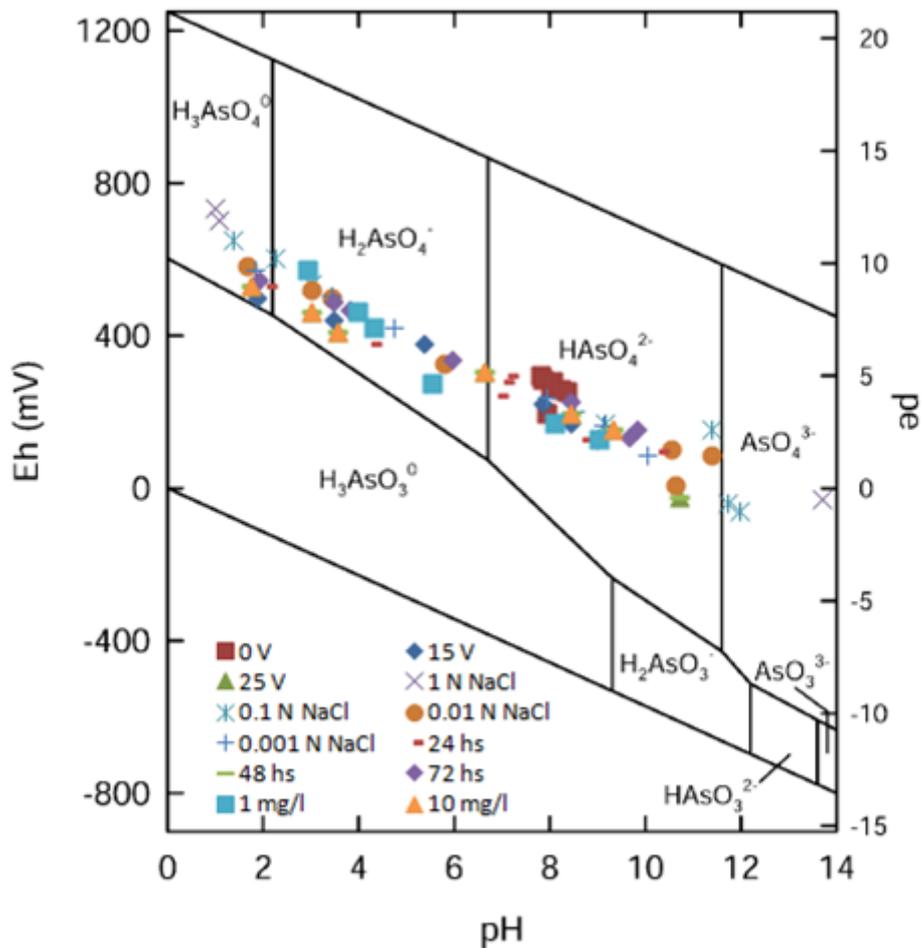


Figura 5.20. Especiación de arsénico de las muestras analizadas sobre gráfica de Smedley y Kinniburgh (2002).

5.7. Modelación numérica

Para la modelación numérica se parte de la ecuación de flujo (sección 5.2), considerando la presencia de un gradiente químico, eléctrico e hidráulico y considerando que los mecanismos de transporte de los iones que se tienen en cuenta son la difusión debido al gradiente de concentraciones y electromigración debido a la movilidad iónica.

Si para el transporte de masa unidimensional se asume que las reacciones químicas y flujo hidráulico son despreciables, el campo eléctrico se mantiene constante en el tiempo, y que la porosidad y conductividad hidráulica son constantes en el tiempo y espacio, considerando balance de masa, se obtiene (Al-Hamda y Reddy, 2008):

$$\frac{\partial nC_j}{\partial t} = D_j^* \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + (u_j^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad 5.9$$

Donde cada uno de los parámetros ha sido definido en la sección 5.2. Esta ecuación puede ser expresada mediante diferencias finitas como:

$$\begin{aligned} \frac{C_j^{t+\Delta t} - C_j^t}{\Delta t} = & \frac{D_j^*}{2n} \left\{ \left(\frac{C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}}{\Delta x^2} \right)^{t+\Delta t} + \left(\frac{C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}}{\Delta x^2} \right)^t \right\} \\ & - \frac{V_j}{2n} \left\{ \left(\frac{C_j - C_{j-1}}{\Delta x} \right)^{t+\Delta t} + \left(\frac{C_j - C_{j-1}}{\Delta x} \right)^t \right\} \end{aligned} \quad 5.10$$

Despejando la concentración en un paso de tiempo $t+\Delta t$, se obtiene:

$$\begin{aligned} C_j^{t+\Delta t} = & \frac{1}{\frac{1}{\Delta t} + 2r + \frac{V_j}{2n\Delta x}} \left[\frac{C_j^t}{\Delta t} + rC_{j+1}^{t+\Delta t} + C_{j-1}^{t+\Delta t} \left(r + \frac{V_j}{2n\Delta x} \right) + rC_{j+1}^t \right. \\ & \left. + C_j \left(-2r - \frac{V_j}{2n\Delta x} \right) + C_{j-1}^t \left(r + \frac{V_j}{2n\Delta x} \right) \right] \end{aligned} \quad 5.11$$

La ecuación (5.9) considera el desplazamiento de masa debido a fenómenos de difusión y electrocinética y permite determinar las concentraciones de iones a distintos intervalos de tiempo en toda la longitud de la muestra considerada.

La ecuación (5.9) fue utilizada para modelar los resultados experimentales obtenidos.

5.7.1. Modelación numérica del pH

Primero, se decidió modelar la variación de pH obtenida en los resultados de electrocinética, los cuales como se demostró en este Capítulo, se encuentran vinculados a la migración de iones dentro de los poros del suelo.

Durante los ensayos en el ánodo ($x=0$) se generan H^+ mientras que en el cátodo ($x=30$ cm) se generan OH^- . Esto indica que se generan dos frentes de avance, uno ácido y otro básico, que se desplazan en direcciones opuestas por difusión y electroósmosis. La distancia recorrida por cada especie depende del coeficiente de difusión y la carga eléctrica. En la zona ácida de la celda, la concentración total de protones (H^+_T) se calcula de la siguiente manera:

$$[H^+]_T = [H^+]_{ac} - [OH^-]_b + \sqrt{Kw} \quad 5.12$$

Siendo $[H^+]_T$ la concentración de protones totales, $[H^+]_{ac}$ la concentración de protones generados en el ánodo, $[OH^-]_b$ la concentración de oxidrilos generados en el cátodo, los cuales en cada punto se restan a los anteriores por reaccionar con los mismos y generar agua, y Kw la constante de disociación del agua ($1e^{-14}$) que indica los protones que se agregan por autoionización del H_2O .

En la zona básica de la celda, la concentración total de oxidrilos $[OH^-]_T$ se calcula como:

$$[OH^-]_T = [OH^-]_b - [H^+]_{ac} + \sqrt{Kw} \quad 5.13$$

Y mediante la constante de disociación del agua obtenemos los protones totales como:

$$[H^+]_T = \frac{Kw}{[OH^-]_T} \quad 5.14$$

En la Figura 5.21 se observa el resultado de la variación esperada del pH en el interior de la celda durante la remediación electrocinética, calculada a partir de modelación de los frentes de H^+ y OH^- . Para valores de tiempo mayores a 70 min, los valores superiores e inferiores se hacen asintóticos a $pH \approx 2$ en el ánodo y $pH \approx 11$ en el cátodo. Para 48 h de aplicación de voltaje en la celda los valores predichos con el modelo muestran un ajuste razonable con los resultados experimentales. Sin embargo, el frente modelado presenta una variación más abrupta que la determinada experimentalmente.

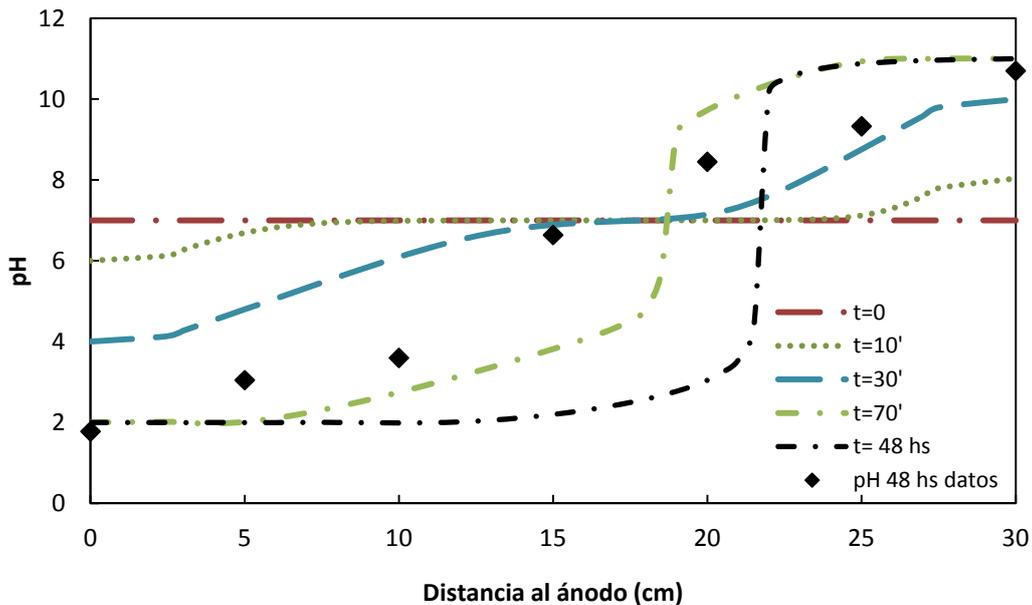


Figura 5.21. Variación de pH en matriz no reactiva, modelación y datos experimentales.

5.7.2. Modelación numérica del arsénico

La modelación incluye los efectos de la advección por electrocinética y la difusión y, considerando que se tiene una sola especie de arsénico, en este caso se modeló para la especie HAsO_4^{-2} .

Primero, se suman los efectos de la advección electrocinética, que son función de la concentración y la velocidad electrocinética, v_j , según:

$$C_{x,t} = C_{x,t-1} + \left(F_{x-1,t-1} \frac{\Delta t}{\Delta x} \right) - \left(F_{x+1,t-1} \frac{\Delta t}{\Delta x} \right) \quad 5.15$$

donde $F_{x-1,t-1}$ es flujo másico del espacio "x-1" calculada como:

$$F_{x-1,t-1} = C_{x-1,t-1} * n * v_j \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad 5.16$$

y, de manera análoga, $F_{x+1,t-1}$ es el flujo másico de la posición "x" hacia "x+1".

A partir de la advección se pudo modelar la difusión, ya que, si no, es imposible con una concentración igual en toda la celda al ser la diferencia de concentraciones lo que impulsa este mecanismo. La difusión en cada punto se calculó según:

$$C_{x,t} = \left[(C_{x+t,t-1} - C_{x,t-1}) - (C_{x,t-1} - C_{x-1,t-1}) \right] \operatorname{erfc} \frac{\Delta x}{2\sqrt{D \cdot \Delta t}} \quad 5.17$$

Donde $C_{x+1,t-1} - C_{x,t-1}$ involucra la difusión desde la zona de mayor concentración "x+1" hacia la posición "x" y $C_{x,t-1} - C_{x-1,t-1}$ representa la difusión desde la posición "x" hacia la zona de menor concentración "x-1".

Así, entonces, la advección de HAsO_4^{-2} se produce desde el ánodo (electrodo negativo, repele el anión) hacia el cátodo, mientras que la difusión se produce en dirección contraria, contraflujo, generada simplemente por un incremento en la concentración de la especie en la zona catódica.

La concentración en cada punto x, a cada tiempo t, será entonces igual a:

$$C_{x,t} = \left[(C_{x+t,t-1} - C_{x,t-1}) - (C_{x,t-1} - C_{x-1,t-1}) \right] \operatorname{erfc} \frac{\Delta x}{2\sqrt{D \cdot \Delta t}} \quad 5.18$$

$$C_{x,t} = C_{x,t-1} + C_{x-1,t-1} * n * v_j \frac{\Delta t}{\Delta x} - C_{x+1,t-1} * n * v_j \frac{\Delta t}{\Delta x} + [(C_{x,t,t-1} - C_{x,t-1}) - (C_{x,t-1} - C_{x-1,t-1})] \operatorname{erfc} \frac{\Delta x}{2\sqrt{D \cdot \Delta t}} \quad 5.19$$

La modelación cumple con las condiciones de borde de la celda ensayada y con las tendencias generales.

En la Figura 5.22, se presentan los resultados obtenidos de la modelación de la variación de las concentraciones de arsénico en la celda no reactiva y los datos experimentales para ensayos de 48 horas.

Los valores adoptados en las ecuaciones son para el coeficiente de difusión del arsénico, $1.16 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ (Vrijenhoek et al., 2000), una porosidad de 0,28, la constante de Faraday (F) igual a 96485 C/mol; la constante de los gases (R) igual a 8,314 J/K/mol y la temperatura (T) de 297,15 K.

El parámetro de ajuste de este modelo ha sido la permeabilidad electroosmótica (Ke) definida en la ecuación 5.4. El valor de este parámetro resulta igual a $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$.

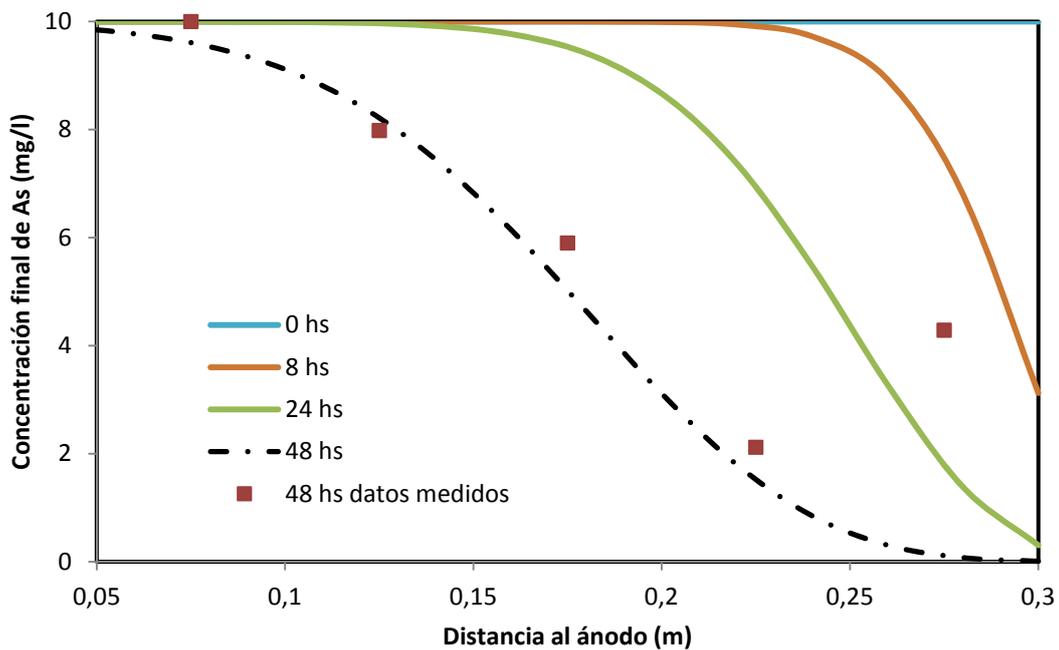


Figura 5.22. Variación de las concentraciones de arsénico en la matriz no reactiva, modelación y datos experimentales.

5.8. Conclusiones

Se demostró que la remediación electrocinética permite desplazar compuestos arsenicales dentro de los poros de suelos arenosos finos. A partir de resultados experimentales, se determinó la influencia del voltaje, fuerza iónica, variación de concentraciones y tiempo de ensayo en la eficiencia de la remediación.

El pH de las celdas se estabiliza rápidamente en valores ácidos en el ánodo y básicos en el cátodo con una variación gradual dentro de la celda que depende de la conductividad del fluido intersticial. Esta variación gradual puede ser determinada en forma aproximada mediante modelos simples de transporte de masa unidimensionales.

La corriente eléctrica tiene una leve tendencia a aumentar con el tiempo de ensayo. Esta tendencia se atribuye a la migración de iones dentro de los poros del suelo. La concentración de iones o fuerza iónica altera no sólo la conductividad de la muestra y del fluido intersticial sino también la migración de iones dentro de los poros del suelo debido a la acción de un campo eléctrico. A mayor fuerza iónica, la conductividad del fluido intersticial aumenta y con ello la corriente eléctrica que circula por el suelo lo que resulta en una mayor migración de los compuestos arsenicales.

A medida que se aumenta el voltaje, se observa una leve mejora en la remoción. Un efecto similar se obtuvo al aumentar el tiempo de aplicación del voltaje. El efecto obtenido experimentalmente para el tiempo y voltaje se encuentra dentro de la variación esperada para la migración del arsénico de acuerdo a la ecuación de transporte de masa (ecuación 5.9).

La concentración inicial de arsénico mostró influencia en los resultados obtenidos. A menor concentración, mayor es la eficiencia lograda en la remediación. Sin embargo, las variaciones encontradas en los resultados experimentales muestran una alta variabilidad que dificulta concluir sobre la influencia de la concentración inicial, por lo que se requieren mayores estudios para confirmar esta tendencia.

La especiación del arsénico se modifica durante la aplicación del voltaje al suelo debido a la alteración de las condiciones de pH y potencial redox. Se observa que, debido a la generación de un frente ácido y otro alcalino que se desplazan desde el ánodo y cátodo respectivamente, los compuestos arsenicales que se desplazan en dirección al ánodo van sufriendo modificaciones desde HAsO_4^{2-} a H_2AsO_4^- y, eventualmente, en proximidades del electrodo, donde se observan condiciones de pH extremas, pueden generarse especies de H_3AsO_4^0 con carga nula. Sólo en

proximidades del cátodo donde se desarrollan pH extremadamente altos es posible encontrar especies del tipo AsO_4^{3-} cuando arriba el frente alcalino que se desplaza hacia el centro de la muestra.

La gran ventaja que presenta esta técnica es que permite el tratamiento del contaminante del agua o suelo *in situ*, es decir, que el suelo contaminado es tratado sin necesidad de excavar el sitio. Como desventaja, la necesidad de ajustar el pH del agua extraída o del suelo en cercanía a los electrodos.

Capítulo 6

Remediación por procesos electrocinéticos de aguas arsenicales en medios reactivos

6.1. Introducción

Los mecanismos de interacción fluido–partícula controlan el comportamiento de especies químicas en proximidad o presencia de superficies minerales. Esta interacción está gobernada por fuerzas de origen eléctrico y tiene relevancia sólo en el caso de partículas con tamaños inferiores a 10 μm (Santamarina et al., 2001) donde las fuerzas eléctricas o de superficie prevalecen respecto de las másicas. Existen diferentes mecanismos de interacción entre superficies y electrolitos. Entre los más importantes se destacan: enlace tipo puente hidrógeno, hidratación de iones de intercambio, atracción por ósmosis, atracción entre superficies cargadas y dipolos, atracción por fuerzas de London (Mitchell y Soga, 2005). En presencia de un campo eléctrico, los cationes disueltos en agua son atraídos hacia la superficie de la partícula y las moléculas de agua son orientadas con los átomos de hidrógeno hacia la superficie. Esta estructuración del fluido en las proximidades de las superficies minerales da origen a la doble capa eléctrica (DLVO), teoría que se utiliza para comprender la interacción entre partículas cargadas. El espesor de la doble capa eléctrica puede calcularse de distintos modos, dependiendo del modelo que se suponga aceptable para un sistema experimental particular, por ejemplo a través del modelo de Hückel – Debye (Adamson y Gast, 1997, Santamarina, 2001).

La capacidad de la superficie mineral de atraer y retener cationes de la solución con la que está en contacto se denomina capacidad de intercambio catiónico (suponiendo que es el único mecanismo interviniente). Los bordes de las partículas son capaces de atraer y retener aniones debido a la carga positiva de los mismos. La capacidad de intercambio depende de las características mineralógicas de las partículas y del pH de la solución. En caso de que la solución posea un pH ácido, se produce un fenómeno de protonación, en donde los protones (H^+) son atraídos por la superficie mineral, permitiendo que a cierta distancia del borde de ésta se forme una nueva superficie con carga eléctrica positiva, conocido como inversión de carga (Greberg y Kjellander, 1998).

Tanto en los procesos de adsorción como en los de electrocinética, el fenómeno más importante es la interacción de las cargas eléctricas presentes en las partículas y de los iones lo cual afecta el desplazamiento o migración de los mismos.

La electrocinética se basa en la aplicación de una corriente continua que estimula el movimiento de partículas contaminantes e iones cargados eléctricamente mediante el transporte por electromigración iónica, electroósmosis, electroforesis y difusión (Acar et al., 1993; Acar et al., 1995; Mohamed, 1996). Los iones, según su carga neta, migrarán hacia el ánodo o hacia el cátodo debido a la atracción coulombica existente entre elementos con carga eléctrica distinta.

Por otra parte, la adsorción produce la retención de iones o elementos cargados eléctricamente en la superficie de partículas sólidas. La adsorción se determina experimentalmente midiendo cuánto soluto puede ser adsorbido por el material (Fetter, 1993). Las cargas que presentan las partículas pueden ser cargas permanentes o variables. Las cargas permanentes dependen de la estructura del mineral, son independientes del medio, se deben a sustituciones isomórficas y su magnitud dependerá si esta sustitución se encuentra en la capa tetraédrica o en la octaédrica en el caso de los minerales de arcilla. Las cargas variables son aquellas que se producen por roturas en los bordes, en partículas arcillosas, y en los grupos funcionales y dependen de las condiciones del pH.

En este Capítulo, se evalúa experimentalmente el proceso acoplado de electrocinética en un medio adsorbente o reactivo con el objeto de determinar los aspectos de mayor relevancia en la remoción de As en suelos finos saturados.

6.2. Aspectos físicos fundamentales

La ecuación diferencial en derivadas parciales que explica el flujo de masa de una determinada especie iónica en un medio poroso teniendo en cuenta gradientes de concentración (ley de Fick), gradiente hidráulico (ley de Darcy) y flujo electrosmótico resulta una generalización de la ecuación 5.8 (Capítulo 5):

$$D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_{el} \frac{\partial C}{\partial x} - v_h \frac{\partial C}{\partial x} = n \frac{\partial C}{\partial t} \quad 6.1$$

Donde C es la concentración, x es longitud, v_{el} es la velocidad de desplazamiento electrocinética definida en la ecuación (5.5), v_h es la velocidad de Darcy y n es la porosidad del medio.

Cuando durante el desplazamiento ocurren reacciones químicas significativas, éstas deben ser incorporadas en la ecuación de transporte de masa. Dependiendo si generan o consumen sustancias químicas estos procesos pueden ser favorables o perjudiciales para el ambiente. Las reacciones químicas que pueden ocurrir dentro de los poros del suelo incluyen reacciones ácido-base, sorción, reacciones de precipitación- disolución y reacciones de óxido reducción (Acar y Alshawabkeh, 1993; Sharma y Reddy, 2004; Chung y Kang, 1999; Puppala et al.,1997; Al Hamdan y Reddy, 2008). En todos los casos, si la concentración del contaminante cambia con el tiempo, la tasa de consumo o producción depende de la cinética de la reacción (r) que se incorpora en la ecuación general de transporte de masa de la siguiente manera:

$$D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_{el} \frac{\partial C}{\partial x} - v_h \frac{\partial C}{\partial x} \pm r = n \frac{\partial C}{\partial t} \quad 6.2$$

Cuando la velocidad de desplazamiento electrocinética es despreciable, la ecuación (6.2) se simplifica a la conocida ecuación de difusión-advección (Fetter, 1993).

Si el proceso de transferencia de masa está controlado por la adsorción de una especie contaminante en un medio particulado, la masa adsorbida en las partículas de suelo C^* se relaciona con la concentración del contaminante C a través de algún modelo o isoterma de adsorción. En este caso, la tasa de producción/consumo de masa está dada por:

$$r = B_d \cdot \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad 6.3$$

Donde B_d es el peso unitario seco del medio poroso.

Cuando el gradiente hidráulico (flujo advectivo) sea nulo, y siendo el campo eléctrico y la porosidad constantes en el tiempo y espacio, la ecuación (6.2) resulta:

$$\frac{D^*}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v_{el}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} = n \frac{\partial C}{\partial t} \quad 6.4$$

Donde R se conoce como factor de retardo, el cual puede ser determinado experimentalmente o calibrado a partir de isotermas de adsorción lineal, Freundlich o Langmuir, respectivamente, como sigue (Sharma y Reddy, 2004):

$$R = 1 + \frac{B_d}{\theta} K_d \quad 6.5$$

$$R = 1 + \frac{B_d NC^{N-1}}{\theta} K \quad 6.6$$

$$R = 1 + \frac{B_d}{\theta} \left(\frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \quad 6.7$$

Donde K_d es el coeficiente de distribución, θ es el contenido volumétrico del fluido intersticial (igual a la porosidad n para suelos saturados), K y N constantes de ajuste del modelo de Freundlich, α es la constante de adsorción relacionada con la energía de asociación y β es la máxima cantidad del soluto que puede ser adsorbido por el sólido. Nótese que cuando la adsorción es nula $R=1$, la ecuación (6.4) resulta idéntica a la utilizada en el Capítulo 5 para medios no reactivos (ecuación 5.8).

6.3. Principales contribuciones

Existen escasos trabajos donde se evalúe el efecto acoplado de adsorción y electrocinética en una matriz de suelo.

Puppula et al. (1997) investigaron la factibilidad de una mejora en la remoción de metales presentes en suelos arcillosos con alta capacidad de sorción mediante remediación electrocinética con el empleo de ácido acético. Prepararon suelos sintéticos contaminados con plomo representado un depósito illítico compuesto de illita, caolinita, Na-montmorillonita y arena fina. Estos autores demostraron que es factible extraer metales de suelos con alta capacidad de adsorción. Sin embargo, para que la limpieza del suelo sea eficiente se requiere de un aumento de la corriente eléctrica y largos periodos de aplicación del voltaje, lo que se traduce en un mayor gasto de energía y costos de remediación.

Por otro lado, Yuan y Chiang (2007) propusieron un sistema de remediación electrocinética acoplado al uso de barreras reactivas permeables (PRB), para lograr la remoción de arsénico en un suelo franco limoso. Demostraron que con la instalación de la PRB en conjunción con la electrocinética se logra una eficiencia de remoción de As entre 1,6-2,2 veces mayor que en los sistemas electrocinéticos puros. Los resultados experimentales obtenidos por estos autores demuestran que los mecanismos de adsorción prevalecen sobre los de migración electrocinética. Adicionalmente, entre los mecanismos de eliminación de arsénico asociados a

fenómenos eléctricos encontraron que la electromigración fue predominante ante el flujo electroosmótico. La adsorción y las precipitaciones fueron, respectivamente, el mecanismo principal de remoción de As en ambientes ácidos (cerca del ánodo) y en ambientes básicos (cerca del cátodo).

6.4. Materiales y métodos

6.4.1. Propiedades fisicoquímicas y mineralógicas del suelo

El suelo ensayado es una muestra compuesta de limos loésicos del centro de la Argentina. El limo fue obtenido a partir de la mezcla de distintas probetas extraídas de cuatro sitios ubicados en distintos puntos de la ciudad de Córdoba. Según la clasificación unificada, las muestras corresponden a un suelo tipo ML y CL-ML.

En la Figura 6.1, se presenta la curva de distribución granulométrica del limo ensayado siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D422 (ASTM, 2007).

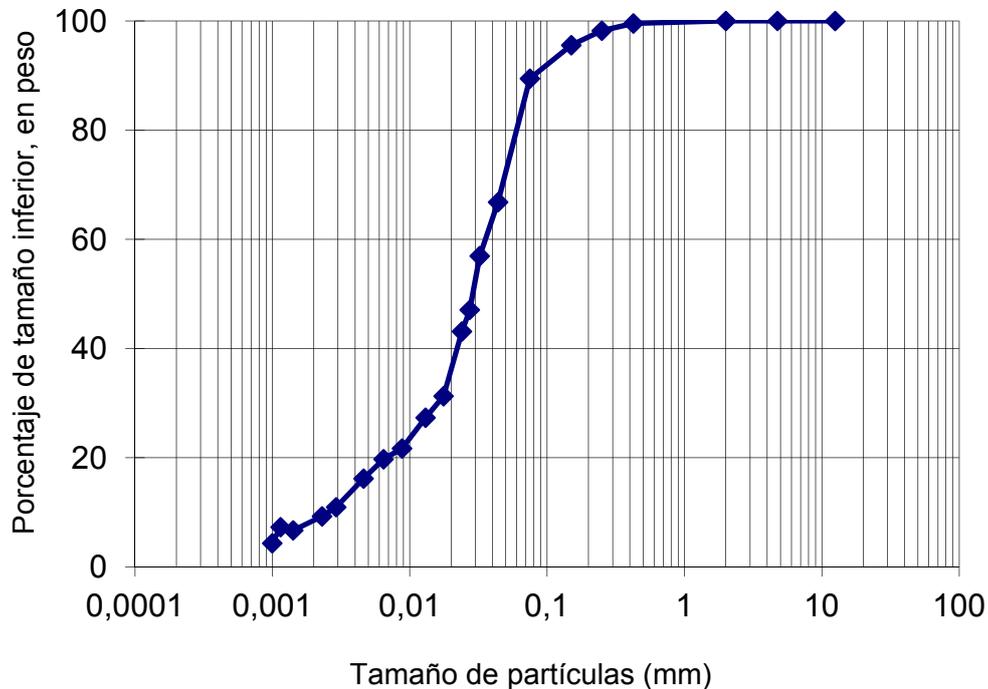


Figura 6.1. Curva granulométrica del limo ensayado.

En la Tabla 6.1, se muestra una síntesis de la descripción petrográfica de las diferentes mineralogías observadas en los clastos que forman la fracción limo de la muestra compuesta. Se realizó la petrografía de dos secciones delgadas de la fracción limo. La fracción limo de la muestra se extrajo de la siguiente forma: se mezcló la muestra con agua de red y se agitó durante 1 minuto, luego se dejó decantar durante 10 segundos y posteriormente se eliminó el material en suspensión. El procedimiento se repitió 20 veces para separar el material adherido a los clastos tamaño limo y arcillas sueltas que pudieran estar presentes. Luego se efectuó el preparado para la observación en el microscopio. Ésta se llevó a cabo montando una porción de la fracción limo sobre un portaobjetos y puliendo hasta aproximadamente 30 micras para poder efectuar el análisis petrográfico con luz polarizada. La mineralogía principal del limo consta de cuarzo, feldespatos, vidrio volcánico, biotita, fragmentos intensamente alterados y agregados terrosos.

Se realizó una microscopía de barrido electrónico con análisis complementario del tipo EDAX con el objeto de evaluar en forma semicuantitativa los elementos químicos presentes. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.2. En la muestra ensayada se encontró un contenido de hierro y calcio diez veces mayor comparado con otros limos loésicos analizados (Francisca y Carro Pérez, 2009).

Este limo presenta un promedio de contenido de materia orgánica del 3,2 %, determinada a través de la calcinación en mufla a 600 °C durante 5 horas.

El potencial zeta del limo se midió con un equipo Beckman Coulter (R) Delsa™ Nano C-Particle Analyzer. Para ello se preparó una solución de partículas (0,05 g/L), se ajustó el pH a los valores deseados y luego de 24 h se determinó el potencial zeta. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.2. Se observa que a valores de pH por encima de 4,00 la carga media de las partículas es negativa.

6.4.2. Soluciones de arsénico

Las soluciones utilizadas son artificiales y contienen diferentes concentraciones de arsénico. Las mismas fueron preparadas a partir de la disolución de trióxido de arsénico (As_2O_3) en un medio alcalino obtenido con hidróxido de sodio (NaOH) y agua deionizada. Las concentraciones utilizadas fueron desde 0 a 10 mg/L. En todos los casos se oxidó el compuesto arsenical agregando NaClO en una concentración de 2,2 g/L de cloro activo.

Tabla 6.1. Síntesis de la descripción petrográfica de la fracción limosa.

Tipo de Agregado Monomineral	Imagen	Descripción
<p>Cuarzo SiO_2</p>	 (1 cm : 300 μm)	<p>El cuarzo es anguloso a subanguloso y de típica extinción ondulosa. En general se observan límpidos y con pocas microfisuras. La mayoría son clastos monocristalinos aislados pero en ocasiones se pueden observar agregados de cuarzo policristalinos. Presentan inclusiones de apatita (fosfato de calcio).</p>
<p>Plagioclasa $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$</p>	 (1 cm : 44 μm)	<p>Son clastos subredondeados con típicas maclas polisintéticas. El grado de alteración de los clastos es variable.</p>
<p>Feldespato potásico - Microclino KAlSi_3O_8</p>	 (1 cm : 38 μm)	<p>Son clastos subredondeados a subangulosos con típicas maclas en enrejado.</p>
<p>Anfibol – Hornblenda $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$</p>	 (1 cm : 42 μm)	<p>Son clastos de color verde oscuro, subangulosos a angulosos, con inclusiones de minerales opacos y algunas microfisuras.</p>
<p>Biotita $\text{K}(\text{Mg,Fe}^{+2})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2]$</p>	 (1 cm : 40 μm)	<p>Son clastos de color marrón, subredondeados a redondeados, con inclusiones de opacos y circones con desarrollo de halos pleocroicos.</p>

Tabla 6.1. Síntesis de la descripción petrográfica de la fracción limosa (Cont.)

<p>Moscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$</p>	 <p>(1 cm : 36 μm)</p>	<p>Son granos incoloros, alargados en una dirección y de alto color de interferencia.</p>
<p>Calcita Ca_2CO_3</p>	 <p>(1 cm : 38 μm)</p>	<p>Pueden observarse granos aislados de calcita, aunque en la mayoría de los casos los clastos se agregan unos con otros para formar depósitos carbonáticos.</p>
<p>Epidoto $Ca_2(Fe^{+3},Al)_3(SiO_4)_3(OH)$</p>	 <p>(1 cm : 38 μm)</p>	<p>Son clastos de alto relieve y alto color de interferencia, elongados en una dirección.</p>
<p>Granate $A^3B^2(SiO_4)^3$ o $A^3B^2(SiO_4)^3 -$ $x(OH)4X$; Donde A = Ca, Fe^{+2}, Mg, Mn^{+2} y B = Al, Cr^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+3}, Si, Ti, V^{+3}, Zr</p>	 <p>(1 cm : 38 μm)</p>	<p>Son clastos angulosos a subangulosos, incoloros, de alto relieve e isótropos (debido a su hábito cristalográfico de tipo cúbico).</p>
<p>Trizas - vidrio volcánico</p>	 <p>(1 cm : 50 μm)</p>	<p>Corresponden a fragmentos de rocas vítreas muy porosas y con gran cantidad de gases. Son fragmentos incoloros y de formas variables. Comúnmente aparecen formando tres puntas (debido a la ruptura de las paredes de las burbujas de gas), o con forma de bastones curvos, y en ocasiones se preservan las estructuras fluidales y porosas originales.</p>

Tabla 6.1. Síntesis de la descripción petrográfica de la fracción limosa (Cont.)

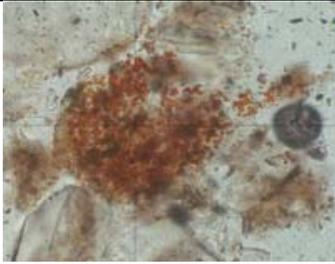
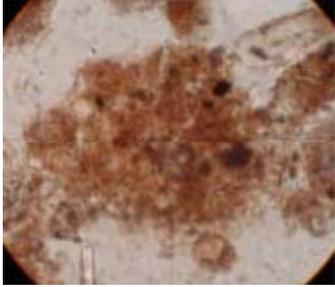
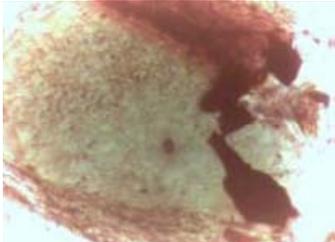
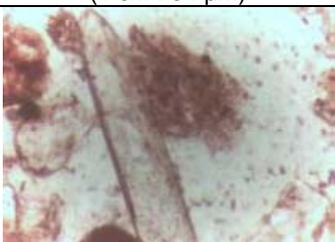
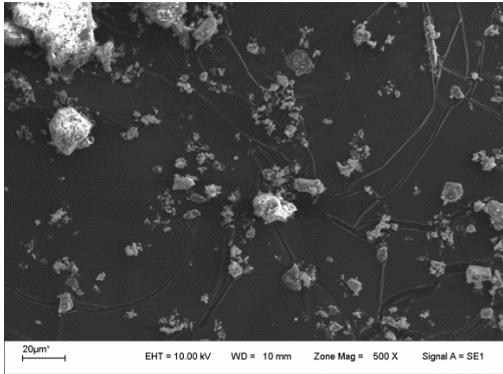
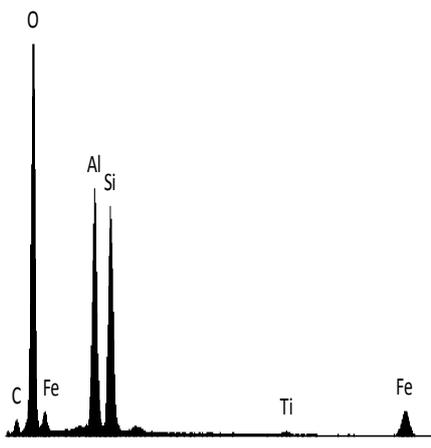
<p>Minerales opacos</p>	 <p>(1 cm : 38 μm)</p>	<p>Son clastos subredondeados a redondeados, de color negro y es común que se asocien con óxidos de coloración rojiza.</p>
<p>Óxidos</p>	 <p>(1 cm : 36 μm)</p>	<p>Son clastos angulosos a subangulosos, de color rojo intenso y de forma variable. Es común encontrarlos asociados a biotita y minerales opacos.</p>
<p>Agregados terrosos</p>	 <p>(1 cm : 38 μm)</p>	<p>Posiblemente correspondan a arcillas que no han podido separarse del limo. Alcanzan a observarse algunos clastos muy pequeños pero no son clasificables. Estos tipos de agregados en general se disponen a modo de matriz uniendo los clastos tamaño limo o rellenando los espacios interclastos.</p>
<p>Clorita $A_{4-6}Z^4O^{10}(OH,O)^2$; Con A = Al, Fe⁺², Fe⁺³, Li, Mg, Mn⁺², Ni, Zn y Z = Al, B, Fe⁺³, Si</p>	 <p>(1 cm : 34 μm)</p>	<p>Los clastos de clorita se presentan en forma de láminas subredondeadas a redondeadas, como producto de alteración principalmente de la biotita. Son comunes las inclusiones de minerales opacos y circones con halos pleocroicos.</p>
<p>Sillimanita Al_2SiO_5</p>	 <p>(1 cm : 34 μm)</p>	<p>Se presenta en forma de clastos aislados, alargados en una dirección, con las puntas redondeadas.</p>

Tabla 6.2. Análisis semicuantitativo del limo (muestra B compuesta).

Imágenes SEM	Microanálisis EDX	Elemento	%
		C	5,24%
		O	41,92%
Na		1,34%	
Mg		1,94%	
Al		9,07%	
Si		29,08%	
K		2,54%	
Ca		3,60%	
Fe		4,42%	
Ti		0,46%	
S	0,39%		
		Total	100,00%

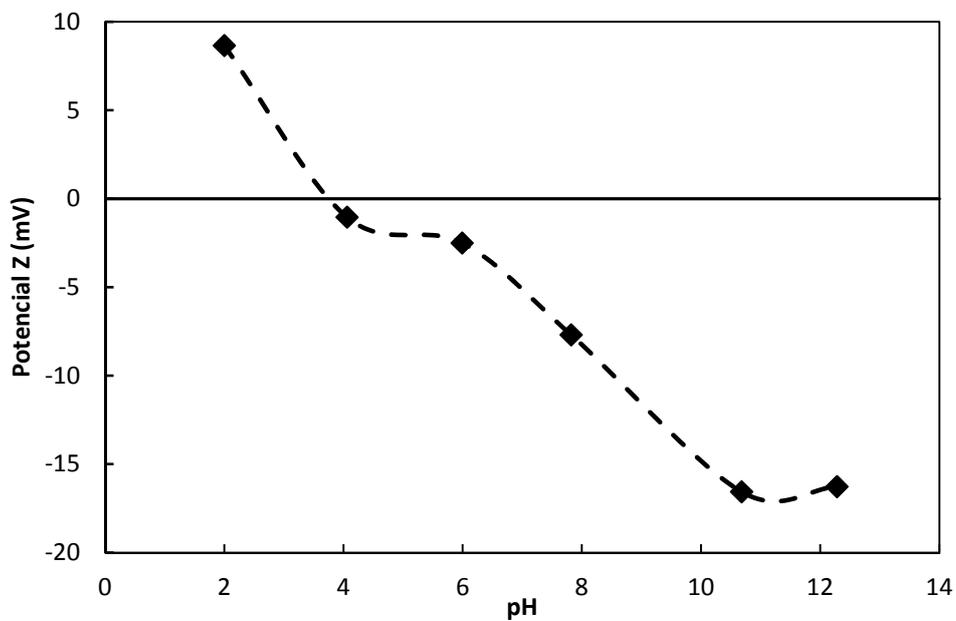


Figura 6.2. Potencial zeta de partículas del limo en agua deionizada.

Se realizan ensayos variando la concentración de NaCl en la solución para evaluar el efecto de la fuerza iónica en los procesos de adsorción y electrocinética. Las concentraciones de NaCl fueron: $6 \cdot 10^4$ mg/L, $6 \cdot 10^3$ mg/L, $6 \cdot 10^2$ mg/L, $6 \cdot 10^1$ mg/L.

Las concentraciones de arsénico en las muestras se determinaron siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 3 de esta Tesis.

6.4.3. Celdas, electrodos y equipamiento

Los ensayos de electrocinética se realizaron en las mismas celdas descritas en el Capítulo 5. La Figura 6.3 presenta fotografías de las celdas y equipos utilizados. Las celdas consisten en una caja rectangular de 350 mm de largo por 50 mm de ancho con tres compartimientos en su interior. Los compartimientos en los extremos son de 50 x 50 mm y el central de 250 x 50 mm. Ellos están divididos por separadores de acrílico homogéneamente perforados para permitir el flujo de la solución. Sobre cada uno de estos separadores se coloca un papel de filtro para impedir la migración de finos y permitir el flujo de líquido. En estos ensayos se utilizaron como electrodos placas de grafito de 45x45x8 mm, grado LK9001CE, densidad $1,75 \text{ g/cm}^3$ y tamaño promedio grano de 800 micrones. Se utiliza este tipo de electrodo por ser inerte a la disolución anódica.

La aplicación de la diferencia de potencial se realizó con un generador de voltaje Agilent 34410 A de corriente continua cuyo rango de voltaje es de 0,00 a 60,00 V. La corriente eléctrica se midió con un equipo de la misma marca comercial con precisión del miliamper.

Para la medición de pH, potencial redox y conductividad, se utilizó un instrumento Hanna modelo HI 98129 con rango de temperatura de 0,0 a 60, 0°C, de pH de 0,00 a 14,00, CE de 0 a 3999 $\mu\text{S/cm}$. Este instrumento tiene una resolución de 0,1°C; 0,01 pH y 1 $\mu\text{S/cm}$.

6.4.4. Ensayos batch

Para evaluar la posible adsorción de As en el limo seleccionado, se realizaron ensayos batch a diferentes concentraciones de arsénico y tiempos de reacción siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D4646 (ASTM, 2007).

Para determinar la cinética de reacción, se pesaron con exactitud 5,0 g de limo, previamente secado en estufa a 105 °C y tamizado en tamiz N° 16, en 50 ml de

solución de 0,5 mg/L de arsénico en soluciones oxidadas y no oxidadas en tubos falcon y se colocaron en un agitador orbital y se fueron extrayendo a tiempos de reacción predeterminados: 2, 6, 12, 24, 48 y 72 h. Inmediatamente después de transcurrido cada uno de estos tiempos de reacción se centrifugaron las muestras a 4000 rpm durante 30 minutos para separar fase líquida y sólida. Con el líquido sobrenadante se realizó la determinación de la concentración de arsénico final según la metodología descrita en Capítulo 3.

Los ensayos batch para la determinación de las isothermas también se realizaron en una relación 1:10 de sólido-solución arsenical en tubos falcon. El rango de concentraciones de arsénico utilizadas fue de 0,5 a 10 mg/L. Las mezclas preparadas se colocaron en un agitador orbital durante 48 h. Trascurrido el tiempo de reacción se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 minutos y se determinó la concentración final de arsénico en el líquido sobrenadante.

El porcentaje de adsorción se calcula según:

$$\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad 6.8$$

Siendo C_0 la concentración inicial y C la concentración final o en equilibrio.

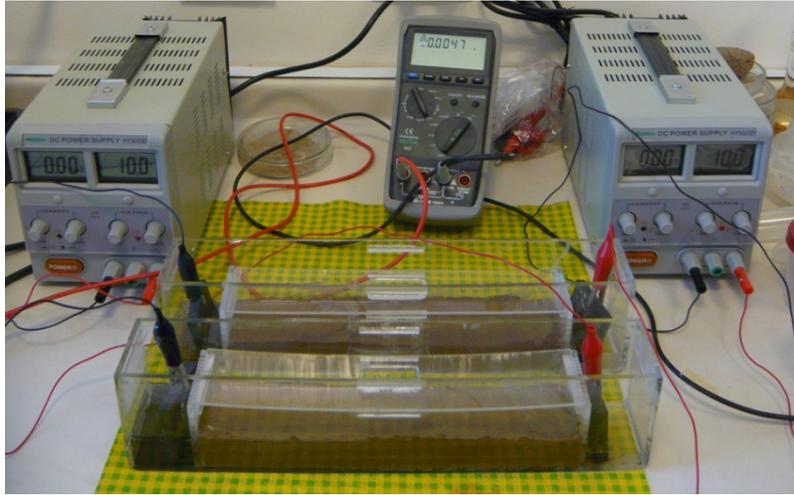
Por otro lado, la cantidad de arsénico adsorbido por gramo de suelo en mg/g se calcula como:

$$C^* = \frac{(C_0 - C) V}{m} \quad 6.9$$

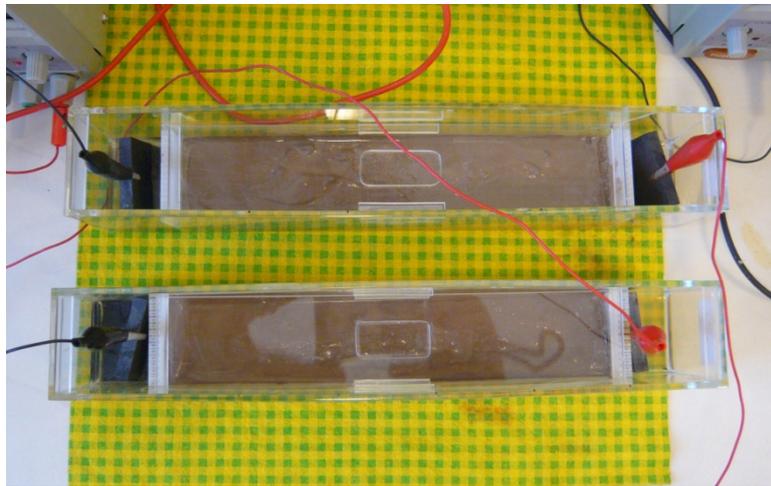
Donde V es el volumen de solución en ml y m la masa de suelo en g.

6.4.5. Ensayos de electrocinética

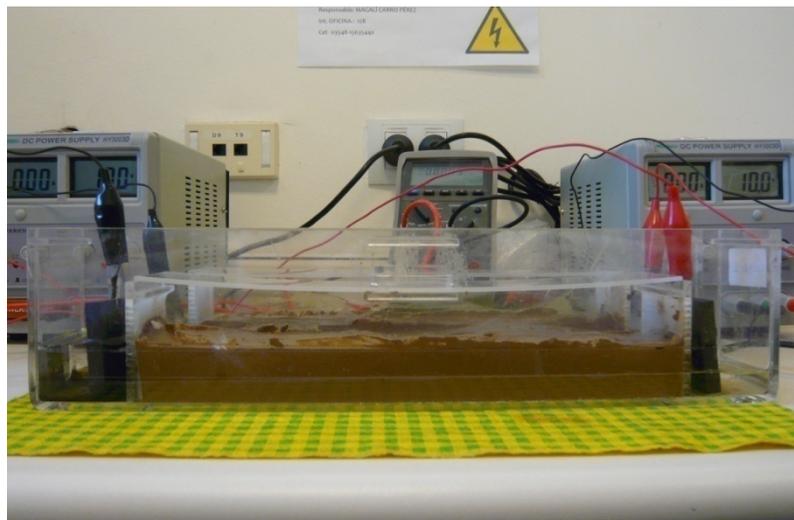
Para la preparación de las celdas a ensayar primero se secó el suelo en estufa a 105 °C, se tamizó en tamiz N° 16 y luego se pesaron 425 g de limo y 115 g de solución de arsénico oxidada. La cantidad de líquido utilizado es la necesaria para trabajar a una saturación del 100% del suelo. Se mezcló el limo con la solución de arsénico y se colocó en forma homogénea, compactando el suelo en capas en el compartimiento central de la celda. En la Tabla 6.3 se presentan los valores obtenidos en la elaboración de las muestras.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.3. Imágenes de la aplicación de electrocinética en limo (a) vista general del sistema instalado (b) vista en planta de las celdas (c) vista lateral de las celdas en funcionamiento.

Para descartar que el limo liberara arsénico bajo las condiciones de solución ensayadas, se prepararon soluciones de limo y agua destilada y se las colocó en agitador. Luego, se centrifugaron las muestras para separar la fase líquida de la sólida y se determinó la concentración de arsénico en solución acuosa sin resultados positivos de arsénico.

Tabla 6.3. Propiedades de las muestras ensayadas.

Parámetro	Valor
Humedad(w)	31,7%
Densidad seca [gr/cm ³]	1,42

Se preparó una solución con arsénico y cloruro de sodio para alcanzar la misma salinidad que el agua en contacto con el suelo. Para ello, se debió preparar una solución de NaCl con una concentración de 3 g/L y se enrazaron los compartimentos extremos con este líquido hasta el nivel de compactación del limo. Se colocaron en ambos extremos los electrodos y se los conectó al generador de voltaje.

Durante el ensayo, el suelo en las celdas se encuentra tapado con dos sistemas de tapas de acrílico para evitar evaporación. El laboratorio se mantiene constantemente a 24°C. Desde el instante inicial que comienza a circular corriente se controla el voltaje suministrado y se mide corriente en la celda.

Una vez transcurrido el tiempo establecido de ensayo, y aún con los electrodos conectados al generador de voltaje, se extrae el líquido de los cuencos del ánodo y cátodo respectivamente. Para analizar la solución de agua inmersa en los poros del suelo se secciona la muestra en cinco partes iguales con separadores de acrílico para que no se produzca la mezcla de los fluidos intersticiales entre distintos sectores de la muestra ensayada. La designación de las secciones de cada muestra desde el ánodo al cátodo fue (+), LD₂, LD₁, C, LI₁, LI₂ y (-) (Figura 6.4).

De cada sección de la celda se extraen 20 a 30 g de suelo para determinar su humedad. Por otro lado se toman 75 g de suelo que se colocan en un tubo falcon y se centrifugan a 4000 rpm durante 1 hora para extraer el líquido a analizar. Al líquido sobrenadante se le determina pH, conductividad eléctrica, potencial redox y concentración de arsénico final.

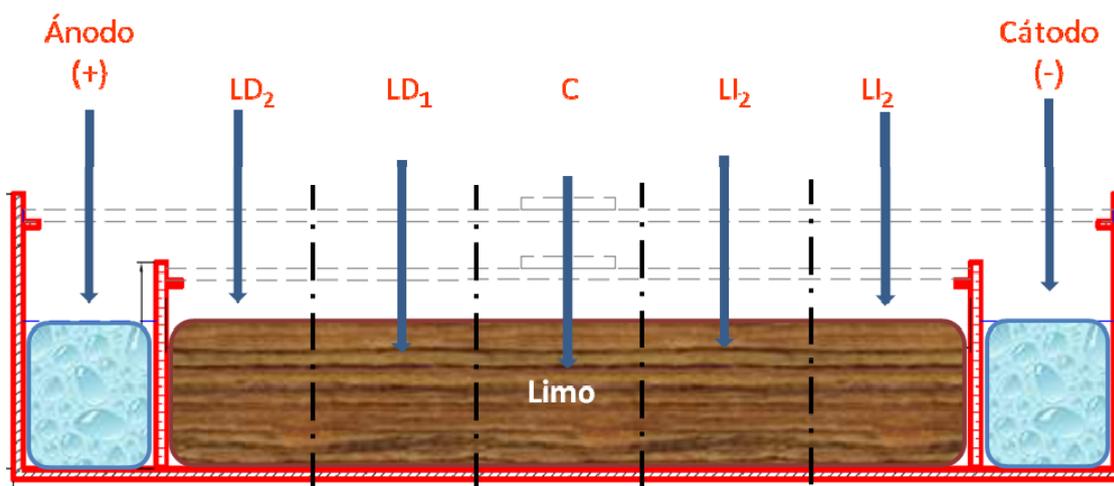


Figura 6.4. Esquema de la celda utilizada para ensayos de electrocinética. Designación de las secciones de la celda.

En la Tabla 6.4, se presenta el listado de ensayos realizados cuyos resultados se presentan en este Capítulo y las variables que se han modificado en cada caso: tiempo de remediación, voltaje utilizado, concentración inicial de arsénico y tipo de solución (fuerza iónica).

Tabla 6.4. Muestras ensayadas

Cod.	Material	Solución	Oxidación	Concentración (As)	Voltaje	Tiempo
C1A	Limo	As (V)	Si	10 mg/L	30,00 V	48 h
C1B	Limo	As (V)	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C2B	Limo	As (V)	Si	10 mg/L	15,00 V	48 h
C1P	Limo	As (V)	Si	10 mg/L	0,00 V	48 h
C1G	Limo	As (V) + $6 \cdot 10^4$ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C2G	Limo	As (V) + $6 \cdot 10^3$ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C3G	Limo	As (V) + $6 \cdot 10^2$ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h
C4G	Limo	As (V) + $6 \cdot 10^1$ m/L NaCl	Si	10 mg/L	25,00 V	48 h

6.5. Resultados y análisis

6.5.1. Ensayos batch

Para evaluar la cinética de reacción, se realizaron ensayos batch con soluciones oxidadas y no oxidadas a diferentes tiempos. Se observa en la Figura 6.5 las curvas de remoción para las soluciones oxidadas y no oxidadas.

Se obtienen remociones mayores para soluciones no oxidadas. Una tendencia similar fue obtenida por Carro Pérez (2009) en suelos residuales. En ambos casos, a partir de las 48 h de contacto sólido- solución, la curva se hace casi asintótica por lo que no se lograrían mayores remociones por más que se aumentara el tiempo de contacto para esa concentración inicial dada. La mayor remoción alcanzada en solución no oxidada fue del 68 % y en solución oxidada del 55 % a las 72 horas.

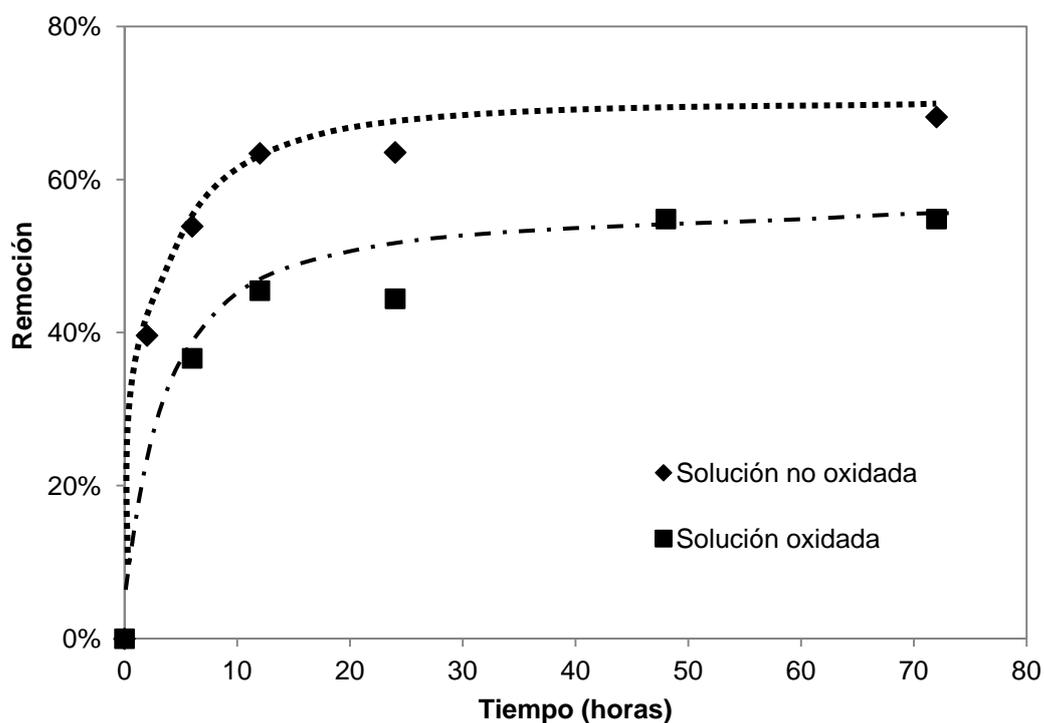


Figura 6.5. Remoción de arsénico en soluciones oxidadas y no oxidadas en muestras de limo. $C_0 = 0.5 \text{ mg/L}$.

Se ajustaron los datos experimentales a los modelos de cinética de reacción presentados en el Capítulo 4. El modelo que mejor ajusta es el de cinética de pseudo segundo orden presentado en la Figura 6.6. Este modelo presenta coeficientes de ajuste R^2 igual a 0.9849 y 0.9998 para soluciones oxidadas y no oxidadas respectivamente (Tabla 6.5). La tasa de adsorción inicial dada por $k_2C^*{}^2$ resultó igual a 3.66×10^{-6} y 9.45×10^{-6} mg/g/hora para los ensayos realizados con soluciones oxidadas y no oxidadas de arsénico, respectivamente.

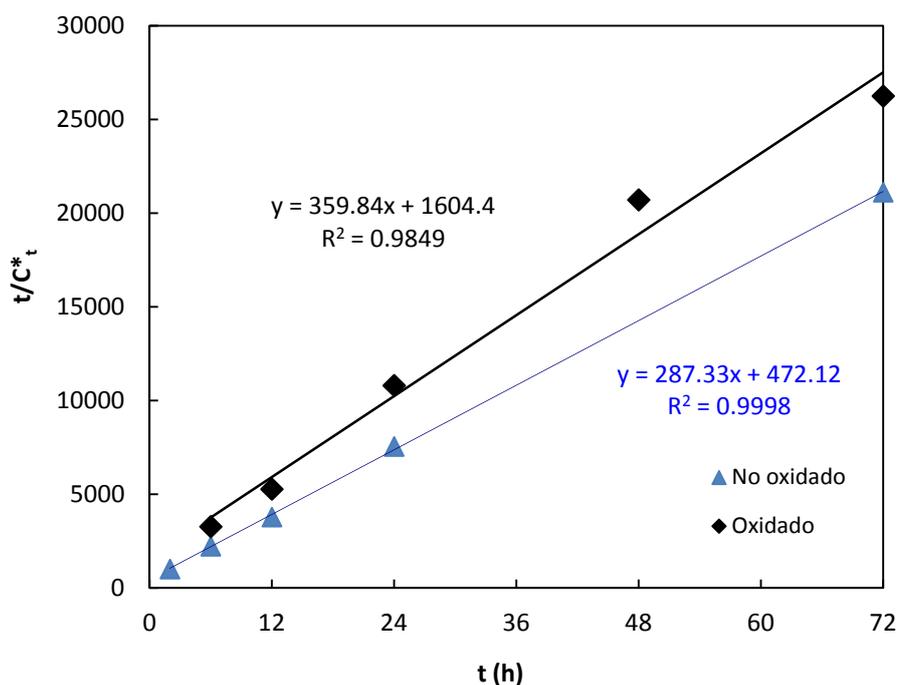


Figura 6.6. Ajuste del modelo de pseudo segundo orden para la cinética de reacción de arsénico en limo. $C_0 = 0,5$ mg/L

El segundo modelo que mejor ajusta los resultados experimentales es el de Elovich, presentado en la Figura 6.7.

Como se mencionó en el Capítulo 4, otros autores coinciden que este modelo es que mejor ajusta en la adsorción de arsénico y otros metaloides en suelos residuales u óxidos de hierro (Goh y Lim, 2004; Zeng, 2004) junto con el modelo de pseudo segundo orden.

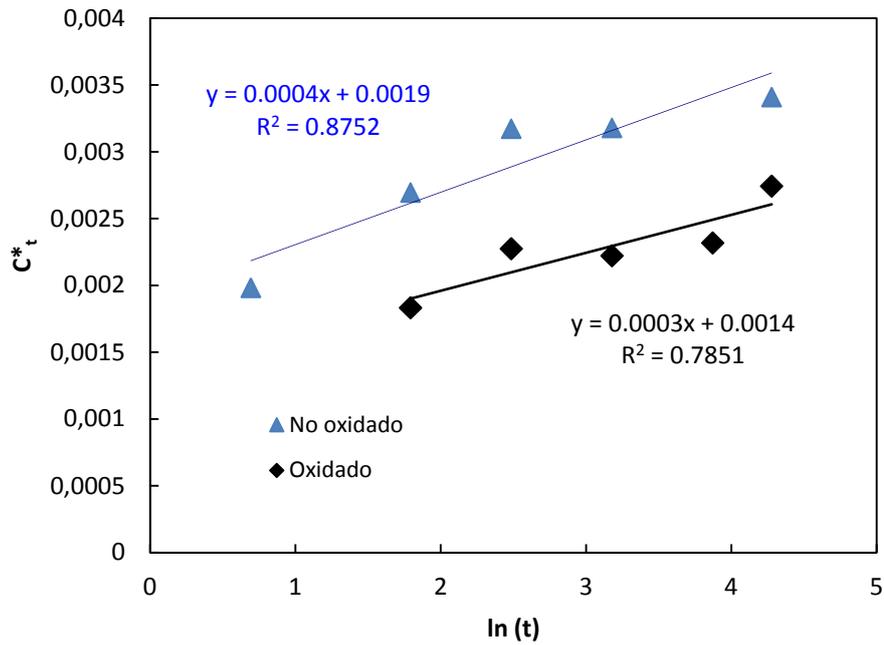


Figura 6.7. Ajuste del modelo de Elovich para la cinética de reacción de arsénico en limo. $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$.

Tabla 6.5. Coeficientes de cinética de segundo orden y de Elovich para la adsorción de arsénico en limo. Concentración inicial de arsénico: 0.5 mg/L .

Solución	Modelo	Coefficientes	Valor
Oxidada	Pseudo segundo orden	$k_2 \text{ (g/ mg)}$	0,474
		R^2	0,9849
	Elovich	$\alpha \text{ (mg/g/min)}$	354476
		$\beta \text{ (g/mg)}$	0,0003
		R^2	0,7851
No Oxidada	Pseudo segundo orden	$k_2 \text{ (g/ mg)}$	0,780
		R^2	0,9998
	Elovich	$\alpha \text{ (mg/g/min)}$	288961
		$\beta \text{ (g/mg)}$	0,0004
		R^2	0,8752

Para diferentes concentraciones de arsénico en soluciones oxidadas, entre 10 mg/L y 0,5 mg/L, la remoción de arsénico en ensayos batch luego de 48 h fue del 25% y 46%, respectivamente.

Como se definió anteriormente, la cantidad de As adsorbido en las partículas del limo (C^*) varía con la concentración de equilibrio (C) que a su vez depende de la concentración inicial ($C = C_0 - C^*$). Los modelos de isothermas teóricos de Freundlich y Langmuir se ajustaron con los datos experimentales (Figura 6.8). El modelo que mejor predijo la adsorción fue el de Langmuir con un coeficiente de correlación de 0,93 (Tabla 6.6).

La capacidad estimada de adsorción máxima según la ecuación de Langmuir es de 0,044 mg/g de limo. La capacidad de adsorción de este limo se asocia con la presencia de óxidos de Fe mostrados en el análisis EDX (Tabla 6.2). Si bien este contenido de Fe es muy bajo y no resulta de interés para el comportamiento mecánico o hidráulico del suelo, sí afecta significativamente el comportamiento del As en solución dentro de los poros.

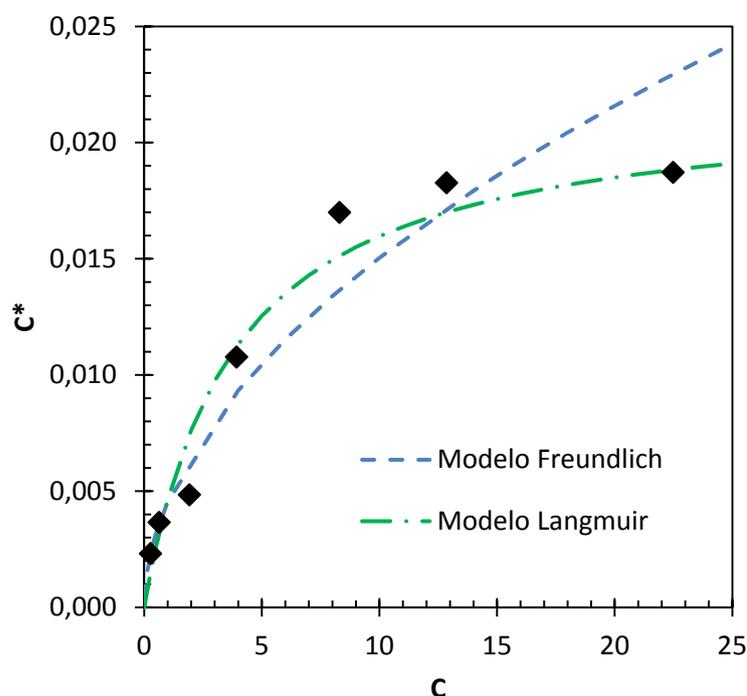


Figura 6.8. Concentraciones de arsénico absorbido (C^*) y en equilibrio (C) encontradas mediante prueba de adsorción de batch con muestra de limo compuesta como material adsorbente.

Tabla 6.6. Parámetros de las ecuaciones para los modelos de isotermas.

Modelo	Limo	
	Ecuación	R ²
Freundlich	$C^* = 0.0045 C^{0.5209}$	0,898
Langmuir	$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{0.006} + \frac{C}{0.022}$	0,962

6.5.2. Electrocinética en limo

6.5.2.1. Influencia del voltaje

Celdas preparadas en iguales condiciones de densidad seca y concentración de arsénico se sometieron a voltajes diferentes siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 6.4.5. Las celdas fueron sometidas a diferentes gradientes de potencial eléctrico para evaluar la migración de iones de arsénico como proceso acoplado a la adsorción.

En la Figura 6.9, se presentan las concentraciones de As finales en mg/L luego de 48 h de aplicación de 0,00, 15,00, 25,00, y 30,00 V.

El limo ensayado tiene una capacidad relativamente baja de adsorción comparado con otros materiales adsorbentes (Ladeira et al., 2004; Guo et al., 2007; Mohapatra et al., 2007; Maji et al., 2008). Aun cuando tiene una baja capacidad de adsorción, en la celda de electrocinética al estar el sólido con la solución en una relación 3,5:1, el poder de adsorción resulta significativo para la remoción del arsénico libre o en solución.

En el centro de la celda, las concentraciones finales de arsénico muestran que se han obtenido remociones cercanas al 95%, y que el efecto del voltaje resultó poco significativo. Se observa que la remoción de arsénico por adsorción ha prevalecido sobre la electrocinética, lo cual explica la poca importancia del voltaje en los resultados mostrados en la Figura 6.9.

Determinaciones testigos de concentraciones de arsénico en los cuencos permitieron determinar que al aplicar una diferencia de potencial, las concentraciones disminuyen en el cátodo y aumentan en el ánodo.

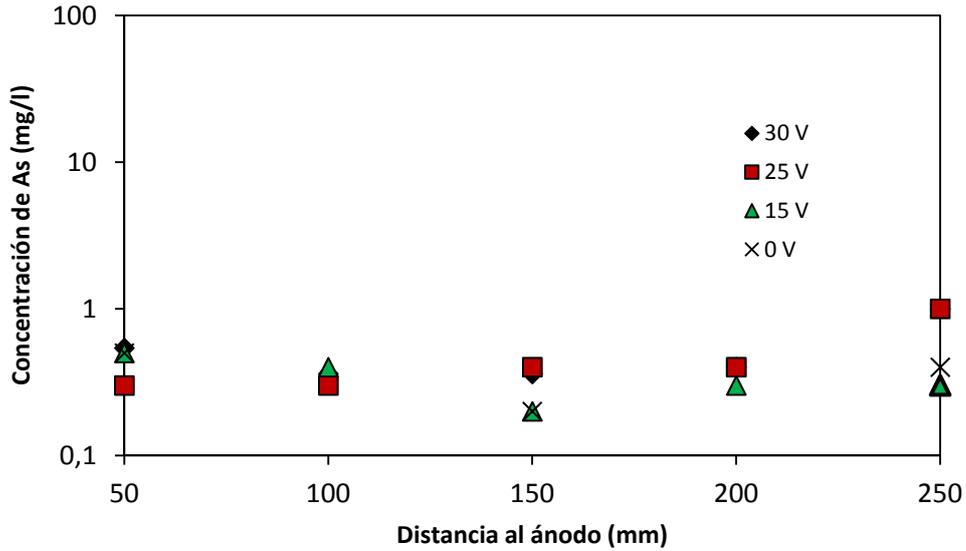


Figura 6.9. Concentraciones de arsénico de las tres celdas ensayadas durante 48 h a diferentes voltajes y $C_0 = 10$ mg/L. Celdas: C1A, C1B, C2B, C1P.

La variación del pH del limo debido a la aplicación del voltaje se presenta en la Figura 6.10. Las muestras de suelo extraídas del ensayo con voltaje nulo presentaron valores de pH neutros. En las celdas sometidas a una diferencia de voltaje, los valores de pH, se mantienen muy próximos al pH del suelo natural (pH=6-8). Sin embargo, los pH resultaron extremadamente básicos en el cátodo y ácidos en el ánodo por lo que si se generan los frentes ácidos y básicos pero el limo presentó una capacidad buffer mucho mayor que la arena ensayada en el Capítulo 5.

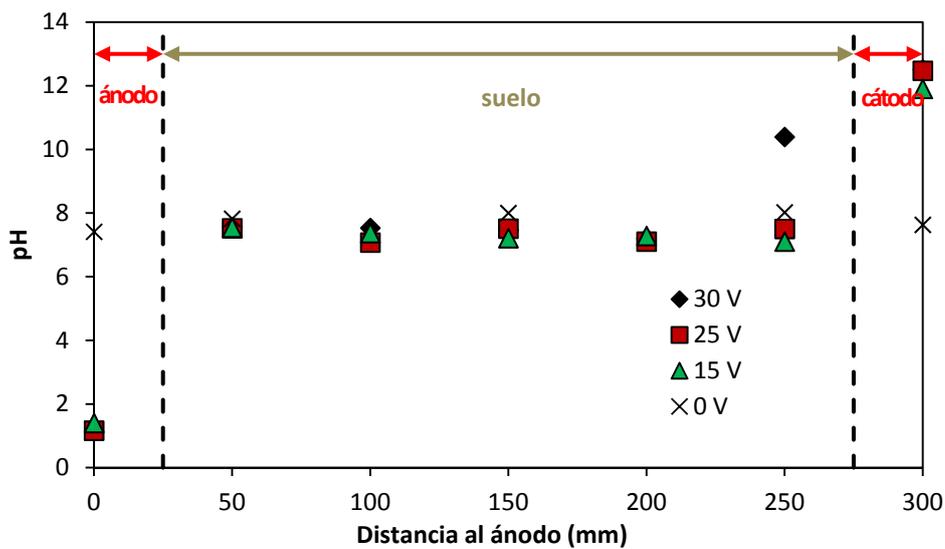


Figura 6.10. pH en función de la distancia al ánodo de las tres celdas ensayadas durante 48 h a diferentes voltajes y $C_0 = 10$ mg/L. Celdas: C1A, C1B, C2B, C1P.

Los valores de corriente eléctrica determinada para los ensayos con 15,00, 25,00 y 30,00 voltios se presentan en la Figura 6.11. Los valores medidos resultaron aproximadamente constantes y en el rango de 0,01 a 0,03 A. En general se observa que la corriente se mantiene constante en cada una de las celdas, excepto en la de 30,00 V donde se observan algunos picos singulares de variación de corriente.

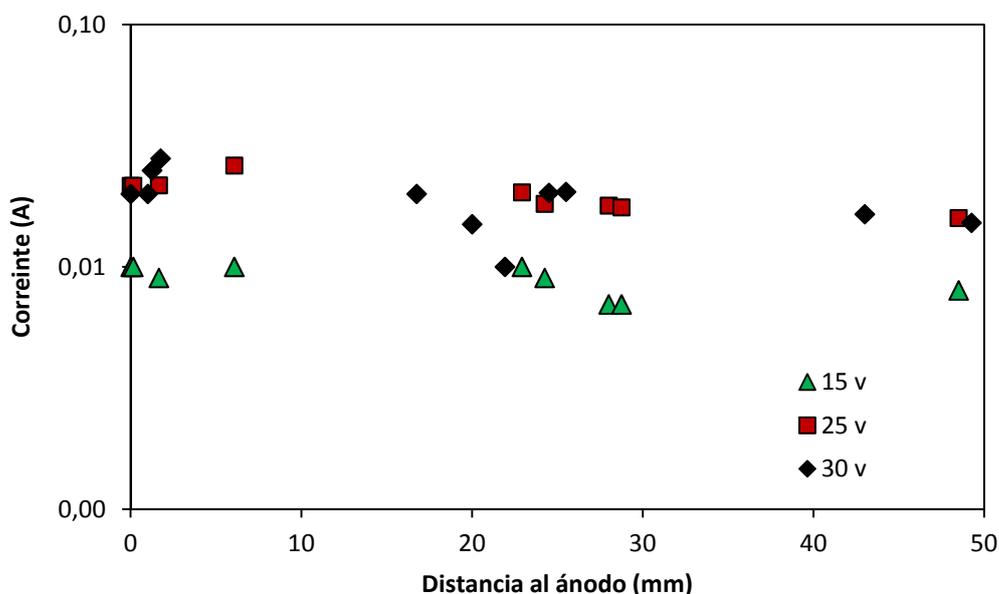


Figura 6.11: Corriente en el transcurso de los ensayos de las celdas a diferentes voltajes, $C_0=10$ mg/L y 48 h de aplicación. Celdas: C1A, C1B, C2B, C1P.

Las conductividades eléctricas del fluido intersticial presentaron valores entre 5000 y 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En las muestras ensayadas con voltaje no nulo, las conductividades eléctricas determinadas para el líquido de ambos cuencos aumentan significativamente debido a la mayor concentración de iones producto de la atracción coulombica entre los iones y los electrodos. En todos los ensayos realizados, luego de las 48 h de aplicación del voltaje y desarmadas las muestras, el suelo en proximidad del cátodo se encontraba densificado mientras que en proximidades del ánodo se encontraron partículas aglomeradas y con mayor cantidad de agua dentro de macroporos.

La Figura 6.13 presenta la variación en el tiempo de la corriente eléctrica que circula por la muestra. Si se comparan las corrientes eléctricas resultantes para los ensayos con limo y con arena (Capítulo 5), a igual voltaje y concentración inicial de arsénico, el limo presenta un orden de magnitud superior de corriente que las arenas, lo cual se atribuye a la presencia de iones en este tipo de suelo (Rinaldi y Cuestas, 2002).

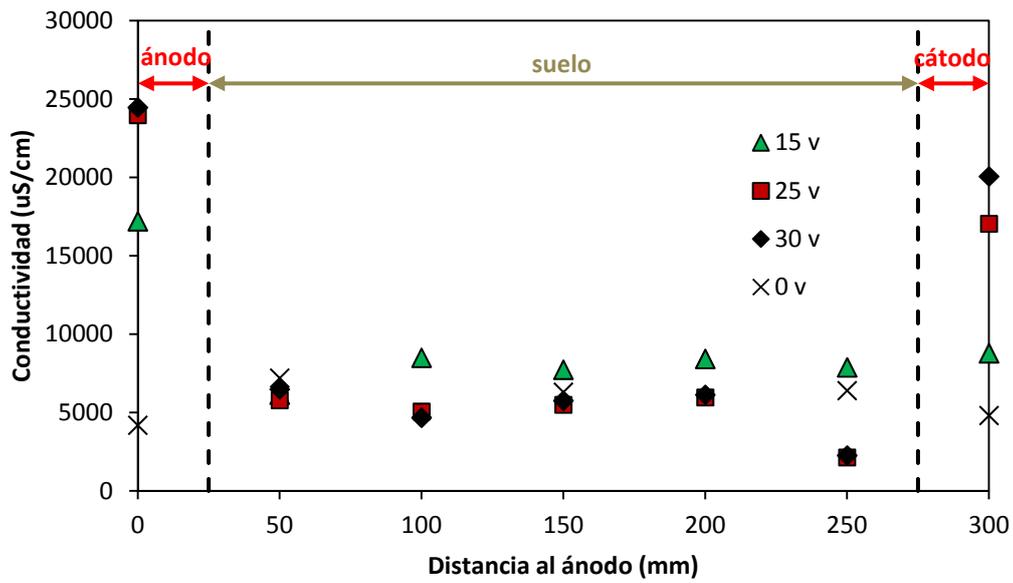


Figura 6.12. Conductividad eléctrica respecto a la distancia al ánodo de las celdas ensayadas durante 48 h a diferentes voltajes y $C_0 = 10 \text{ mg/L}$. Celdas: C1A, C1B, C2B, C1P.

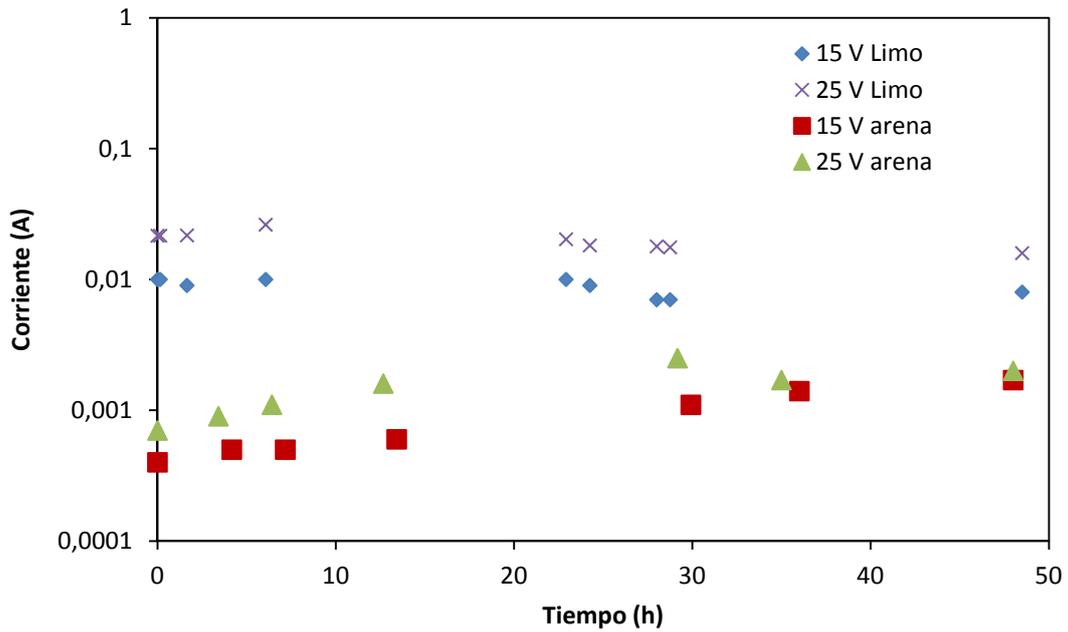


Figura 6.13. Comparación de corrientes aplicadas en celdas reactivas y no reactivas. Celdas: C2B, C1B, C3M, C4M.

6.5.2.2. Influencia de fuerza iónica

Se realizaron ensayos de electrocinética variando la fuerza iónica de la solución, es decir, que además de la concentración de arsénico inicial se agregaron diferentes concentraciones de NaCl tal como se describió en el apartado 6.4.2.

Las concentraciones finales de arsénico se presentan en la Figura 6.14. En el centro de las celdas se obtuvieron valores muy bajos, debido a los procesos de adsorción principalmente. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en muestras con fuerza iónica nula (Figura 6.9), se observa que en ambos casos la remoción fue muy marcada, pero con concentraciones finales de arsénico menores en las muestras con mayor fuerza iónica (Figura 6.14). Si bien el proceso de la adsorción en ambos ha sido muy importante, enmascarando el efecto de la electrocinética, las menores concentraciones obtenidas en este caso se corresponden con una mayor circulación de corriente eléctrica que circula por el suelo debido a la presencia de un mayor número de iones Na^+ y Cl^- en solución en las muestras con fuerza iónica distinta de cero (Figura 6.15).

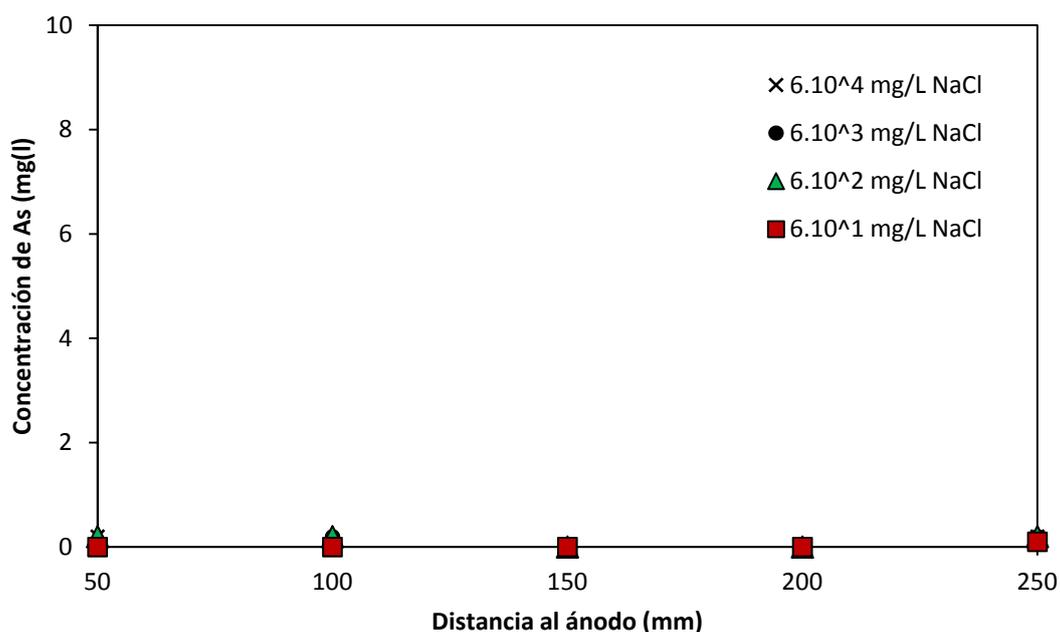


Figura 6.14. Concentraciones de arsénico variando el voltaje aplicado a la celda. $C_0 = 10$ mg/L y 48 h de aplicación. Celdas: C1G, C2G, C3G, C4G.

Las tendencias obtenidas concuerdan con el efecto que produce la adsorción en la velocidad de desplazamiento electrocinética de acuerdo a la ecuación (6.4). La adsorción de iones, comprobada en el Apartado 6.5.1, produce un retraso en el

desplazamiento el cual se explica físicamente a través del factor de retardo (R) ya que por similitud entre las ecuaciones de desplazamiento de masa para medios no reactivos y reactivos resulta que cuando ocurre adsorción la velocidad de desplazamiento electrocinética efectiva es:

$$v_{el}^{eff} = \frac{v_{el}}{R} \quad 6.10$$

La mayor importancia de los mecanismos de adsorción respecto de la remoción electrocinética observada para el limo ensayado concuerda con la tendencia previamente reportada por Yuan y Chiang (2007).

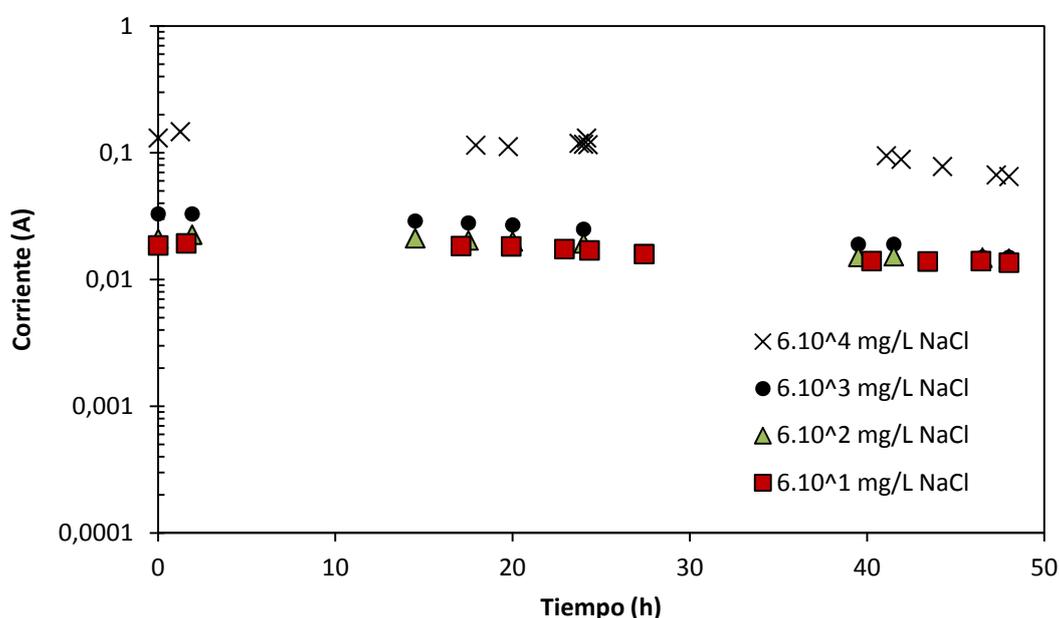


Figura 6.15: Corriente en el transcurso de los ensayos de las celdas a diferentes fuerzas iónicas y 48 h de aplicación. Celdas: C1G, C2G, C3G, C4G.

6.5.2.3. Influencia de la especiación del As.

La Figura 6.16 presenta el pH y potencial redox de cada una de las secciones de las muestras ensayadas. De acuerdo a Smedley y Kinniburgh (2002), las especies probables de arsénico se encuentran dentro del rango de $H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$ y AsO_4^{3-} .

Las determinaciones realizadas en el cuenco donde se encuentra el ánodo con un pH extremadamente ácido se caracteriza por la presencia de la especie $H_3AsO_4^0$ con carga eléctrica nula. Los iones de arsénico V en el interior del limo se encuentran con

carga negativa en todos los casos y a medida que migran desde el cátodo al ánodo se transforman del tipo AsO_4^{3-} al tipo HAsO_4^{2-} (Figura 6.16). Bajo estas especiaciones de arseniatos, H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , los iones migran hacia el ánodo, lo que se condice con las mayores concentraciones determinadas en este cuenco. Esta misma tendencia se obtuvo para ensayos con diferentes voltajes y fuerzas iónicas.

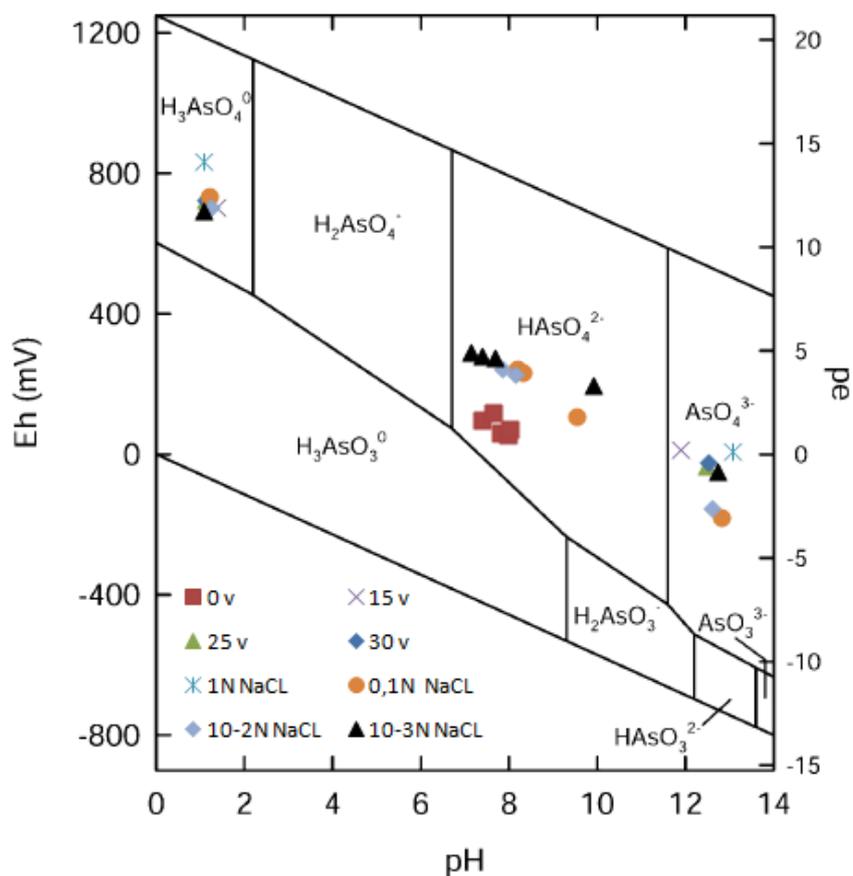


Figura 6.16. Especiación de arsénico de las muestras analizadas en limo sobre gráfica de Smedley y Kinniburgh (2002).

6.6. Conclusiones

La muestra de limo compuesta seleccionada presenta una relativamente baja capacidad de adsorción en ensayos batch si se lo compara con otros materiales adsorbentes. Esta capacidad de adsorción se atribuye a la presencia de pátinas de óxidos de Fe que aún en muy bajo contenido es suficiente para adsorber los compuestos arsenicales con carga negativa esperados para las condiciones de pH y potencial redox ensayados.

Al aplicar un campo eléctrico en el limo saturado con una solución arsenical, se

produce el desplazamiento electrocinético de los compuestos cargados y arseniatos en solución. Se observa que existe cierta movilidad de los iones de arsénico por las variaciones en las concentraciones determinadas en el fluido intersticial y en los cuencos donde se encuentran los electrodos. Dentro de la celda, si bien en el proceso de remoción prevalecen los mecanismos de adsorción, la electrocinética colabora en aumentar las remociones observadas.

La mayor conductividad en la muestra, favorecida en el caso de ensayos de soluciones con fuerza iónica creciente, favorece el desplazamiento del arsénico. Debido a este mecanismo, el suelo sufre alteraciones en su estructura, evidenciándose una densificación en proximidades del cátodo y dispersión en proximidades del ánodo lo que manifiesta la relevancia del acoplamiento de los fenómenos de flujo estudiados.

La capacidad buffer del limo resultó muy significativa ya que durante los ensayos electrocinéticos no se logró modificar sustancialmente el pH del suelo a pesar de la existencia de un frente ácido y básico generado en el ánodo y cátodo respectivamente.

Claramente, en este material reactivo, el efecto de la adsorción es superior al efecto de la electrocinética, pero como procesos acoplados se logran mayores remociones en la matriz del suelo. Este resultado se condice con las tendencias observadas por otros autores para distintos tipos de contaminantes y suelos y concuerdan con el comportamiento esperado de acuerdo a los modelos teóricos de desplazamiento de masa.

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

7.1. Principales conclusiones

En esta Tesis se abordan distintos aspectos relacionados con la presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la provincia de Córdoba y posibles estrategias para el abatimiento o purificación del agua para que pueda ser utilizada para el consumo. En primer lugar, se estudió la distribución espacial de concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas utilizadas como agua de bebida de la provincia de Córdoba. Se correlacionaron los registros de concentraciones máximas y mínimas determinados en pozos de agua utilizados para consumo con registros epidemiológicos de mortalidad por cáncer (Capítulo 2). Para la determinación de concentraciones de arsénico, se desarrolló una metodología de ensayo basada en detecciones colorimétricas y el análisis de imágenes de alta resolución (Capítulo 3). En referencia a las alternativas y procesos de remoción de arsénico, se estudiaron fenómenos de adsorción (Capítulos 4 y 6) y de electrocinética (Capítulos 5 y 6). Las principales contribuciones de esta Tesis se resumen de la siguiente manera:

- A) Respecto de la evaluación de las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de la provincia de Córdoba, se concluye:
- A partir de los mapas de isoconcentraciones de As desarrollados para las aguas subterráneas que se utilizan para consumo de la provincia de Córdoba, se pudo identificar que la mayor zona afectada corresponde a la llanura Chaco-Pampeana. En esta región, alrededor del 90% de la superficie tiene concentraciones que superan los límites permisibles por organismos internacionales (OMS, EPA). Los resultados obtenidos muestran una muy alta variabilidad espacial de las concentraciones de arsénico en el agua subterránea lo cual se corresponde con la naturaleza multicapa de los acuíferos de la provincia.
 - En un 50% del territorio provincial, más del 85% de los pozos de monitoreo se encontrarían afectados por concentraciones de As superiores a 0,01 mg/L.
 - Se identificó una correlación entre las regiones hidrogeológicas con mayores concentraciones de As y F en las aguas subterráneas, atribuible a que el origen

de ambos elementos químicos encontrados en el agua subterránea proviene de la meteorización química de los minerales presentes en los sedimentos loésicos que alojan estos acuíferos.

- Se definieron dos geoindicadores a partir de los datos relevados de concentraciones de As y F en los pozos de la provincia. Éstos constituyen una herramienta útil para definir políticas de acción relacionadas con la gestión de los recursos hídricos subterráneos. Los indicadores definidos posibilitan identificar el uso potencial del agua subterránea como fuente de agua potable, y proporcionan datos relacionados con la variabilidad de las aguas subterráneas de la región para identificar posibles fuentes antropogénicas de contaminación.
- Los estudios estadísticos realizados permitieron demostrar que existe una correlación positiva entre la mortalidad asociada al cáncer de hígado, pulmón, riñón y piel con la cantidad de personas que constituyen la población rural y dispersa en cada departamento de la provincia. Esta asociación se justifica en que esta población es posiblemente la de mayor sensibilidad y exposición por no tener fuentes de agua alternativa y utilizar en mayor proporción el agua subterránea para bebida.

B) Respecto de la metodología desarrollada para determinar concentraciones de arsénico a partir de mediciones colorimétricas, se obtienen las siguientes conclusiones:

- La metodología de medición propuesta permite determinar concentraciones de As a partir del análisis de imágenes de las reacciones colorimétricas que se generan durante la medición con test kit comerciales. A partir de la cuantificación del nivel digital generado, se pudo determinar en forma cuantitativa las concentraciones de As en solución.
- Los resultados obtenidos mediante la técnica de medición desarrollada resultan independientes de la subjetividad del operador y permiten aumentar significativamente la precisión y repetitividad de las mediciones. Se pudo identificar concentraciones de arsénico tan bajas como 6,5 µg/L.
- Para el límite permisible de As en agua de bebida ($1 \cdot 10^1$ µg/L), el error de las mediciones determinado para la técnica de medición resulta $\pm 6,2$ µg/L con una confianza del 95%. A partir de esta concentración, la precisión de las determinaciones se incrementa con el nivel de arsénico.
- Se demostró una excelente correlación entre las determinaciones de arsénico obtenidas con la metodología propuesta y mediciones de control realizadas

mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.

C) Respecto de la remediación de aguas arsenicales mediante mecanismos de adsorción en ensayos *batch* y filtros reactivos:

- Se demostró la capacidad de dos suelos arcillosos residuales de la provincia de Misiones para adsorber arsénico. En ensayos tipo *batch*, se lograron remociones superiores al 90%. La adsorción del arsénico en las partículas de los suelos arcillosos se confirmó mediante la medición del potencial zeta determinado en partículas en contacto con soluciones arsenicales con distintas concentraciones. Estos resultados permitieron corroborar que el arsénico inorgánico pasó de la fase líquida a la sólida por mecanismos de adsorción.
- Se ajustaron modelos de isothermas a los resultados experimentales y los modelos que mejor representaron los resultados obtenidos fueron los de Freundlich y Langmuir. La capacidad de adsorción máxima según la ecuación de Langmuir fue de 0,262-0,295 mg/g para los suelos residuales ensayados. Si bien existen adsorbentes artificiales con capacidades adsorbentes superiores, estos suelos presentan una muy buena adsorción comparados con otros adsorbentes naturales o lateríticos reportados en la literatura.
- Se construyeron filtros con un soporte de arena (90%) mezclado con suelo residual (10%) como material adsorbente, los cuales fueron permeados con soluciones arsenicales. Las remociones obtenidas fueron superiores al 95%-98% de la concentración inicial luego de 150 días de ensayo circulando más de 500 volúmenes porales de líquido.
- Los resultados experimentales permitieron calibrar modelos de transporte de contaminantes 1D y determinar en forma directa el factor de retardo (R) en el transporte de arsénico, como también la dispersión hidrodinámica (D_L^*) a través de la columna de suelo reactiva. A partir de esta calibración, se pudo modelar el comportamiento de filtros permeables reactivos construidos con este material.
- La concentración inicial y el gradiente hidráulico tienen efectos significativos sobre la vida útil de las columnas reactivas ya que controlan el tiempo para el cual el As percola a través de la columna. El efecto de la velocidad de flujo prevalece sobre la concentración inicial cuando el agua contiene altos niveles de As, mientras que para una concentración inicial inferior a 0,03 mg/L la influencia de la velocidad de avance decrece y la vida útil de los filtros aumenta significativamente.
- Los resultados experimentales y numéricos obtenidos demuestran que las

arcillas naturales del norte de Argentina pueden ser utilizadas con éxito para la remoción de As del agua por medio de filtros reactivos de bajo costo.

D) Respecto de la remediación de arsénico mediante procesos de electrocinética en suelos arenosos finos:

- Se verificó con éxito la migración de arseniatos dentro de los poros de la arena mediante la aplicación de un campo eléctrico. Estos resultados confirman que la técnica de remediación electrocinética podría ser utilizada para desplazar el arsénico en solución dentro de los suelos limosos saturados del centro de Argentina.
- Las remociones de arsénico atribuibles al desplazamiento electrocinético alcanzaron un 74% de la concentración inicial en el caso del suelo arenoso cuando se aplicó un gradiente de voltaje de 1 V/cm.
- Se comprobó el desplazamiento del arseniato en dirección al ánodo, efecto que fue atribuido a la atracción coulombica existente entre este electrodo y las especies H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} esperadas para las condiciones de pH y potencial redox determinadas en forma experimental.
- En las muestras saturadas con soluciones con mayor fuerza iónica se obtuvieron mejores comportamientos y mayores remociones. Este efecto se atribuyó a la mayor conductividad eléctrica del fluido intersticial esperada para las soluciones con mayores concentraciones iónicas, lo que resulta en un aumento de la corriente eléctrica que circula por el suelo y en un mayor desplazamiento electrocinético.
- En la arena, se verificó que el desplazamiento electrocinético aumenta con el tiempo de ensayo y el voltaje aplicado, lo cual puede ser explicado en forma teórica a través de la ecuación de desplazamiento de masa.

E) Respecto de la remediación de arsénico mediante procesos de electrocinética en limos con capacidad de adsorción:

- El limo ensayado presentó una capacidad de adsorción máxima según la ecuación de Langmuir de 0,022 mg/g de limo, la cual se atribuyó a la presencia de pátinas de óxidos de Fe detectadas en los análisis semicualitativos mediante EDX. Las mayores remociones alcanzadas fueron del 68% para la solución no oxidada y del 55% en la solución oxidada, ambas luego de 72 horas de reacción. Se ajustaron las ecuaciones de cinética de reacción y los modelos que mejor ajustan con los resultados obtenidos son el de pseudo segundo orden y el de Elovich.

- Los compuestos de arsénico pueden ser desplazados dentro de los poros de los limos saturados cuando se aplica un campo eléctrico. Se verificó, además, que, si el limo presenta posibilidades de reaccionar con los arseniatos, coexistirían el desplazamiento electrocinético y la adsorción como mecanismos de remoción.
- Se determinó que los mecanismos de adsorción prevalecen sobre los efectos de la electrocinética, aunque ésta colabora en aumentar las remociones observadas en particular en el caso de soluciones con altas concentraciones salinas o fuerza iónica.
- Durante el desplazamiento de los iones por efectos de electromigración, se producen alteraciones en la estructura de los limos resultando en una densificación en proximidades del cátodo.
- Los resultados experimentales obtenidos confirman la aptitud de la electrocinética para remover arsénico de los poros de suelos limosos saturados. Estos resultados coinciden con tendencias reportadas en la literatura para otros contaminantes y suelos, y concuerdan con el comportamiento esperado de acuerdo a los modelos teóricos de desplazamiento de masa.

7.2. Recomendaciones para futuros estudios

Para futuras investigaciones se recomienda realizar estudios hidrogeológicos completos que permitan identificar las características de los sistemas hidrogeológicos subterráneos y su relación con las concentraciones de As y elementos asociados presentes.

Además, determinar la posible interacción entre el arsénico y otros elementos químicos encontrados en aguas naturales, tales como el cromo, flúor, zinc, etc., que pudieran afectar las eficiencias obtenidas en los procesos de electrocinética y en la adsorción selectiva de estos compuestos. Se propone realizar experiencias similares a las estudiadas en esta investigación pero a mayor escala utilizando aguas naturales y un sistema de remediación a escala de planta piloto.

Se propone realizar ensayos de electrocinética en limo a pH controlados de manera de mantener en el ánodo y cátodo valores de pH similares a los determinados para la matriz sólida.

Por otra parte, determinar experimentalmente los factores que controlan la relevancia de la adsorción por sobre la electromigración en los sistemas donde los procesos de flujo y transporte de masa se encuentran acoplados. Para ello, se recomienda realizar ensayos con menores tiempos de aplicación del voltaje, con un mayor voltaje y con corriente alterna.

Por último, verificar la posibilidad de remover arsénico del agua dentro de los poros de un suelo limoso no saturado mediante la aplicación de un campo eléctrico. En este caso sería de interés poder cuantificar la influencia del acoplamiento existente entre el desplazamiento de las moléculas de agua e iones hidratados y posibles procesos de deformación de suelos.

Anexo I

Producción científica y tecnológica asociada a la Tesis

Artículos publicados:

- [1] Francisca F.M., Carro Perez M.E., Glatstein D.A., Montoro M.A. (2012). Contaminant transport and fluid flow in soils. *In Horizons in Earth Research Vol. 6, Editors: Benjamin Veress and Jozsi Szigethy, Nova Publishers*. ISBN: 978-1-61470-462-1. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 4.
- [2] Francisca F.M., Carro Perez M.E. (2009). Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba State (Argentina), *Environmental Geochemistry and Health* 31(6), pp 673-682. DOI: 10.1007/s10653-008-9245-y. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 1 y 2.
- [3] Francisca F.M., Glatstein D.A., Carro Perez M.E. (2011). “Smart barrier design for groundwater remediation”. 14th Pan-American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, ISSMGE, Toronto, Canada, 2-6 de Octubre. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 4.
- [4] Glatstein D.A., Carro Pérez M.E., Francisca F.M. (2010). “Diseño de barreras “inteligentes” para la remediación de aguas subterráneas”, XX Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica, 6-8 de Octubre, Mendoza, Argentina. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 4.
- [5] Carro-Perez M., Francisca F.M., Cebollada-Verdaguer P. (2007). “Discusión de los límites de concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas para la provincia de Córdoba”. V Congreso Argentino de Hidrogeología, Entre Ríos, Argentina. Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 1 y 2.

En prensa o en revisión:

- [6] Carro Perez M.E., Francisca F.M. (2013). Digital analysis technique for uncertainty reduction in colorimetric arsenic detection. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48:2, 191- 196 ISSN: 1093-4529 (Print); 1532-4117 (Online) Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 3.
- [7] Carro Perez M.E., Francisca F.M. (2012). Arsenic entrapment in reactive columns of residual soils. *Journal of Environmental Engineering ASCE* ISSN: 0733-9372 eISSN: 1943-7870 (aceptado condicionalmente). Capítulos de Tesis que dieron origen a la publicación: 3 y 4.

En preparación:

- [8] Francisca F.M. y Carro Perez M.E. Título Tentativo del artículo: “Electrokinetic remediation of arsenic contaminated groundwater in non-reactive porous media” Revista a la que tentativamente se enviará el artículo: Environmental Technology. Capítulos de Tesis relacionados: 5.
- [9] Carro Perez M.E. y Francisca F. M. Título Tentativo del artículo: “Electrokinetic remediation of arsenic contaminated groundwater in Argentinean loessical silts” Revista a la que se tentativamente enviará el artículo: Science of the Total Environment. Capítulos de Tesis relacionados: 6.

Anexo II

Flujos acoplados en medios porosos

A.1. Introducción

Se propone en este Anexo revisar los aspectos físicos fundamentales de los fenómenos de flujo dentro de los poros del suelo. Se realiza una revisión bibliográfica de las leyes de flujo hidráulico, químico y eléctrico con el objeto de poder analizar los comportamientos observados en las columnas de suelo o filtros reactivos (Cap. 4) y en las celdas de electrocinética (Cap. 5 y 6).

A.2. Leyes básicas de flujo

Existen cuatro principales flujos directos a través de un medio poroso como el suelo: fluidos, electricidad, químicos y calor. Esta recopilación se centrará en los flujos químicos y eléctricos particularmente. Mitchell y Soga (2005) describen y formulan las leyes básicas para estos cuatro tipos de flujo. Plantean que cada uno de estos flujos estará dado por una ecuación de relación lineal entre una fuerza X_i y un coeficiente de conductividad según Ecuación A.1. Cuando se escribe esta relación para un flujo particular, se conoce como Ley de Ohm en el caso de flujo eléctrico y ley de Fick en el caso de flujo químico (Ecuaciones A.3 y A.4)

$$J_i = L_{ii} X_i \quad \text{A.1}$$

Cuando se escribe esta relación para un flujo particular, se conoce como Ley de Darcy en el caso de flujo de un líquido, Ley de Ohm en el caso de flujo eléctrico y ley de Fick en el caso de flujo químico (Ecuaciones A.2, A.3 y A.4)

$$q_h = k_h i_h A \quad \text{A.2}$$

$$I = \sigma_e i_e A \quad \text{A.3}$$

$$J_D = D i_c A \quad \text{A.4}$$

Siendo q , I y J las tasas de flujo de agua, eléctrico y químico respectivamente y k , σ y D los coeficientes de hidráulicos, de conductividad eléctrica y coeficiente de difusión

respectivamente y, finalmente, i_h, i_e e i_c los gradientes hidráulicos eléctricos y químicos.

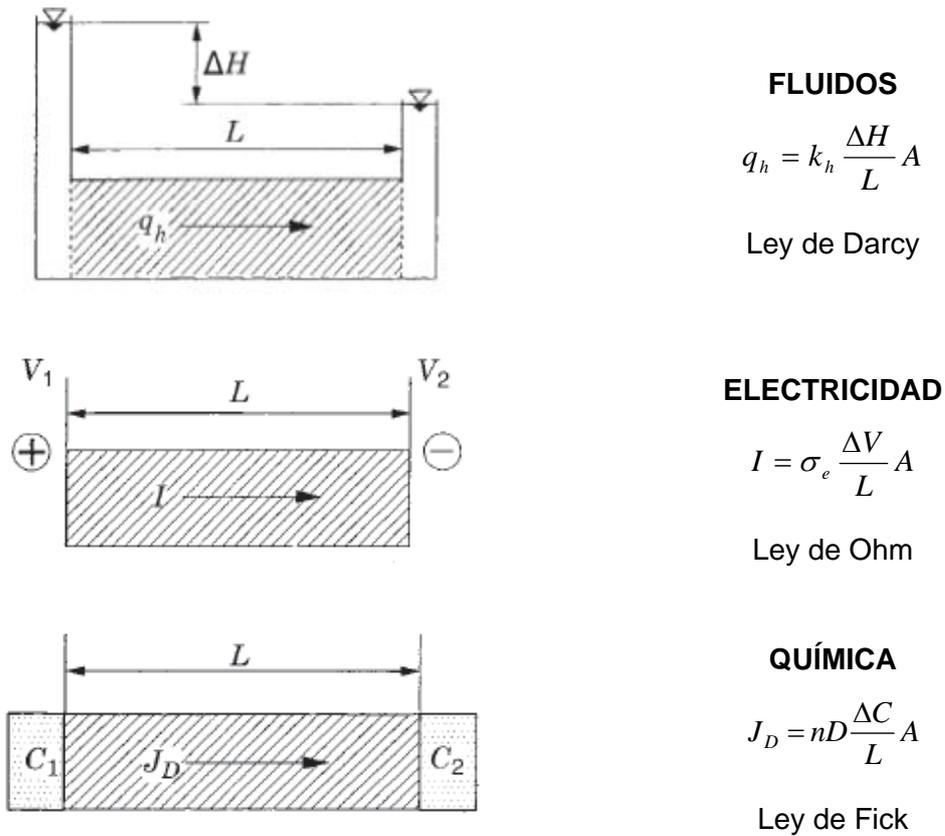


Figura A.1. Flujo directo en un suelo poroso. A es el área de la sección normal al flujo y n es la porosidad (Mitchell y Soga, 2005).

A.2.1. Ley de Darcy

Su formulación matemática es la ecuación A.5

$$q_h = k_h \frac{\Delta H}{L} A \tag{A.5}$$

Definiéndose también la velocidad de Darcy como la ecuación A.6:

$$v_h = k_h i_h \tag{A.6}$$

El valor determinante en estas ecuaciones, y el más difícil de fijar es la conductividad hidráulica k_h . Este valor variará en función de la granulometría del medio poroso, porosidad y contenido de agua. Existen ecuaciones teóricas definidas a través de la ley de Poiseuille aplicable a casos de flujo laminar. La Ley de Darcy es aplicable para flujo estacionario y laminar. En casos diferentes, existen modificaciones de esta ley.

A.2.2. Ley de Ohm

La Ley de Ohm sostiene que la corriente que circula por un medio conductor eléctrico es directamente proporcional a la tensión e inversamente proporcional a la resistencia siempre que su temperatura se mantenga constante.

Su formulación matemática es la ecuación:

$$I = \sigma_e \frac{\Delta V}{L} A \quad \text{A.7a}$$

Siendo la conductividad eléctrica la inversa de la resistividad, según la ecuación

$$\sigma_e = \frac{1}{R} \frac{L}{A} \text{ [S/m]} \quad \text{A.7b}$$

A.2.3. Ley de Fick

Si consideramos el transporte unidimensional, en el cual la masa es transferida en la dirección x , el proceso por el cual un soluto en el agua se moverá de un área de mayor concentración a otra de menor concentración se conoce como difusión molecular. Este fenómeno se expresa a través de la primera ley de Fick, ecuación A.8, donde la masa del fluido difundido es proporcional al gradiente de concentración.

$$q_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{A.8}$$

Siendo q = flujo másico del soluto por unidad de área por unidad de tiempo en la dirección x , D = coeficiente de difusión (L^2/T), C = concentración del soluto (M/L^3) y $\partial C/\partial x$ = gradiente de concentración ($M/L^3/L$). El signo negativo indica que el movimiento será desde el punto de mayor concentración hacia el de menor concentración.

Para sistemas donde las concentraciones cambian con el tiempo se aplica la segunda ley de Fick, que en una dimensión resulta la ecuación A.9

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{A.9}$$

Donde $\partial C/\partial t$ = variación de concentración respecto del tiempo ($M/L^3/T$). En medios porosos el coeficiente de difusión se denomina coeficiente de difusión efectivo D^* siendo igual a wD_d , donde w es un coeficiente relativo a la tortuosidad del medio. Esta

modificación del coeficiente se debe a que la difusión no ocurre tan rápidamente como en el agua.

Cuando los sólidos disueltos son transportados en solución con el flujo del agua, este proceso se llama transporte advectivo, ecuación A.10.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad A.10$$

A su vez el proceso de difusión molecular no puede ser separado de la dispersión mecánica en el flujo del agua. La combinación de ambos procesos definen el parámetro llamado coeficiente de dispersión hidrodinámico D_L^* :

$$D_L^* = \alpha_L V + D^* \quad A.11$$

Donde α_L es el coeficiente de dispersión hidrodinámico en la dirección principal del flujo, V la componente de velocidad en la dirección principal del flujo, y D^* el coeficiente de difusión efectivo (Fetter, 1999).

A.3. Flujos acoplados

En la mayoría de los casos se presentan simultáneamente flujos de diferentes tipos. Por ejemplo cuando el agua de los poros que contiene sustancias químicas fluye bajo la acción de un gradiente hidráulico, hay un flujo simultáneo de sustancias químicas a través del suelo. Este tipo de transporte químico se denomina advección; y cuando el flujo de agua es causado por un gradiente químico actuando a través de una capa de arcilla se denomina ósmosis química (Mitchell y Soga, 2005).

Un gradiente de un tipo X_j puede causar un flujo de otro tipo J_i , de acuerdo a:

$$J_i = L_{ij} X_j \quad A.12$$

Los coeficientes L_{ij} se denominan coeficientes de acoplamiento.

Una forma práctica de la ecuación anterior para un fluido bajo la acción combinada de gradientes hidráulico, químico y eléctrico es la siguiente:

$$q_h = -k_h \frac{\Delta H}{L} A + k_c \frac{\log\left(\frac{C_B}{C_A}\right)}{L} A - k_e \frac{\Delta E}{L} A \quad A.13$$

donde k_h , k_c , y k_e son las conductividades hidráulica, osmótica y electroosmótica; H es la diferencia de carga hidráulica; E es la diferencia de voltaje; y C_A y C_B son las concentraciones de sal en los lados opuestos de una capa de arcilla de espesor L

En ausencia de un gradiente eléctrico, la relación flujo osmótico / flujo hidráulico es:

$$\frac{q_{hc}}{q_h} = -\left(\frac{k_c}{k_h}\right) \frac{\log\left(\frac{C_B}{C_A}\right)}{\Delta H} \quad \Delta E = 0 \quad \text{A.14}$$

y en ausencia de un gradiente químico, la relación flujo electroosmótico / flujo hidráulico es:

$$\frac{q_{he}}{q_h} = -\left(\frac{k_e}{k_h}\right) \frac{\Delta E}{\Delta H} \quad \Delta C = 0 \quad \text{A.15}$$

La relación $\frac{k_c}{k_h}$ indica la diferencia de carga hidráulica, en centímetros de agua, necesaria para obtener un caudal igual al flujo osmótico provocado por la diferencia en la concentración de sal en los lados opuestos de la capa.

La relación $\frac{k_e}{k_h}$ indica la diferencia de carga hidráulica, en centímetros de agua, necesaria para equilibrar la causada por una diferencia de 1 volt en los potenciales eléctricos de los lados opuestos de la capa. Durante la consolidación, la conductividad hidráulica disminuye dramáticamente.

Sin embargo, las relaciones $\frac{k_c}{k_h}$ y $\frac{k_e}{k_h}$ aumentan significativamente, indicando que la importancia relativa de los flujos osmótico y electroosmótico frente al flujo total, aumenta si se considera una electroosmosis simple bajo condiciones isotérmicas:

$$q_w = L_{HH} \nabla(-H) + L_{HE} \nabla(-E) + L_{HC} \nabla(-C) \quad \text{A.16}$$

$$I = L_{EH} \nabla(-H) + L_{EE} \nabla(-E) + L_{HE} \nabla(-C) \quad \text{A.17}$$

$$J_c = L_{CH} \nabla(-H) + L_{CE} \nabla(-E) + L_{CC} \nabla(-C) \quad \text{A.18}$$

Donde:

q_w = tasa de flujo de agua

I = corriente eléctrica

J_c = tasa de flujo de la sustancia química

H = carga hidráulica

E = potencial eléctrico

C = concentración química

L_{ij} = coeficientes de acoplamiento; el primer subíndice indica el tipo de flujo, y el segundo subíndice denota el tipo de fuerza motriz.

Si no hay diferencias de concentración química a través del sistema:

$$q_w = k_h i_h + k_e i_e \quad \text{A.19}$$

$$I = \sigma_h i_h + \sigma_e i_e \quad \text{A.20}$$

Donde:

k_h = conductividad hidráulica

k_e = conductividad hidráulica electroosmótica

σ_h = conductividad eléctrica debido al flujo hidráulico

σ_e = conductividad eléctrica

i_h = gradiente hidráulico

i_e = gradiente de potencial eléctrico

A.4. Electrocinética

El acoplamiento entre los flujos eléctricos e hidráulicos y los gradientes pueden generar fenómenos relacionados a la electrocinética en materiales tales como suelos de grano fino, donde hay partículas cargadas. Cada uno implica movimientos relativos de electricidad, superficies cargadas y fases líquidas: *electroósmosis*, *electroforesis*, *electromigración y difusión*.

A.4.1. Electroósmosis

Se define al movimiento electroosmótico como el movimiento advectivo de agua o humedad por la aplicación de una corriente eléctrica (Sharma y Reddy, 2004). Los cationes del suelo tienden a alinearse sobre la superficie de las partículas del medio cuando estas están cargadas de forma negativa (arcillas). Las moléculas de agua suelen alinearse alrededor de los cationes cargados que forma la segunda capa de

cargas (de signo positivo) alrededor de las arcillas. En caso de no existir un exceso de cationes, son las propias moléculas de agua las que se alinean alrededor de la capa de carga negativa de las partículas (Sharma y Reddy, 2004). Al aplicar un campo eléctrico, las partículas de agua cargadas de manera positiva migrarán hacia el cátodo; este movimiento está determinado en gran parte por el *potencial zeta*, que se define como el potencial entre las partículas estacionarias y móviles de la doble capa de las partículas cargadas del suelo (Sharma y Reddy, 2004).

Virkutyte, et al. (2002) describen que las variables que afectan la remediación electrocinética por flujo electroosmótico son la movilidad e hidratación de los iones y partículas cargadas contenidas en la humedad del suelo, la concentración iónica, la constante dieléctrica y la temperatura.

La cuantificación del volumen de agua movilizado por unidad de tiempo (q_e) por flujo electroosmótico, se puede determinar por la ecuación de Helmholtz:

$$q_e = \frac{ED\xi R^2}{4\eta L} \quad \text{A.21}$$

Donde E es el potencial eléctrico, D la constante dieléctrica, ξ el potencial zeta, η la viscosidad y L la longitud de la muestra.

Según Acar y Alshawabkeh (1993) la electroósmosis es eficiente sólo en suelos de grano fino del tamaño de las arcillas. Acar (1995) plantea que el movimiento de flujo electroosmótico será máximo (aproximadamente 10^{-4} (cm³/s/cm²) bajo un gradiente eléctrico de 1 V/cm en arcillas de baja actividad, mientras que el espesor de la doble capa será mínimo y el fluido minimizado (en el orden de los 100 S/cm o menor) en suelos con altos contenidos de agua y baja concentraciones de electrolitos.

Cuando un potencial eléctrico es aplicado a través de una masa de suelo húmedo, los cationes son atraídos hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. A medida que los iones migran, ellos llevan su propia agua de hidratación y ejercen una resistencia viscosa sobre el agua que se encuentra alrededor de ellos. Debido a que hay más cationes móviles que aniones en un suelo que contiene partículas de arcilla cargadas negativamente, existe un flujo neto de agua que se dirige hacia el cátodo. Este flujo se define electroósmosis, y su magnitud depende de k_e , el coeficiente de conductividad hidráulica electroosmótica y del gradiente de voltaje, como se considerará luego con más detalle. Se define como coeficiente de conductividad hidráulica electroosmótica k_e a la velocidad del flujo hidráulico sometido a una unidad de gradiente eléctrico.

Mediciones de k_e son realizadas mediante la determinación del caudal de agua a que pasa través de una muestra de suelo de longitud y sección transversal conocidas, sometida a un gradiente eléctrico.

La teoría de Helmholtz y Smoluchowski, basada en un modelo introducido por Helmholtz y refinado por Smoluchowski (1914), es una de las teorías más utilizadas. Un capilar lleno de líquido es considerado como un condensador eléctrico con cargas de un signo sobre o cercanas de la frontera y cargas opuestas concentradas en una capa del líquido a una distancia pequeña de la frontera. Una derivación a esta teoría, utiliza una distribución de Poisson–Boltzmann de iones opuestos adyacentes a la frontera y se deriva en el mismo resultado.

Por analogía con la Ley de Darcy se puede escribir la ecuación de flujo como:

$$q_A = k_e i_e A \quad \text{A.22}$$

Donde i_e es el gradiente de potencial eléctrico $\Delta E / \Delta L$ y k_e es el coeficiente de conductividad hidráulica electroosmótica, igual a:

$$k_e = \frac{\zeta D}{\eta} n \quad \text{A.23}$$

De acuerdo a la teoría de Helmholtz-Smoluchowski y a la ecuación A.23, k_e debería ser relativamente independiente al tamaño del poro. Esto es en contraste a lo que sucede con la conductividad hidráulica k_h la cual varía con el cuadrado de algunos tamaños efectivos de poros. Debido a esta independencia del tamaño del poro, la electroosmosis puede ser más efectiva en el caso de agua en movimiento a través de suelos finos, que en un flujo impulsado por un gradiente hidráulico.

Por otro lado, el caudal a través de un capilar simple de radio r está dado por la ley de Poiseuille:

$$q = \frac{\pi r^4}{8\eta} \gamma_w i_h \quad \text{A.24}$$

$$q_A = \frac{A_o F_o r^2}{8\eta} n i_e A \quad \text{A.25}$$

A.4.2. Electroforesis

Si se aplica un campo de corriente continua, en una suspensión coloidal, partículas cargadas son atraídas electrostáticamente hacia uno de los electrodos y repelidos desde el otro. Las partículas de arcilla cargadas negativamente se dirigen hacia el ánodo y es lo que se denomina electroforesis. La electroforesis implica el transporte de partículas discretas a través el agua y la electroosmosis implica el transporte del agua a través de una red continua de partículas de suelo (Mitchell y Soga, 2005).

A.4.3. Electromigración

Es el movimiento bajo un campo eléctrico de iones cargados según su carga neta hacia el cátodo o ánodo según corresponda.

A.4.4. Difusión

Este fenómeno es gobernado por la Ley de Fick, desarrollado en el Apartado A.2.3.

A.5. Aplicación de modelos matemáticos para electrocinética

Para la aplicación de las leyes matemáticas a los procesos de electrocinética, Shapiro et al. (1989), Hamed et al.(1991), Probstein et al. (1993), Shapiro et al. (1993). Choi y Lui (1995), y Jacobs y Probstein (1996) desarrollaron modelos para el proceso de electrocinética suponiendo que el medio poroso puede representarse por cilindros capilares. Existen antecedentes que permiten evaluar numéricamente el desplazamiento de fluidos dentro de los poros del suelo considerando al mismo como una red de capilares interconectados (Francisca y Arduino, 2007). Existen numerosos modelos matemáticos para predecir el desplazamiento de contaminantes en suelos (Choi y Lui 1995, Alshawabkeh y Acar 1996). En el caso del desplazamiento de sustancias inorgánicas, las mayores contribuciones han sido desarrolladas a partir de estudios de desplazamiento de iones en microcanales (Ermakov et al., 1998, Green et al., 2002). Para el caso de medios porosos, Al-Hamdan y Reddy (2008) desarrollaron un modelo para predecir el desplazamiento de metales dentro de los poros de una caolinita logrando predecir adecuadamente la distribución espacial y temporal de los contaminantes durante el tratamiento del suelo con electricidad. El objeto de los modelos es poder capturar el desplazamiento de los iones hacia los electrodos (Kim et al., 2005b).

Para capturar los distintos efectos que controlan la separación de un contaminante observado a macro escala Paz García et al. (2011) evaluaron el fenómeno integrando numéricamente las ecuaciones de Nernst–Planck–Poisson (Ishido y Pritchett ,1999):

$$J_i = \underbrace{-D_i^{ef} \nabla n_i}_{\text{difusión}} \quad \underbrace{-k_e n_i \nabla \phi}_{\text{electroósmosis}} \quad \underbrace{-U_i^{ef} n_i \nabla \phi}_{\text{electromigración}} \quad \text{A.26}$$

En su trabajo, estos autores lograron demostrar la contribución de las cargas superficiales, concentración y difusión de iones en la eficiencia de la remediación. Todos los estudios fueron realizados utilizando en los modelos iones cloro. Sin embargo, no se conoce sobre la aplicabilidad de estos modelos para el caso de arsénico, ni tampoco se podrían aplicar a las condiciones de los suelos locales ya que condiciones particulares de salinidad, capacidad de intercambio catiónico, humedad del suelo, polaridad y magnitud de la carga iónica, tipo de suelo y pH afectan significativamente los resultados obtenidos en la remediación electrocinética (EPA, 2002).

Alshawabkeh y Acar (1992), en presencia de un gradiente químico, eléctrico e hidráulico, formulan el flujo de especies j por unidad de área de un suelo en 1-D según la ecuación:

$$J_j = -D_j^* \frac{\partial C_j}{\partial x} - C_j (u_j^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} - C_j K_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad \text{A.27}$$

$$D_j^* = D_j \tau n \quad \text{A.28}$$

$$u_j^* = \frac{D_j^* z_j F}{RT} \quad \text{A.29}$$

$$K_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} n \quad \text{A.30}$$

Siendo:

C_j = concentración de especies j ;

D_j^* = coeficiente de difusión efectivo de las especies j ; D_j = coeficiente de difusión de las especies j en solución libre a dilución infinita;

τ = factor de tortuosidad;

n = porosidad del suelo;

u_j^* = movilidad iónica efectiva de las especies j ;

F = constante de Faraday;

T = temperatura absoluta;

R = constante de los gases ideales;

z_j = carga de las especies j ;

K_e = permeabilidad electrosmótica;

ε = permitividad del medio;

ε_0 = permitividad en vacío (8.854×10^{-12} C/V m);

ζ = potencial zeta de la superficie sólida;

η = viscosidad del agua en los poros;

E = potencial eléctrico;

K_h = conductividad hidráulica;

h = carga hidráulica.

Referencias

Aballay, L. R., Díaz, M..P., Francisca, F. M., y Muñoz, S. E. (2012). "Cancer incidence and pattern of arsenic concentration in drinking water wells in Córdoba, Argentina: an ecological study". *International Journal of Environmental Health Research*, doi:10.1080/09603123.2011.628792.

Abernathy, C. O., Liu, Y. P., Longfellow, D., Aposhian, H. V., Beck, B., Fowler, B., Goyer, R., Menzer, R., Rossman, T., Thompson, C., y Waalkes, M. (1999). "Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues". *Environmental Health Perspectives*, 107 (7), 593–597.

Acar, Y. B., y Alshwabkeh, A. N. (1993). "Principles of electrokinetic remediation". *Environ Sci Technol*, 27, 2638–2647.

Acar, Y. B., Alshwabkeh, A. N., y Gale, R. J. (1993). "Fundamental aspects of electrokinetic remediation of soils". *Waste Management*, 13 (5-7), 513, doi:16/0956-053X(93)90081-7.

Acar, Y. B., Alshwabkeh, A. N., y Gale, R. J. (1993). "Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics". *Waste Management*, 13(2), 141-151, doi:16/0956-053X(93)90006-1.

Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshwabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., y Parker, R. (1995). "Electrokinetic remediation: Basics and technology status". *Journal of Hazardous Materials*, 40(2), 117-137, doi:16/0304-3894(94)00066-P.

Adamson, A. W. y Gast, A. P. (1997). "Physical Chemistry of Surfaces". 6° Ed. *Wiley Interscience*.

Ahmad, H. (2004). "Evaluation and enhancement of electro-kinetic technology for remediation of chromium copper arsenic from clayey soil". *Department of Civil and Environmental Engineering, Florida State University*.

Al-Hamdan, A.Z. y Reddy, K.R. (2008). "Electrokinetic Remediation Modeling Incorporating Geochemical Effects". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 134 (1), 91-105.

Al-Shahrani, S.S. y Roberts, E.P.L. (2005). "Electrokinetic removal of caesium from

kaolin". *Journal of Hazardous Materials*, 122, 91-101.

Alshawabkeh, A. N., y Acar, Y. B. (1996). "Electrokinetic remediation II: Theoretical model". *J. Geotech. Engrg.*, 122(3), 186–196.

Alshawabkeh, A.N., Yeung, A. T. y Bricka, M. R. (1999). "Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction". *Environmental Engineering - ASCE*, 125, 27-35.

Altin, A. y Degirmenci, M. (2007). "Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation". *The Science of the Total Environment*, 337, 1-10.

Arman, A. (1992). "A Review of Remediation Technologies in the USA". *Environmental Geotechnology, Balklema*, 385–389.

ASTM (2007). "Annual book of ASTM Standards", Vol. 04.08, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Berg, M., Tran, H. C., Nguyen, T. C., Pham, H. V., Schertenleib, R., Giger, W. (2001). "Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat". *Environmental Science and Technology*, 35, 2621-2626.

Berger, A.R. (1997). "Assessing rapid environmental change using geoindicators". *Environmental Geology*, 32(1), 36-44.

Bergoglio, R. M. (1963). "Mortalidad por cáncer en zona de aguas arsenicales de la provincia de Córdoba (República Argentina)". (*Paper presented at the V Congreso Ibero-Latinoamericano de Dermatología, Buenos Aires*).

Besuschio, S. C. (1990). "Situación Ambiental Argentina Hidroarsenicismo Crónico Regional endémico (HACRE) en Argentina". <http://www.dsostenible.com.ar/situacion/hacre.htm>

Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R., Storniolo, A., y Thir, J.M. (2006). "Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina". *Science of the Total Environment*, 358, 97– 120.

Bilici Baskan, M., y Pala, A. (2011). "Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite". *Desalination*, 281(1), 396-403.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Berner, S. G., McRae, C. W. T., Bennet, T. A. y Puls, R.

W. (2000). "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers". *Journal of Contaminant Hydrology*, 45 (1), 123-137.

Cabrera, A., Blarasin, M., Cabrera, S., Matteoda, E., Gómez, M. L., Villalba, G., Hildman, F. y Bettera, A. (2005). Arsénico y flúor en el acuífero freático en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica y problemática ambiental vinculada. En: Galindo, G., Fernández-Turiel, J. L., Parada, M. A. y Gimeno Torrente, D. (Eds.), Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea – IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 de octubre de 2005. (pp. 41-52). Argentina.

Carro Pérez, M. E., Cebollada-Verdaguer, P., Francisca, F. M. y Rodríguez, A. (2007). "Arsénico, vanadio y flúor en el agua subterránea de Córdoba". *XXI Congreso Nacional del Agua CONAGUA 2007, Tucumán, Argentina. Publicado. Con referato.*

Carro Pérez, M. E., Francisca, F. M. y Cebollada-Verdaguer, P. (2007). "Discusión de los límites de concentraciones de arsénico en aguas subterráneas para la provincia de Córdoba". *V Congreso Argentino de Hidrogeología. Entre Ríos, Argentina. Publicado, con referato.*

Carro Pérez, M. E. (2009). Remediation of arsenic contaminated water by means of adsorption-flocculation mechanisms. *MSc thesis, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.*

Castro de Esparza, M. L. y Wong de Medina, M. (1998). "Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales". *XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. AIDIS.*

Chen, R., Zhi, C., Yang, H., Bando, Y., Zhang, Z., Sugiur, N., y Golberg, D., (2011). "Arsenic (V) adsorption on Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes". *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 261–268.

Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., y Dempsey, B.A., (2007). « Arsenic removal by iron-modified activated carbon". *Water Research*, 41 (9), 1851-1858.

Cherukuri, J., y Anjaneyulu, Y. (2005). "Design and Development of Low Cost, Simple, Rapid and Safe, Modified Field Kits for the Visual Detection and Determination of Arsenic in Drinking Water Samples". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2(2), 322–327.

Chilingar, C. V., Loo, W. W., Khilyuk, L. F., y Katz, S. A. (1997). "Electrobioremediation of soils contaminated with hydrocarbons and metals: Progress report". *Energy sources*, 19 (2), 129-146.

Choi, Y. S., y Lui, R. (1995). "A mathematical model for the electrokinetic remediation of contaminated soil". *J. Hazard. Mater.*, 44 (1), 61-75.

Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Roy Chowdhury, T., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.K., et al. (2000). "Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India". *Environmental Health Perspective*, 108 (5), 393-397.

Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.C., Sung, S., Saha, B., y Huang, C.P. (2005). "Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls". *Chemosphere*, 61 (4), 478-483.

Chung, H. y Kamon, M. (2005). "Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils". *Engineering Geology*, 77 (3-4), 237-242.

Chung, H. I., y Kang, B. H. (1999). "Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination". *Engineering Geology*, 53 (2), 139-150, doi:16/S0013-7952(99)00027-7.

Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., y Satokawa, S., (2009). "Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites". *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), 440-447.

Claesson, M., y Fagerberg, J., (2003). « Arsenic in Groundwater of Santiago del Estero, Argentina: Source, mobilization controls and remediation with natural materials". *Master Thesis*.

Código Alimentario Argentino (2007). Ley 18.284/69. Art 982.

Concha, G., Broberg, K., Grandr, M., Cardozo, A., Palm, B., y Vahter, M. (2010). "High-Level Exposure to Lithium, Boron, Cesium, and Arsenic via Drinking Water in the Andes of Northern Argentina". *Environmental Science and Technology*, 44 (17), 6875-6880.

D'Ambrosio, C. (2005). Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. En: Galindo, G., Fernández-Turiel, J. L., Parada, M. A. y

Gimeno Torrente, D. (Eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.

de Marsily, G. (1986). "Quantitative Hydrogeology: Groundwater Hydrology for Engineers". *Orlando Florida: Academic Press*.

Dhar, R.K., Zheng, Y., Rubenstone, J., y van Geen, A. (2004). "A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater". *Analytica Chimica Acta*, 526(2), 203–209.

Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A., y Musmarra, D. (2008). "Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon". *Water Research*, 42 (8-9), 2007–2016.

Díaz, M. P., Osella, A. R., Aballay, L. R., Muñoz, S. E., Lantieri, M. J., Butinof, M., Meyer Paz, R., Pou, S., Eynard, A. R., y La Vecchia, C. (2009). "Cancer Incidence Pattern in Córdoba, Argentina". *European Journal of Cancer Prevention*, 18, 259–266.

Efron, B. (1979). "Bootstrap methods: another look at the jackknife". *Annals of Statistics*, 7, 1-26.

EPA (2002). "Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. EPA-542-R-02-004".

EPA (2005). "Treatment Technologies for Arsenic Removal - National Risk Management Research Laboratory Cincinnati OH 45268 EPA/600/S-05/006". <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600s05006/600s05006.pdf>

EPA (2006). "List of Drinking Water Contaminants and MCLs, Environmental Protection Agency". <http://www.epa.gov/safewater/arsenic/index.html>.

Espósito, M. E., Paoloni, J. D., Sequeira, M. E., Amiotti, N. M., y Blanco, M. C. (2011) "Natural Contaminants in Drinking Waters (Arsenic, Boron, Fluorine and Vanadium) in the Southern Pampean Plain, Argentina". *Journal of Environmental Protection*, 2, 97-100.

Eykholt, G. R., and Daniel, D. E. (1994). "Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil". *J. Geotech. Engrg., ASCE*, 120(5), 797–815.

Fernández-Turiel, J. L., Galindo, G., Parada, M. A., Gimeno Torrente, D., García-

Vallès, M., y Saavedra, J. (2005). "Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento". En Galindo, G., Fernández-Turiel, J. L., Parada, M. A. y Gimeno Torrente, D. (Eds.), "Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento", (pp. 1-22).

Fetter, C.W. (1993). "Contaminant Hydrogeology". *Second Edition, Upper Saddle River New Jersey: Prentice Hall.*

Francisca, F. M., Redolfi, E. R., y Prato, C. A. (2002). "Análisis de tuberías enterradas en suelos loésicos: efecto de la saturación del suelo". *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 2 (2), 3-19.

Francisca, F. M. y Arduino, P. (2007). "Cellular Automata Model for Immiscible Flow in Porous Media". *ASCE International Journal of Geomechanics*, 7 (4), 311-317.

Francisca, F. M. (2007). "Evaluating the constrained modulus and collapsibility of loess from standard penetration test". *ASCE International Journal of Geomechanics*, 4 (4), 307-310.

Francisca, F. M., y Carro Pérez, M. E. (2009). "Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba State (Argentina)". *Environmental Geochemistry and Health*, 31 (6), 673-682, doi: 10.1007/s10653-008-9245-y.

Fujino, Y., Guo, X., Liu, J., You, L., Miyatake, M. y Yoshimura, T. (2004). "Mental health burden amongst inhabitants of an arsenic-affected area in Inner Mongolia, China. (Japan Inner Mongolia Arsenic Pollution (JIAMP) Study Group)". *Social Science y Medicine*, 59, 1969–1973

García, C., Jackson, P., y García, M. (2006). "Confidence intervals in the determination of turbulence parameters". *Experiment in Fluids*, 40, 514–522.

García, M. G., Moreno, C., Fernandez, D. S., Galindo, M. C., Sracek, O., y Hidalgo, V. M. (2006). "Intermediate to high levels of arsenic and fluoride in deep geothermal aquifers from the northwestern Chacopampean Plain, Argentina". (*Paper presented at the conference on Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America, Mexico City.*)

Gavaskar, A.R., Gupta, B.M., Janosy, R.J., O'Sullivan, D. (1998). "Permeable Barriers for Groundwater Remediation – Design, Construction, and Monitoring. Batelle Press, Ohio".

Gibbons, M. K. y Gagnon, G. (2010). "Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solids". *Water Research*, 44 (19), 5740-5749.

Giedraitiene, J., Satkunas, J., Graniczny, M., y Doktor S. (2002). "The chemistry of groundwater: A geoinicator of environmental change across the Polish-Lithuanian border". *Environmental Geology*, 42 (7), 743-749.

Goh, K.H., Lim, T.T., (2004). "Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption". *Chemosphere* 55, 849-859.

Gomez, M. L., Blarasin, M. T., y Martínez, D. E. (2009). "Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina". *Environmental Geology*, 57 (1),143-155, doi: 10.1007/s00254-008-1290-4.

Guo, H., Stüben, D., y Berner, Z. (2007). "Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent". *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (1), 47–53.

Gupta, A., Yunus, M., y Sankararamkrishnan, N. (2012). "Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems". *Chemosphere*, 86 (2), 150–155.

Gupta, V. K., Saini, V. K., y Jain, N. (2005). "Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand". *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (1), 55–60.

Hansen, H. K., Ribeiro, A., y Mateus, E. (2006). "Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*". *Minerals Engineering*, 19 (5), 486–490.

Hassan, M. M., Atkins, P. J. y Dunn, C. E. (2005). "Social implications of arsenic poisoning in Bangladesh". *Social Science y Medicine*, 61, 2201–2211.

Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M. L., y Smith, A.H. (1998). "Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina". *International Journal of Epidemiology*, 27, 561-569.

Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M. L., Fuchs, A., Bergoglio, R., Tello, E. E., Nicolli, H, Smith, A. H. (1996). "Bladder Cancer Mortality Associated with Arsenic in Drinking

Water in Argentina". *Epidemiology*, 7 (2), 117-124.

Hsu, C. (1997). "Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soils," PhD dissertation, Dept. of Civ. Engrg., Texas A&M Univ., College Station, Tex.

Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (2001). "Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas" (*Resultados generales Córdoba, Argentina*).

Iriondo, M. y Kröhling, D. (1996). "Los sedimentos eólicos del noreste de la llanura pampeana (Cuaternario superior)". *XIII Congreso Geológico Argentino; Actas IV:27-48*. Bs. As.

Ishido, T. y Pritchett, J.W: (1999). "Numerical simulation of electrokinetic potentials associated with subsurface fluid flow". *Journal of Geophysical Research*, 104 (B7), 15.247–15.259.

Israelachvili, Jacob N. (1992). "Intermolecular and surface forces". *Boston: Academic Press. ISBN 0-12-375181-0*.

Jeong, Y., Fan, M., Singh, S., Chuang, C., Saha, B., y van Leeuwenb, J.H. (2007). "Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents". *Chemical Engineering and Processing*, 46 (10), 1030–1039.

Jovanović, B. M. y Rajaković, L. V. (2010). "New Approach: Waste Materials as Sorbents for Arsenic Removal from Water". *Journal of Environmental Engineering*, 136 (11), 1277-1286.

Kanel, S. R, Grenèche, J. M., y Choi, H. (2006). "Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material". *Environment Science and Technology*, 40 (6), 2045–2050.

Kanel, S. R, Manning, B., Charlet, L., y Choi, H. (2005). "Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nano Scale Zero-Valent Iron". *Environment Science and Technology* 39 (5), 1291-1298.

Karlsson, A. (1993). "Método mineralógico para la tipificación numérica de sedimentos loésicos". *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, 7, 199-204.

Kim, G. N., Shon, D. B., Park, H. M., Lee, K. W. y Chung, U. S. (2011). "Development of pilot-scale electrokinetic remediation technology for uranium removal". *Separation and Purification Technology*, 80, Issue 1, 67-72.

- Kim, O., Kim, W. y Kim, K. (2005). "Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soils". *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 443.
- Kim, S.-O., Moon, S.-H., Kim, K.-W., y Yun, S.-T. (2002). "Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges". *Water Research*, 36 (19), 4765-4774, doi:10.1016/S0043-1354(02)00141-0.
- Kim, W., Kim, S., Kim, K. (2005). "Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes". *Journal of Hazardous Materials*, B118, 93-102.
- Konstantinos, C. M., Dibyendu, S., y Rupali, D. (2006). "Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic". *Chemosphere*, 64, 730-741.
- Krige, D. G. (1978). "Lognormal-de Wijsian geostatistics for ore evaluation (geostatistics)". *Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy*.
- Kröhling, D. M. (1999). "Sedimentological maps of the typical loessic units in North Pampa Argentina". *Quaternary International*, 62 (1), 49-55.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T. (2004). "Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents". *Water Research*, 38 (8), 2087-2094.
- Lenoble, V., Laclautre, C., Deluchat, V., Serpaud, B., y Bollinger, J. C. (2005). "Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate". *Journal of Hazardous Materials B*, 123, 262-268.
- Litter, M. I., Morgada, M. E., y Bundschuh, J. (2010). "Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption". *Environmental Pollution*, 158 (5), 1105-1118.
- MacPhee, M. J., Charles, G. E., Cornwell, D. A., y Sorg, T. J. (2001). "Management of residuals containing arsenic". *WEF/AWWA/CWEA joint residuals and biosolids management conference Biosolids 2001: Building Public Support. CD-ROM, Water Environment Federation, Alexandria, VA*.
- Maiti, A., DasGupta, S., Kumar Basu, J., y De, S. (2007). "Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent". *Separation and Purification Technology*, 55, 350-359.
- Maiti, A., Basu, J. K., y De, S. (2010). "Experimental and kinetic modeling of As(V) and As(III) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater:

Effects of phosphate, silicate and carbonate ions". *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2010.01.031.

Maji, S. K., Pal, A., y Pal, T, (2008). "Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil". *Journal of Hazardous Materials*, 151, 811-820.

Makris, K. C., Sarkar, D., y Datta, R. (2006). "Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic". *Chemosphere*, 64 (5), 730–741.

Manokararajah K. y Sri Ranjan R. (2005)- "Electrokinetic retention, migration and remediation of nitrates in silty loam soil under hydraulic gradients". *Eng. Geol.*,77, pp. 263–272.

Marengo, E., Gennaro, M. C., Robotti, E., Maiocchi, A., Pavese, G., Indaco, A., y Rainero, A. (2008). "Statistical analysis of ground water distribution in Alessandria Province (Piedmont—Italy)". *Microchemical Journal*, 88, 167–177.

Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., Patrick, W. H. (1991). "Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil". *Environmental Science and Technology*, 25 (8), 1414-1419.

Mattson, E. D., Bowman, R. S., y Lindgren, E. R. (2002b). Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54 (1-2), 99-120, doi:16/S0169-7722(01)00144-9.

Melamed, D. (2005). "Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements". *Analytica Chimica Acta*, 532 (1), 1–13.

Mitchell, J.K. (1993) "Fundamentals of Soil Behaviour". *2nd edition, John Wiley y Sons, Inc, 437 pp.*

Mitchell, J. K. y Soga, K. (2005). "Fundamentals of Soil Behaviour". *3rd edition. New York: John Wiley y Sons.*

Mohamed, A. M. O. (1996). "Remediation of heavy metal contaminated soils via integrated electrochemical processes". *Waste Management*, 16 (8), 741-747, doi:16/S0956-053X(97)00017-2.

Mohan, D. y Pittman Jr., C.U. (2007). "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review". *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G.R., y Das, R.P. (2007). "Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium". *Journal of Environmental Science Health A*, 42(4), 463–469.

Montoro, M. A. y Francisca, F.M. (2010). "Soil permeability controlled by particle-fluid interaction". *Geotechnical and Geological Engineering*, 28 (6), 851-864, doi:10.1007/s10706-010-9348-y.

Musso, T. B. (2011). "Minerales arcillosos de la region norpatagónica para ser usados como barreras impermeables en la disposición de residuos". *Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Río Cuarto.*

Nicolli, H. B., O'Connor, T.E., Suriano, J. M., Koukharsky, M. M. L., Gómez Peral, M. A., Bertini, L. M., Cohen. I. M., Corradi, L. I., Balean, O. A., y Abril, E. G. (1985). "Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la Llanura sudoriental de la provincia de Córdoba. Córdoba". *Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales*, 1-112.

Nicolli, H. B., Suriano J.M., Gómez Peral M.A., Ferpozzi L.H., y Balean O.A., (1989). "Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Cordoba, Argentina". *Environmental Geology*, 14, 3-16.

Obras Sanitarias de la Nación (1942). "El problema del agua potable en el interior del país: Tomo II Análisis Químicos". (*Ministerio de Obras Públicas, Buenos Aires*).

Ogata, A. y Banks, R.B. (1961). "A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media". *U.S. Geological Survey Professional Paper* 411-A.

Organización Mundial para la Salud (2006). "Guías para la calidad del agua potable". *Tercera edición. (1) Ginebra.*

Pamukcu, S. y Wittle, J.K. (1992). "Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil". *Environ Prog.*, 11 (3), 241-250.

Paoloni, J.D., Sequeira, M. E., Fiorentino, C. E. (2005). "Mapping of Arsenic Content and Distribution in Groundwater in the Southeast Pampa, Argentina". *Journal of Environmental Health*, 67 (8), 51-53.

Paz García, J. M., Johannesson, B., Ottosen, L. M., Ribeiro, A. B., y Rodríguez-Maroto, J. M. (2011). "Modeling of electrokinetic processes by finite element integration

of the Nernst–Planck–Poisson system of equations”. *Separation and Purification Technology*. In press.

Pazos, M., Plaza, M., Martín, M. y Lobo, M. C. (2011). “The impact of electrokinetic treatment on a loamy-sand”. *Chemical Engineering Journal*, accepted manuscript.

Pérez-Cabrera, A. y Fernández Cirelli, A. (2010). “Arsenic and water quality challenges in South America”. *Water and Sustainability in Arid Regions*, 3, 275-293, doi: 10.1007/978-90-481-2776-4_17.

Quintana Crespo, E. (2005). “Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los sedimentos pampeanos”. *Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba*.

Rahman, M. M., Mukerjee, D., Sengupta, M. K., Chowdhury, U. K., Chanda, C. R., Roy S., et al. (2002). “Effectiveness and reliability of arsenic field testing kits: are the million dollar screening projects effective or not?”. *Environmental Science and Technology*, 36, 5385–5394.

Rapport, D. y Friend A. (1979). “Towards a comprehensive framework for environmental statistics: a stress response approach”. *Statistics Canada Catalogue 11510 (Minister of Supply and Services Canada, Ottawa)*.

Rasband, W. S. (1997). “ImageJ”. *U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA*, <http://imagej.nih.gov/ij/>.

Rinaldi V.A. y Cuestas G. (2002). “The Ohmic conductivity of compacted silty clay”. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 128, No 10, pp. 824-835.

Rocca, R. J., Redolfi, E. R. y Terzariol R.E. (2006). “Características geotécnicas de los loess de Argentina”. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 6 (2), 3-19.

Rosso, J. J., Troncoso, J. J., Fernández Cirelli, A. (2011). “Geographic Distribution of Arsenic and Trace Metals in Lotic Ecosystems of the Pampa Plain, Argentina”. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86 (1), 129-132.

Ryu B.G., Park G.Y., Yang J.W., Baek K., (2011). “Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil”, *Sep. Purif. Technol.* 79

170–176.

Safarzadeh-Amiri, A., Fowlie, P., Kazi, A.I., Siraj, S., Ahmed, S. y Akbor, A. (2011). "Validation of analysis of arsenic in water samples using Wagtech Digital Arsenator". *Science of the Total Environment*, 409, 2662–2667.

Samanta, G., Sharma, R., Roychowdhury, T. y Chakraborti, D. (2004). "Arsenic and other elements in hair, nails, and skin-scales of arsenic victims in West Bengal, India". *Science of the Total Environment*, 326, 33–47.

Sankararamakrishnan, N., Chauhan, D., Nickson, R. T., Tripathi, R. M. y Iyengar, L. (2008). "Evaluation of two commercial field test kits used for screening of groundwater for arsenic in Northern India". *Science of the Total Environment*, 401 (1–3), 162–167.

Santa Cruz, J. N. y Silva Busso, A. (1999). "Escenario hidrogeológico General de los Principales Acuíferos de la Llanura Pampeana y Mesopotamia Meridional Argentina". (*Paper presented at the II Congreso Argentino de Hidrogeología, Santa Fe*).

Santamarina, J. C., Klein, K.A. y Fam, M.A. (2001). "Soils and Waves". *New York: John Wiley and Sons*.

Santamarina, J. C., Klein, K.A., Wang, Y. H. y Prencke, E. (2002). "Specific surface: determination and relevance". *Can. Geotech J.*, 39, 233-241.

Sayago, J. M., Collantes, M. M., Karlson, A. y Sanabria, J. (2001). "Genesis and distribution of the Late Pleistocene and Holocene loess of Argentina: a regional approximation". *Quaternary International*, 76/77, 247-257.

Schulz, C. J., Castro, E. C. y Mariño, E. (2005). "Presencia de Arsénico en las Aguas Subterráneas de la Pampa". (*Paper presented at the IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto*).

Sharma, H. D. y Reddy, Krishna R. (2004). "Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies". *Wiley*.

Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J., Tullio, J. O. (2002). "Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina". *Applied Geochemistry*, 17 (2), 259-284.

Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002). "A review of the source, behaviour and

distribution of arsenic in natural waters". *Appl. Geochem.*, 17 (5), 517-568.

Smith, A. H., Arroyo, A. P., Mazumder, D. N. G., Kosnett, M. J., Hernandez, A. L., Beeris, M., Smith, M. M. y Moore, L. E. (2000). "Arsenic-induced skin lesions among Atacameño people in Northern Chile despite good nutrition and centuries of exposure". *Environmental Health Perspectives*, 108 (7), 617-620.

Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., Pearce, J. M. y Alonso, M. S. (2005). "Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina". *Applied Geochemistry*, 20, 989-1016.

Smith, A. H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M. N., Goeden, H. M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H. M., Wood, R., Kosnett, M. J., y Smith, M. T. (1992). "Cancer risks from arsenic in drinking water". *Environmental Health Perspectives*, 97, 259-267.

Smith, A. H., Lopipero, P. A., Bates, M. N. y Steinmaus, C. M. (2002). "Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards". *Science*, 296 (5576), 2145-2146.

Steinmaus, C. M., George, C. M., Kalman, D. A. y Smith, A. H. (2006). "Evaluation of two new arsenic field test kits capable of detecting arsenic water concentrations close to 10 µg/L". *Environmental Science and Technology*, 40, 3362-3366.

Tanaka M. E. Pacheco, Pimentel Frisancho J. P., W. F. R. Roque Villanueva (2010) "Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (ii) y plomo (ii) de soluciones acuosas por biomasa residual de café". *Rev Soc Quím Perú*. 76 (3)

Teruggi, M. E. (1957). "The nature and Origin of Argentinean Loess". *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 323-332.

Tricart, J. (1969). "Actions éoliennes dans la Pampa Deprimida". *Revue de Géomorphologie Dynamique*, 4, 178-189.

van Geen, A., Cheng, Z., Seddique, A.A., Hoque, A., Gelman, A., Graziano, J.H., et al. (2005). "Reliability of a commercial kit to test groundwater for arsenic in Bangladesh". *Environmental Science and Technology*, 39, 299-303.

Virkutyte, J., Sillanpää, M. y Latostenmaa, P. (2002). "Electrokinetic soil remediation -- critical overview". *The Science of The Total Environment*, 289 (1-3), 97-121, doi:16/S0048-9697(01)01027-0.

Eric M. Vrijenhoek, E. y Waypa, J (2000). "Arsenic removal from drinking water by a

loose nanofiltration membrane". *Desalination, Volume 130, Issue 3*, 265-277.

Wang, J.-Y., Zhang, D.-S., Stabnikova, O., y Tay, J.-H. (2005). "Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge". *Journal of Hazardous Materials, 124 (1-3)*, 139-146, doi:16/j.jhazmat.2005.04.036.

Wang, J.Y., Huang, X.J., Kao, J.C.M. y Stabnikova, O. (2006). "Removal of heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology". *Journal of Hazardous Materials, 136 (3)*, 532-541.

West, L. J., and Stewart, D. I. (1995). "Effect of zeta potential on soil electrokinesis". *Characterization, containment, remediation, and performance in environmental geotechnics, Geotech. Spec. Publ. No. 46, ASCE, New York, 2*, 1535–1549.

Yeung, A. T., Hsu, C., and Menon, R. M. (1996). "EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead." *J. Geotech. Engrg., ASCE, 122(8)*, 666–673.

Yeung, A., Hhsu, C., y Menon, R.M. (1997). "Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction". *Journal of Hazardous Materials, 55*, 221-237.

Yoshida, T., Yamauchi, H. y Sun, G. F. (2004). "Chronic health effect in people exposed to arsenic via the drinking water: dose–response relationship in review". *Toxicology and Applied Pharmacology, 198 (3)*, 243–252.

Yu, J.-W. y Neretnieks, I. (1996). "Modelling of transport and reaction processes in a porous medium in an electrical field". *Chemical Engineering Science, 51 (19)*, 4355-4368, doi:16/0009-2509(96)00283-7.

Yu, J.-W., y Neretnieks, I. (1997). "Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils". *Journal of Contaminant Hydrology, 26 (1-4)*, 291-299, doi:16/S0169-7722(96)00076-9.

Yuan, C. y Chiang, T.-S. (2007). "The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barrier". *Chemosphere, 67 (8)*, 1533-1542, doi:16/j.chemosphere.2006.12.008.

Yuan, C. y Chiang, T.-S. (2008). "Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents". *Journal of Hazardous Materials, 152 (1)*, 309-315, doi:16/j.jhazmat.2007.06.099.

Yuan, C., Hung, C.-H. y Chen, K.-C. (2009). "Electrokinetic remediation of arsenate spiked soil assisted by CNT-Co barrier--the effect of barrier position and processing fluid". *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1-3), 563-570, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.059.

Zarate, M. A. (2003). "Loess of southern South America". *Quaternary Science Reviews*, 22 (18-19), 1987-2006.

Zeng L. (2004). "Arsenic Adsorption from Aqueous Solutions on an Fe(III)-Si Binary Oxide Adsorbent". *Water Qual. Res. J. Canada*, 2004 • Volume 39, No. 3, 267-275

Zhang S.Q. y Hou W.G., (2008). "Adsorptive behavior of Pb(II) on montmorillonite". *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 320 (2008), pp. 92-97.

Zhang, W., Singh, P., Paling, E. y Delides, S. (2004). "Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores". *Minerals Engineering*, 17 (4), 517-524.

Acerca de la autora



Magalí Evelín Carro Pérez nació en la ciudad de Córdoba, República Argentina, el 28 de agosto del año 1981. Vivió en las Sierras de Córdoba, en la localidad de La Falda y completó sus estudios secundarios en el colegio católico Nuestra Sra. del Calvario en Valle Hermoso, de donde egresó como abanderada y con medalla al mejor promedio en 1999. Ingresó a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba en el año 2000. Desde enero de ese año y hasta el 11 de diciembre de 2006, estudió en esa facultad la

carrera de Ingeniería Civil y obtuvo su título con el mejor promedio de la colación de grados de abril de 2007, siendo distinguida por el Colegio de Ingenieros Civiles de la Provincia de Córdoba. Durante el desarrollo de su carrera, ingresó al laboratorio de Hidráulica y al Grupo de Investigación IMPAS en donde participó de numerosos proyectos de investigación. Como resultado de ello, culminó sus estudios de grado con una investigación sobre el arsénico en las aguas subterráneas de la provincia de Córdoba. En el año 2007, fue aceptada en la carrera de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mención en Recursos Hídricos y se recibió en septiembre del 2009 con reconocimiento *cum laude* a su tesis. En noviembre del año 2007 fue aceptada también en la carrera de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería y comenzó sus tareas de investigación con el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Nación. Sus actividades se centraron en la remoción de arsénico en aguas y suelos. Entre los años 2009 y 2010 realizó parte de sus investigaciones en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, de la ciudad de México, las que continuó hasta marzo del año 2012, en Córdoba, y cuyo resultado es la presente tesis. Actualmente, es profesora adjunta del departamento de Construcciones Civiles de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba y realiza investigaciones en el Grupo de Investigación en Medios Porosos y Aguas Subterráneas (IMPAS) de dicha facultad.

Marzo, 2012