

# Influencia de la Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en la remoción de Arsénico (As) en aguas subterráneas mediante procesos de coagulación, adsorción y filtración.

*Albertina González, Ana María Ingallinella, Virginia Pacini, Hernán Quevedo, Graciela Sanguinetti y Rubén Fernández.*

Centro de Ingeniería Sanitaria (CIS), Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario.

E-mail: albertinagonzalez@hotmail.com

**RESUMEN:** El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en la remoción de arsénico (As) en aguas subterráneas cuando se utilizan procesos de coagulación-adsorción-filtración. En el Centro de Ingeniería Sanitaria se desarrolló el proceso ArcIS-UNR® que consiste en un proceso de coagulación con cloruro de polialuminio (PACl), a pH 6,9 y una etapa de doble filtración. El objetivo del trabajo fue estudiar la influencia de  $\text{SiO}_2$  sobre la remoción de As, ya que según la bibliografía es uno de los iones que más interfiere, junto con los fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Se realizaron Ensayos de Jarras con agua subterránea de la localidad de Villa Cañas, provincia de Santa Fe, la cual contiene concentraciones de As entre 0,10 a 0,20 mg/L y concentraciones de  $\text{SiO}_2$  entre 50 y 60 mg/L, y con agua preparada en el laboratorio. En los ensayos se trabajó con distintas concentraciones de PACl, distintas concentraciones de  $\text{SiO}_2$  y distintos pH. Los resultados obtenidos indicaron que trabajando tanto con aguas naturales como con agua preparada a medida que aumenta la concentración de  $\text{SiO}_2$  disminuye la eficiencia en remoción de As. Trabajar con aguas preparadas puede dar una idea de la influencia de  $\text{SiO}_2$  en la remoción de As, aunque su comportamiento es distinto que el que se produce en las aguas naturales con matrices complejas que no se pueden reproducir en los ensayos de laboratorio. En agua natural, la mayor remoción de  $\text{SiO}_2$  fue de un 22% y para pH > 8, mientras que la mayor remoción de As (96%) se produce a pH entre 5,5 y 6,0 pero con valores altos de Al residual en ambos casos. Se observó un incremento en la concentración del Al residual en el agua tratada a medida que se incrementó la concentración de  $\text{SiO}_2$ , lo que estaría indicando que la elevada presencia de dicho elemento inhibe la formación de los flocs de hidróxido de Al. Asimismo, a pH mayores a 7, las concentraciones típicas de  $\text{SiO}_2$  de las aguas naturales, también afectaron la formación de los precipitaciones de Al.

## INTRODUCCIÓN

La característica de la matriz del agua a tratar es un factor importante en el proceso de selección de tecnologías de remoción de arsénico (As). La matriz del agua corresponde al conjunto de constituyentes en solución, ionizados o no ionizados que, global o individualmente, pueden afectar la eficiencia de los tratamientos de remoción de As, ya que inciden en la especiación o forma en que se encuentra el mismo en el agua y/o en la competencia que deberá enfrentar por los sitios de reacción, adsorción e intercambio según las distintas tecnologías utilizadas.

Los procesos de tratamiento actualmente en uso para remover As del agua tienen sus propios requerimientos respecto a la calidad del agua cruda. En las tecnologías basadas en procesos de adsorción, la remoción de As se logra por la fijación de la especie arsenical (adsorbato) sobre la superficie de una sustancia sólida

(adsorbente). La presencia en la matriz de agua de especies iónicas que puedan competir con el As por los sitios de adsorción, es un factor clave en la remoción de As con esta tecnología. Las tecnologías de intercambio iónico utilizan resinas que pueden intercambiar iones del agua en tratamiento, que circula a través de las mismas, cediendo a cambio una cantidad equivalente de otros iones (el intercambio se realiza entre iones del mismo signo). La presencia en la matriz del agua de iones que compiten con el As por los sitios de intercambio, disminuirá la eficiencia de este proceso. Por otro lado, las tecnologías de membranas (ósmosis inversa – nanofiltración) colocan el agua con As en contacto con una membrana porosa, y por acción de una fuerza impulsora, se consigue separar el As en función del tamaño de poro de la membrana y de las interacciones As-membrana. En este proceso, la presencia en la matriz de agua de constituyentes que pudieran ensuciar o colmatar la membrana, afecta la eficiencia de remoción (Sancha, 2010).

A pesar de la importancia que puede tener la presencia de iones interferentes, no se le ha prestado la debida atención a la matriz del agua cuando se aplican procesos de remoción de As con las tecnologías mencionadas. En relación a los procesos de coagulación-adsorción-filtración, la información que se encuentra en la bibliografía es diversa, debido a que los estudios se han hecho en algunos casos con aguas prefabricadas y en otros con aguas naturales de muy distintas características. Además, la mayoría de estas investigaciones han utilizado sales de hierro como coagulante, no encontrándose muchos estudios que empleen sales de aluminio. Meng et al. (2000) estudiaron los efectos de distintas concentraciones de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sílice o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) sobre la remoción de As(III) y As(V) en aguas preparadas, utilizando cloruro férrico como coagulante. De dicha investigación se concluyó que concentraciones de 250 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$  y 1 mg/L de  $\text{CO}_3^{2-}$ , tuvieron un efecto insignificante en la remoción de As. Para concentraciones de  $\text{SiO}_2$  de hasta 2,1 mg/L, a pH 6,8, no se observaron cambios significativos en la remoción de As, mientras que para concentraciones entre 2,1 mg/L a 21,4 mg/L, la remoción de As disminuyó significativamente, de 90 a 45% aproximadamente. Por otro lado, para una concentración de 9,6 mg/L de  $\text{SiO}_2$ , y un rango de pH de 4 a 10, la remoción de As(V) disminuyó en presencia de  $\text{SiO}_2$  cuando el pH fue mayor a 7, pero no se vio afectada para pH menores. En presencia de 18 mg/L de calcio (Ca) y 7 mg/L de magnesio (Mg), este efecto adverso de la sílice disminuyó, lo que puede atribuirse a la neutralización de las cargas negativas superficiales. Meng et al. (2002) continuaron con los estudios de las interferencias en la remoción de As, analizando los efectos combinados de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ),  $\text{SiO}_2$  y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) en la remoción de As(V) y As(III) mediante hidróxidos de hierro, utilizando aguas naturales subterráneas de Bangladesh (BG) y aguas preparadas con composición similar a las de BG. De dicha investigación se observó que fue difícil la remoción de As (0,28-0,59 mg/L) en las aguas de BG debido a las altas concentraciones de iones interferentes presentes en las mismas (4,9-8,3 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ , 30-42,8 mg/L de  $\text{SiO}_2$ , 15-78 mg/L de sodio (Na), 65-151 mg/L de Ca y 14-42 mg/L de Mg). Luego de una serie de ensayos, se observó que los efectos adversos de los distintos iones estudiados de manera individual, sobre la remoción de As(III), se dio en el siguiente orden:  $\text{PO}_4^{3-}$  (5,9 mg/L),  $\text{SiO}_2$  (38,5 mg/L),  $\text{HCO}_3^-$  (134 mg/L) y cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) (308 mg/L), mientras que en la remoción de As(V) la mayor interferencia la produjo la  $\text{SiO}_2$  y luego los  $\text{PO}_4^{3-}$ . Los  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  no tuvieron ningún efecto. En general, los efectos individuales de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{HCO}_3^-$  disminuyeron la remoción de As(III), mientras que no tuvieron un efecto importante sobre la

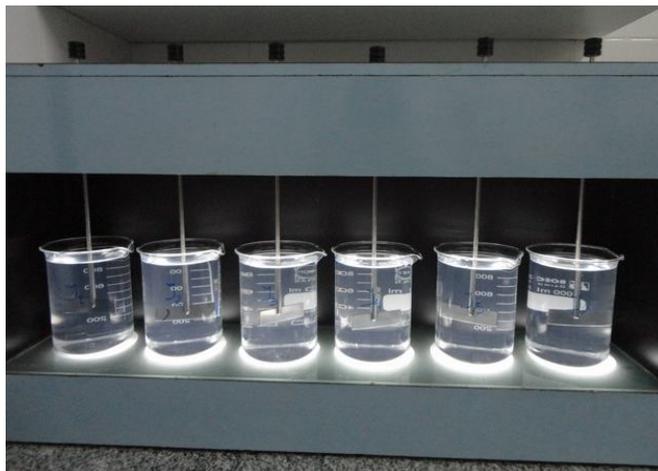
remoción de As(V) con 6,7 mg/L de Fe y una concentración inicial de 0,30 mg/L de As(V). Sin embargo, al estudiar los efectos combinados de estos tres iones, sí se observó una disminución importante en la remoción de As(V), siendo los  $\text{PO}_4^{3-}$  el principal ion competidor, ya que aumentó su efecto en presencia de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SiO}_2$ . Holm (2002) también investigó los efectos de los  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en la remoción de As mediante óxidos férricos hidratados (1,4 y 5,2 mg/L de Fe) dentro de un rango de pH alcalino de 6 a 10. Para esto, utilizó aguas preparadas con 0,0375 mg/L de As, 23,5 mg/L de  $\text{SiO}_2$ , 0,9 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ , 61 mg/L y 610 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$ . De dicha experiencia se concluyó que a medida que el pH aumentó de 7 a 9, hubo menor remoción de As en presencia de  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  o  $\text{SiO}_2$  que en ausencia de estos solutos. Por otro lado, en presencia de  $\text{PO}_4^{3-}$ , la remoción de As también disminuyó a medida que aumentó el pH de 6 a 10. Por último, se observó que disminuyendo el pH a un valor próximo a 7, se pudo superar con buenos resultados tanto las interferencias de  $\text{SiO}_2$  como de los  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ , y lograr remociones de As superiores al 90%. En presencia de  $\text{PO}_4^{3-}$ , a pH de 7, también se logró una mejor remoción de As pero con eficiencias menores, entre el 70 y 80%. Jeong et al. (2007) concluyeron que los  $\text{Cl}^-$ , nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$ , no tuvieron efectos detectables en la remoción de As(V) con una dosis de 0,5 g/L de óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), partiendo de una concentración inicial de 0,2 mg/L de As(V) y un pH de 6, en un agua preparada, mientras que la presencia de selenio (Se) y vanadio (V) dio como resultado una leve disminución en dicha remoción. La remoción de As(V), partiendo del agua preparada, con una dosis de 4 g/L de óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no fue afectada por  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , pero sí por la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Si bien, fue ligeramente influenciada por iones de Se y V, lo hicieron en menor medida que en la remoción con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Las interferencias más significativas en la remoción de As(V) sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se produjeron con la presencia de  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SiO}_2$  (ambos, afectando en mayor medida la adsorción sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los autores consideraron al  $\text{PO}_4^{3-}$  como el soluto que más afectó la adsorción de As(V), debido a sus bajas concentraciones en comparación de los otros elementos.

A pesar de los resultados diversos de las investigaciones mencionadas anteriormente, surge que los interferentes que más afectan la remoción de As en los procesos de coagulación-adsorción-filtración son  $\text{SiO}_2$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ .

En el Centro de Ingeniería Sanitaria de la Universidad Nacional de Rosario (CIS-UNR) se desarrolló el proceso ArCIS-UNR® para remoción de As que consiste en un proceso de coagulación-adsorción en flóculos de hidróxido de aluminio utilizando como coagulante una sal polimerizada de aluminio, el cloruro de polialuminio (PACl), corrección de pH inicial a valores próximos de 7,0 y dos etapas de filtración: una primera de prefiltración gruesa ascendente en mantos de grava y luego una filtración rápida final en arena (Ingallinella et al. 2003, Ingallinella 2008; Fernández et al. 2009). El proceso fue desarrollado con el objetivo de obtener valores de As en el agua tratada menores a 50  $\mu\text{g/L}$ , y ha sido aplicado en varias plantas de potabilización a escala real. Ante la necesidad de optimizar el proceso para lograr concentraciones menores a 10  $\mu\text{g/L}$ , se encaró un proyecto de investigación con el objetivo de estudiar la influencia en la remoción de As de elementos tales como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , los cuales están presentes en las aguas subterráneas de nuestro país. En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos hasta el momento en relación a la influencia de  $\text{SiO}_2$  sobre la remoción de As.

## METODOLOGÍA

Se realizaron distintas series de Ensayos de Jarras utilizando aguas subterráneas de la localidad de Villa Cañas, provincia de Santa Fe (Argentina), la cual posee concentraciones de As entre 0,10 a 0,20 mg/L, y entre 50 a 60 mg/L de SiO<sub>2</sub>. También se realizaron ensayos con agua preparada en el laboratorio. En la Foto 1 se presenta el Jar Test que se utilizó en las distintas experiencias.



**Foto 1.** Ensayo de Jarras

Los ensayos de jarras se realizaron bajo las siguientes condiciones:

- Condiciones de mezcla rápida: 1 minuto, gradiente de velocidad 300 seg<sup>-1</sup>.
- Condiciones de floculación: 15 minutos, gradiente de velocidad 50 seg<sup>-1</sup>.
- Condiciones de sedimentación: 20 minutos.

Los productos químicos que se utilizaron a lo largo de todos los ensayos de laboratorio fueron:

- Solución de ácido sulfúrico 1N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%, Marca: Cicarelli), para disminuir el pH inicial.
- Solución de hidróxido de sodio 5,25N, NaOH, para aumentar el pH inicial.
- Cloruro de polialuminio, PACI 18 (16,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % m/m, Petroquímica Río Tercero).
- Patrón de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Metasilicato Sódico Monohidratado (Marca: Merck), para obtener las concentraciones de SiO<sub>2</sub> deseadas en las aguas preparadas e incrementar los valores en las aguas naturales.
- Solución secundaria de 25 µg/L As(V) preparada a partir de una dilución 1:40 de una solución principal de 1000 mg/L As(V) CertiPUR, realizada con H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> en 0,5 mol/L HNO<sub>3</sub> (Marca: Merck), para lograr las concentraciones de As deseadas en las aguas preparadas.
- Patrón de NaHCO<sub>3</sub>, Hidrógeno Carbonato de Sodio (Marca: AnaLar), para lograr la alcalinidad deseada en las aguas preparadas.

El sobrenadante de los distintos vasos fue filtrado por membranas de nitrato de celulosa de diámetro nominal de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore). En las muestras filtradas se determinó Turbiedad, As,  $\text{SiO}_2$  y Al residual.

Las técnicas analíticas utilizadas en el presente estudio responden a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF (2005), 21<sup>st</sup> Edition, USA). Para cada parámetro medido se establece a continuación el método empleado:

- pH: Método Electrométrico.
- Turbiedad: Método Nefelométrico (Turbidímetro HACH 2100).
- As: Met. del Dietilditiocarbamato de Plata y Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (AAS-HG).
- Al: Método 3500-Al D (Colorimétrico con Eriocromo Cianina R).
- $\text{SiO}_2$ : Método 4500  $\text{SiO}_2$  Molibdosilicato
- Alcalinidad: Titulométrico

#### *Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de As y $\text{SiO}_2$ bajo distintas dosis de PACl*

Se realizó una serie de ensayos para estudiar la remoción de  $\text{SiO}_2$  y As bajo distintas dosis de coagulante y con dos pH, el del agua natural y pH 6,9, que es el que se utiliza en el Proceso ArCIS-UNR® (ver Tabla 1). Para lograr el pH de 6,9 se utilizó la solución de ácido sulfúrico 1N.

**Tabla 1.** Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de As y  $\text{SiO}_2$  bajo distintas dosis de PACl a pH natural y pH 6.9

Ensayos realizados	pH inicial de trabajo	Jarra 1	Jarras 2	Jarra 3	Jarra 4	Jarra 5	Jarra 6
		Dosis PACl (mg/L)					
Ensayo 1 y Rep. Ensayo 1	pH natural: 8,20	40	60	80	100	120	140
Ensayo 2 y Rep. Ensayo 2	6,90	40	60	80	100	120	140

#### *Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de As y $\text{SiO}_2$ bajo distintos pH*

Se realizaron Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de  $\text{SiO}_2$  y As bajo distintos pH iniciales y para una misma dosis de coagulante, utilizando el agua natural de la localidad de Villa Cañas (ver Tabla 2). Para lograr pH iniciales  $< 7$  se agregó en la etapa de coagulación la solución de ácido sulfúrico 1N, y para obtener  $\text{pH} > 7$  se adicionó la solución de hidróxido de sodio 5,25N. Cabe señalar que la dosis del coagulante PACl

utilizada en esta experiencia fue de 100 mg/L, dado que es la dosis que actualmente se utiliza en las plantas de tratamiento basadas en el proceso ArCIS-UNR®.

**Tabla 2.** Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de As y SiO<sub>2</sub> bajo distintos pH

Ensayos realizados	Dosis PACI (mg/L)	Jarra 1	Jarras 2	Jarra 3	Jarra 4	Jarra 5	Jarra 6
		pH inicial de trabajo					
Ensayo 3	100	3,0	4,0	5,0	6,0	9,0	10,0
Ensayo 4 y Rep. Ensayos 4		4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	6,9

*Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de As en función de distintas concentraciones de SiO<sub>2</sub>*

El objetivo de esta serie de ensayos fue analizar la influencia de distintas concentraciones de SiO<sub>2</sub> en la remoción de As, partiendo de la concentración típica en las aguas naturales de la Provincia de Santa Fe, y en general de Argentina (50-60 mg/L). En este caso, los ensayos se hicieron con el agua natural de la localidad de Villa Cañas, a la cual se le agregó Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O en distintas cantidades, para aumentar la concentración de SiO<sub>2</sub> en el agua cruda (ver Tabla 3). Para alcanzar concentraciones de SiO<sub>2</sub> que fueran aproximadamente un 50% mayor que la natural se agregó 68 mg de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O por cada litro de agua cruda y para alcanzar una concentración que fuera un 100% mayor que la natural se agregó 134 mg de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O por litro. Se trabajó con una única dosis de 100 mg/L de PACI y a un pH 6,9 para todos los ensayos, parámetros que se aplican en el Proceso ArCIS-UNR®. Dicho pH se alcanzó mediante el agregado de la solución de ácido sulfúrico 1N al igual que en los ensayos anteriores.

**Tabla 3.** Ensayos de Jarras para estudiar la remoción de As en función de distintas concentraciones de SiO<sub>2</sub>

Ensayos realizados	pH inicial de trabajo	Dosis PACI (mg/L)	Jarra 1	Jarras 2	Jarra 3	Jarra 4	Jarra 5	Jarra 6
			Concentración inicial de SiO <sub>2</sub> (mg/L)					
Ensayo 5 - Rep. Ensayos 5	6,90	100	SiO <sub>2</sub> natural: <b>57</b>		SiO <sub>2</sub> natural: <b>56</b>		SiO <sub>2</sub> natural: <b>56</b>	
Ensayo 6 - Rep. Ensayos 6	6,90	100	SiO <sub>2</sub> natural x 1,46: <b>83</b>		SiO <sub>2</sub> natural x 1,42: <b>80</b>		SiO <sub>2</sub> natural x 1,42: <b>80</b>	
Ensayo - Rep. Ensayos 7	6,90	100	SiO <sub>2</sub> natural x 1,84: <b>105</b>		SiO <sub>2</sub> natural x 1,90: <b>107</b>		SiO <sub>2</sub> natural x 1,90: <b>107</b>	

Como las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  utilizadas en los ensayos anteriores superan ampliamente las concentraciones típicas de las aguas subterráneas de nuestro país, se decidió trabajar con valores menores e implementar una última experiencia para analizar que sucede con la remoción de As para concentraciones menores de  $\text{SiO}_2$ . Para esto, se utilizó un agua preparada mediante agua destilada a la cual se le agregó 30 ml de la solución secundaria de As con el fin de lograr una concentración final de 0,150 mg/L de As(V), y 806 mg/L del patrón de  $\text{NaHCO}_3$  para alcanzar una alcalinidad de aproximadamente 400 mg/L  $\text{CaCO}_3$ , valores similares al agua de Villa Cañas. Luego se agregaron concentraciones variables del patrón de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para lograr distintas concentraciones de  $\text{SiO}_2$  en el agua, como se puede ver en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Ensayo de Jarras para estudiar la remoción de As en función de distintas concentraciones de  $\text{SiO}_2$  en agua preparada

Ensayos realizados	pH inicial de trabajo	Dosis PACl (mg/L)	Jarra 1	Jarras 2	Jarra 3	Jarra 4	Jarra 5	Jarra 6
			Concentración inicial de $\text{SiO}_2$					
Ensayo 8	6,9	100	-	10	20	30	40	50

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Remoción de $\text{SiO}_2$ y As en función de la dosis de PACl*

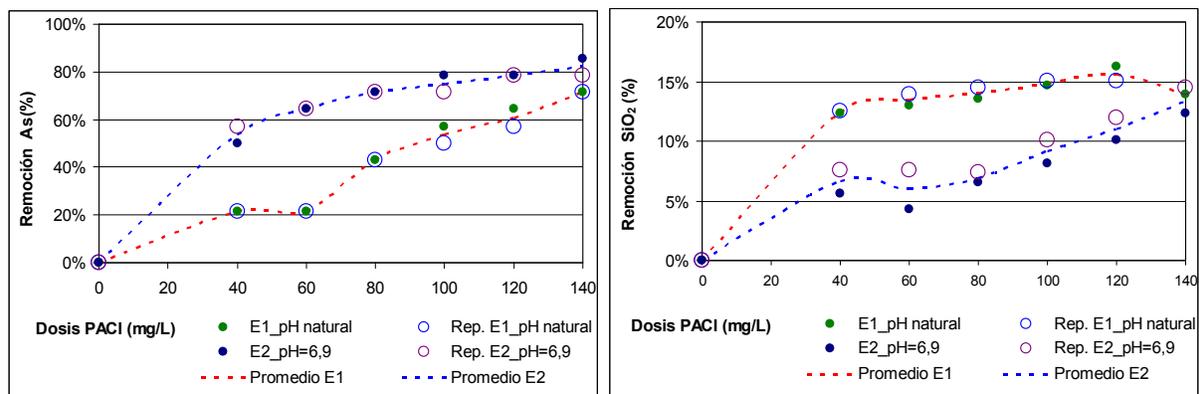
En la

**Tabla 5** se presentan los resultados promedios de los Ensayos 1 y 2, y de sus respectivas repeticiones, mientras que en la Figura 1 se representaron gráficamente la evolución de las remociones de As y  $\text{SiO}_2$  para los distintos pH estudiados en función de la dosis del coagulante aplicada.

Los resultados de estas experiencias demuestran que la remoción de As aumenta con la dosis y con la disminución del pH, lo que concuerda con investigaciones previas (Ingallinella et al., 2003). Para dosis de 100 mg/L de PACl, y a pH 6,9 la remoción es del orden de 80%. Mientras que para pH natural la remoción de As fue de aproximadamente un 55%. Con respecto a la  $\text{SiO}_2$ , la mayor remoción de dicho elemento se da a pH natural, lo que concuerda con lo informado por Meng et al. (2000) quien señaló que la remoción de ese compuesto aumenta con el incremento de pH.

**Tabla 5.** Resultados de los Ensayos de Jarras realizado para distintos dosis de PACl y distintos pH

N° de Jarra	pH inicial de trabajo	Dosis PACL (mg/L)	As residual (mg/L) <sup>(1)</sup>	Remoción As (%)	SiO <sub>2</sub> residual (mg/L)	Remoción SiO <sub>2</sub> (%)	Al residual (mg/L)
<b>Ensayo 1 y Rep. Ensayo 1: Número de muestras: 2 (Valores promedio)</b>							
<i>Características del agua cruda: pH natural: 8,20 (15°C), [As]: 0,140 mg/L, [SiO<sub>2</sub>]: 55 mg/L</i>							
J1	pH natural (8,20)	40	0,110	<b>21</b>	48	<b>12</b>	0,17
J2		60	0,110	<b>21</b>	48	<b>13</b>	0,14
J3		80	0,080	<b>43</b>	48	<b>14</b>	0,17
J4		100	0,065	<b>54</b>	47	<b>15</b>	0,17
J5		120	0,055	<b>61</b>	47	<b>16</b>	0,13
J6		140	0,040	<b>71</b>	48	<b>14</b>	0,14
<b>Ensayo 2 y Rep. Ensayo 2: Número de muestras: 2 (Valores promedio)</b>							
<i>Características del agua cruda: pH natural: 8,30 (15°C), [As]: 0,140 mg/L, [SiO<sub>2</sub>]: 55 mg/L</i>							
J1	6,90	40	0,065	<b>54</b>	52	<b>7</b>	0,08
J2		60	0,050	<b>64</b>	52	<b>6</b>	0,08
J3		80	0,040	<b>71</b>	51	<b>7</b>	0,06
J4		100	0,035	<b>75</b>	50	<b>9</b>	0,08
J5		120	0,030	<b>79</b>	49	<b>11</b>	0,07
J6		140	0,025	<b>82</b>	48	<b>13</b>	0,07
<sup>(1)</sup> - Met. del Dietilditiocarbamato de Plata. Limite de detección: 20 µg/L - Error: 10 ± µg/L							



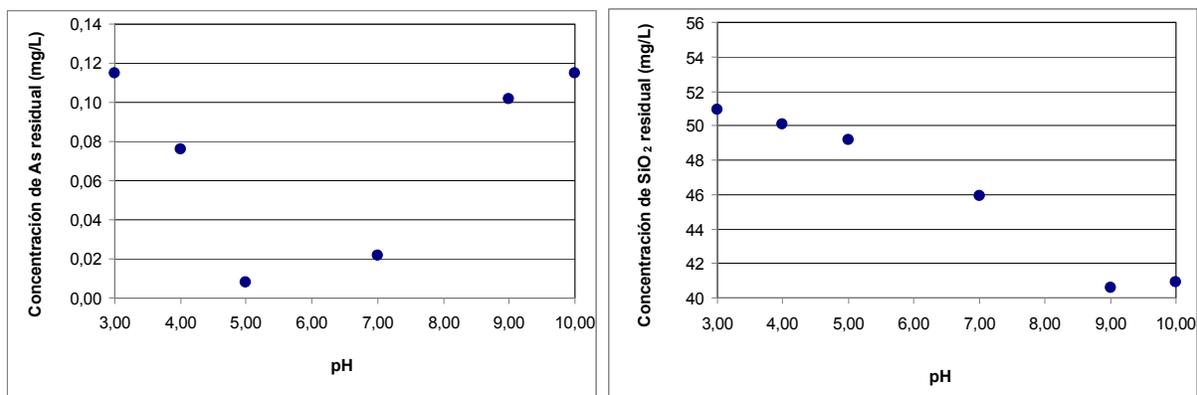
**Figura 1:** Remoción de As y SiO<sub>2</sub> en función de la dosis de PACl a pH natural y pH 6,9

*Remoción de SiO<sub>2</sub> y As en función del pH y para una dosis de PACl de 100 mg/L*

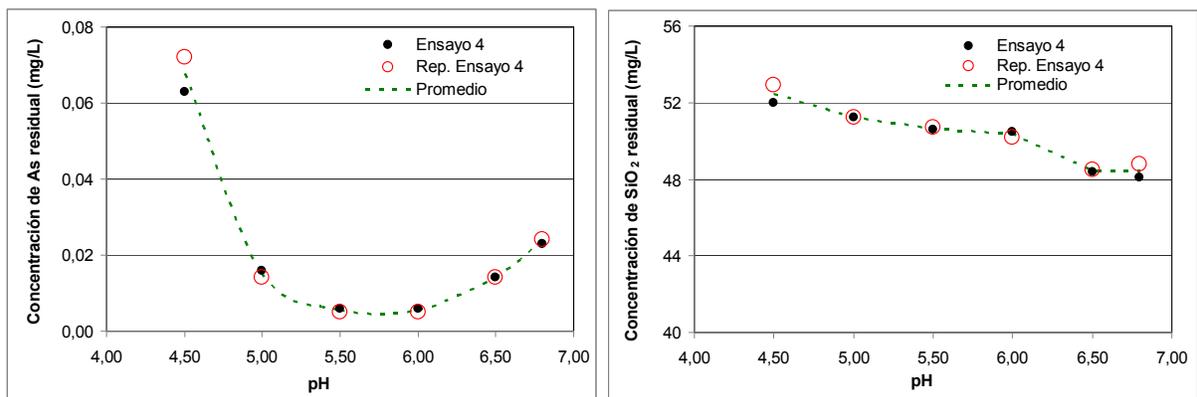
En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos en el Ensayo 3 y en el Ensayo 4 y su respectiva repetición. En la Figura 2 y Figura 3 se han graficado los valores de las concentraciones residuales de As y SiO<sub>2</sub> en muestras filtradas en función de los pH estudiados.

**Tabla 6.** Resultados de los Ensayos de Jarras realizados a distintos pH

N° de Jarra	pH inicial de trabajo	Dosis PACl (mg/L)	As residual (mg/L) <sup>(1)</sup>	Remoción As (%)	SiO <sub>2</sub> residual (mg/L)	Remoción SiO <sub>2</sub> (%)	Al residual (mg/L)
<b>Ensayo 3:</b>							
<i>Características del agua cruda: pH natural: 8,10 (14°C), [As]: 0,120 mg/L, [SiO<sub>2</sub>]: 52 mg/L</i>							
J1	3,0	100	0,115	<b>4</b>	51	<b>2</b>	5,40
J2	4,0		0,076	<b>37</b>	50	<b>4</b>	3,40
J3	5,0		0,008	<b>93</b>	49	<b>6</b>	1,20
J4	7,0		0,022	<b>82</b>	46	<b>12</b>	0,07
J5	9,0		0,102	<b>15</b>	41	<b>22</b>	0,60
J6	10,0		0,115	<b>4</b>	41	<b>22</b>	1,60
<b>Ensayo 4 y Repetición Ensayo 4 - Número de muestras: 2 (Valores promedio)</b>							
<i>Características del agua cruda: pH natural: 8,20 (14°C), [As]: 0,132 mg/L, [SiO<sub>2</sub>]: 53 mg/L</i>							
J1	4,5	100	0,068	<b>49</b>	52	<b>1</b>	4,30
J2	5,0		0,015	<b>89</b>	51	<b>3</b>	2,15
J3	5,5		0,006	<b>96</b>	51)	<b>4</b>	2,00
J4	6,0		0,006	<b>96</b>	50	<b>4</b>	1,20
J5	6,5		0,014	<b>89</b>	48	<b>8</b>	0,03
J6	6,8		0,024	<b>82</b>	48	<b>8</b>	0,03
<sup>(1)</sup> - Espectrofotometría de Absorción Atómica. Límite de detección: 5 ± µg/L Error: 3 ± µg/L							



**Figura 2:** Concentraciones residuales de As y SiO<sub>2</sub> en función del rango de pH de 3 a 10 correspondientes al Ensayo 3



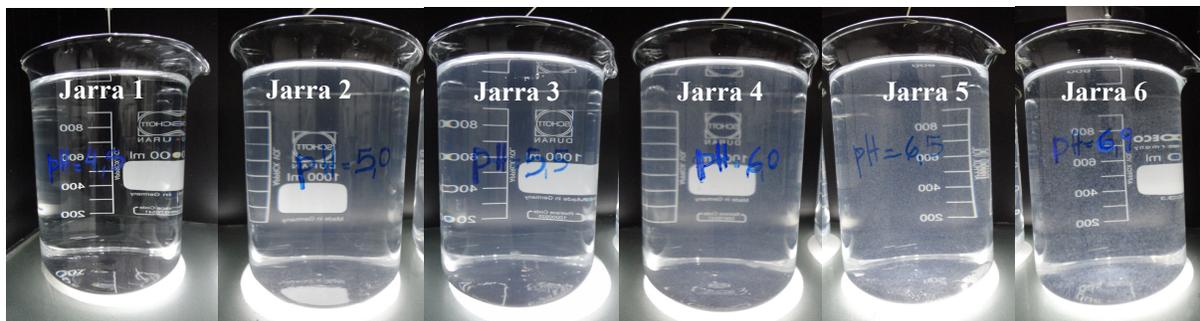
**Figura 3:** Concentraciones residuales de As y SiO<sub>2</sub> en función del rango de pH de 4,5 a 6,8 correspondientes al Ensayo 4 y su repetición

Con respecto al Ensayo 3, se observó que en las Jarras 1 y 2, con pH 3 y 4 respectivamente, no se formaron precipitados de Al (ver Foto 2). Esto se confirma observando los resultados de la Tabla 6, donde se pueden ver altas concentraciones de Al residual (5,4 y 3,4 mg/L) y baja remoción de SiO<sub>2</sub> y As. En la Jarra 3 (pH 5) se observó la formación de flocs finos y se obtuvo en la muestra filtrada el menor valor de As (0,008 mg/L) lo que implica una eficiencia de remoción del 93%. Con respecto a la SiO<sub>2</sub> se logró una remoción del 6%. El Al residual fue menor que en las Jarras 1 y 2, pero siguió siendo alto con respecto al valor obligatorio que establece la normativa vigente (0,20 mg/L). En la Jarra 4, correspondiente a un pH de 7, se logró un floc de mayor tamaño y la remoción de As fue del 82% y de un 12% para la SiO<sub>2</sub>, con una baja concentración de Al residual. Por último, en las Jarras 5 y 6 se observaron flocs de tamaño apreciable (ver Foto 2), logrando la mayor remoción de SiO<sub>2</sub> (22%), no así de As (4% y 15% respectivamente), y concentraciones altas de Al residual.



**Foto 2.** Ensayo de Jarras N°3: después de la etapa de floculación

En el Ensayo 4 y su respectiva repetición, se trabajó con un rango de pH más acotado, correspondiente a la zona donde, según el Ensayo 3, se produjo la mayor remoción de As (pH entre 5 y 7). Como se puede ver en la Foto 3, en la Jarra 1, con un pH 4,5 no se formaron flocs produciéndose bajas remociones de As y SiO<sub>2</sub> (52% y 1% respectivamente) y altas concentraciones de Al residual (4,30 mg/L), al igual que lo sucedido con las Jarras 1 y 2 del Ensayo 3 (con pH de 3 y 4). En las Jarras 2 y 3 se observó la formación de flocs muy finos con remociones de As en las muestras filtradas de 88% y 95%, y de SiO<sub>2</sub> de 3% y 4% respectivamente, pero también altas concentraciones de Al residual (2,15 mg/L y 2 mg/L respectivamente). Por último, en las J4, J5 y J6 se observó la formación de un floc que aumentó su tamaño con el incremento del pH de 6 a 6,8, logrando remociones de As del 95%, 89% y 83% respectivamente y de SiO<sub>2</sub> entre un 4% a 8%. En la J4 el Al residual siguió alto con respecto al valor límite establecido por norma, mientras que en las J5 y J6 se lograron valores aceptables (0,03 mg/L).



**Foto 3.** Ensayo de Jarras N°2: después de la etapa de floculación

De estos ensayos se observa que la remoción de SiO<sub>2</sub> aumenta con el incremento del pH, estabilizándose en un 22% partir de un pH de 9, corroborando los resultados del Ensayos 1 y los estudios realizados por Meng et al. (2000). La mayor remoción de As se da en el rango de pH de 5 a 7. Con respecto a las concentraciones de Al residual, el valor óptimo se da a pH 6,5-7. Pero a pH mayores a 7, el Al comienza a disolverse, a esto se le agrega también la influencia que tienen los silicatos en la formación de los precipitados según distintos investigadores. Meng et al. (2000), observaron que a pH > 8,6, los silicatos interactúan con Fe(III), formando

polímeros solubles y coloides altamente dispersos que no se eliminan por filtración. Algo similar investigaron Leiviskä et. al (2014), pero analizando la interacción de el silicio (Si) con sales de Al. En otro estudio, Gregory et. al. (1998) determinaron que ciertas concentraciones de ácido silícico (20 mg/L SiO<sub>2</sub>) y pH altos (>8) afectan la formación de los precipitados de Al. Según los investigadores mencionados, los mecanismos precisos de interacción aún no se han dilucidado pero parecerían estar estrechamente vinculado a la cinética de precipitación de los hidróxidos de aluminio.

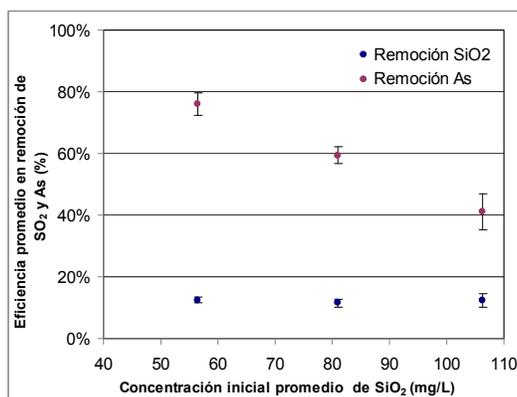
### Remoción de As en función de distintas concentraciones de SiO<sub>2</sub>

En la Tabla 7 se presentan los resultados de los Ensayos 5, 6 y 7. En la Figura 4 se graficaron las eficiencias promedios en remoción de As y SiO<sub>2</sub> en función de las concentraciones iniciales de SiO<sub>2</sub> en el agua cruda y sus respectivos errores medidos según la desviación Standard correspondiente.

**Tabla 7.** Resultados de los Ensayos de Jarras realizados con distintas concentraciones de SiO<sub>2</sub> en agua cruda

Características del agua cruda: pH natural: 8,40 – 8,50 (23°C)							
pH inicial	As Inicial (mg/L) <sup>(1)</sup>	SiO <sub>2</sub> Inicial (mg/L)	As residual (mg/L) <sup>(1)</sup>	Remoción As (%)	SiO <sub>2</sub> residual (mg/L)	Remoción SiO <sub>2</sub> (%)	Al residual (mg/L)
<b>Ensayo 5 con sílice natural: Número de muestras: 6 (Valores promedio ± Desviación Standard)</b>							
6,90 - 100	0,133 (±0,01)	57 (±0,40)	0,032 (±0,002)	76 (±3,50)	50 (±0,80)	12 (±1,00)	0,05 (±0,01)
<b>Ensayo 6 con ≈ sílice natural x 1,5: Número de muestras: 6 (Valores promedio ± Desviación Standard)</b>							
6,90 - 100	0,133 (±0,01)	81 (±1,55)	0,054 (±0,002)	59 (±2,60)	72 (±1,00)	12 (±1,30)	0,11 (±0,03)
<b>Ensayo 7 con ≈ sílice natural x 2,0: Número de muestras: 5 (Valores promedio ± Desviación Standard)</b>							
6,90 - 100	0,133 (±0,01)	106 (±1,10)	0,078 (±0,010)	41 (±5,80)	93 (±1,80)	12 (±2,20)	0,24 (±0,03)

<sup>(1)</sup> - Espectrofotometría de Absorción Atómica. Límite de detección: 5 ± µg/L Error: 3 ± µg/L



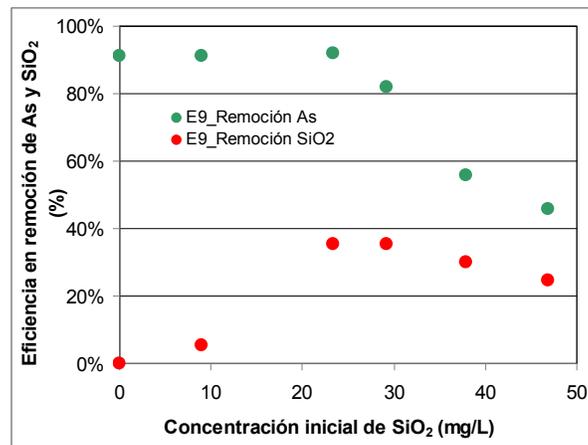
**Figura 4:** Remoción promedio de As y SiO<sub>2</sub> en función de distintas concentración de SiO<sub>2</sub> en el agua cruda

De las Jarras realizadas en el Ensayo 5, se puede observar que para una concentración natural de SiO<sub>2</sub>, se produce una remoción promedio de As del 76%. Para el caso del Ensayo 6, con una concentración del SiO<sub>2</sub> incrementada aproximadamente en un 50% con respecto a su valor natural, la remoción de As disminuyó a un valor promedio del 59%, mientras que en el Ensayos 7, en presencia de una concentración de SiO<sub>2</sub> incrementada aproximadamente un 100%, la remoción de As disminuyó aún más, llegando a valor promedio del 41%. Por otro lado, la remoción de SiO<sub>2</sub> se mantuvo aproximadamente constante, con un valor promedio del 12% en todos los ensayos. Es interesante lo que ocurre con el Al residual, ya que se puede observar en la Tabla 7, que a medida que aumenta la concentración de SiO<sub>2</sub> en agua, la concentración de Al residual aumenta de 0,05 mg/L a 0,24 mg/L. Los resultados permiten concluir que a mayor concentración de SiO<sub>2</sub>, se produce una disminución en la remoción de As. Esto podría explicarse, por un lado por una fuerte asociación de SiO<sub>2</sub> con los precipitados de Al, donde competiría con el As por los sitios de superficie disponibles, y por un aumento en la repulsión electrostática, ya que se formarían compuestos superficiales negativos disminuyendo significativamente las cargas superficiales (Meng et. al 2000). Por otro lado, Gregory et al (1998) señalan que la presencia de altas concentraciones de SiO<sub>2</sub> (> 90 mg/L) a pH 7, inhiben la formación de los precipitados de hidróxidos de Al, lo que implica una menor remoción de As. Esto último justificaría el aumento observado en la concentración de Al residual con el incremento de la concentración de SiO<sub>2</sub> en el agua estudiada.

En la Tabla 8 se presentan los resultados del Ensayo 8 realizado con agua preparada, y en la Figura 5 se graficó la remoción de SiO<sub>2</sub> y As en función de las distintas concentraciones iniciales de SiO<sub>2</sub> utilizadas en el agua preparada.

**Tabla 8.** Resultados de los Ensayos de Jarras realizados con distintos concentraciones de SiO<sub>2</sub> en agua preparada

Nº de Jarra	pH inicial - Dosis PACl (mg/L)	SiO <sub>2</sub> Inicial (mg/L)	As residual <sup>(1)</sup> (mg/L)	Remoción As (%)	SiO <sub>2</sub> residual (mg/L)	Remoción SiO <sub>2</sub> (%)	Al residual (mg/L)
<b>Ensayo 9</b>							
<i>Características del agua preparada: [As]: 0,150 mg/L, Alcalinidad: 400 mg/L CaCO<sub>3</sub></i>							
J1	6,90    100	0	0,013	<b>91</b>	0	<b>0</b>	ND
J2		9	0,013	<b>91</b>	9	<b>6</b>	ND
J3		23	0,012	<b>92</b>	15	<b>35</b>	ND
J4		29	0,027	<b>82</b>	19	<b>35</b>	ND
J5		38	0,066	<b>56</b>	27	<b>30</b>	ND
J6		47	0,081	<b>46</b>	35	<b>25</b>	ND
<sup>(1)</sup> - Espectrofotometría de Absorción Atómica. Límite de detección: 5 ± µg/L Error: 3 ± µg/L ND: no determinado							



**Figura 5:** Remoción promedio de As y SiO<sub>2</sub> en función de la concentración de SiO<sub>2</sub> en el agua preparada

Según los resultados obtenidos del Ensayo 8, la presencia de SiO<sub>2</sub> afectaría la remoción de As a partir de concentraciones > 20 mg/L. En esta experiencia, la remoción de As es menor que la que se obtiene trabajando con agua natural y 100 mg/L de PACl a pH 6,9 (46% vs 75%-82% de remoción de As, ver resultados Ensayo 2, 3, 4 y 5). Por el contrario, la remoción de SiO<sub>2</sub> es mayor ya que para una concentración de 47 mg/L, similar a la del agua natural, se logró en este ensayo una remoción del 25% mientras que en los ensayos con agua natural, bajo las mismas condiciones, se obtuvo una remoción entre el 9% y 13%. Estos últimos valores de eficiencia en remoción de SiO<sub>2</sub>, coincide con lo determinado en diversas plantas de remoción de As que están operando con el Proceso ArCIS-UNR®. Esto indica que aunque trabajar con aguas preparadas puede dar una idea de la influencia de los SiO<sub>2</sub> en la remoción de As, su comportamiento es distinto que el que se produce en las aguas naturales con matrices complejas que no se pueden reproducir en los ensayos de laboratorio.

## CONCLUSIONES

Tanto trabajando con aguas naturales como con agua preparada se demostró que a medida que aumenta la concentración de SiO<sub>2</sub> disminuye la eficiencia en remoción de As. Aunque trabajar con aguas preparadas puede dar una idea de la influencia de SiO<sub>2</sub> en la remoción de As, su comportamiento es distinto que el que se produce en las aguas naturales con matrices complejas que no se pueden reproducir en los ensayos de laboratorio.

En el agua subterránea ensayada, la mayor remoción de SiO<sub>2</sub> fue de un 22% y se produce para un pH mayor a 8, mientras que la máxima remoción de As, de 96%, se produce a pH entre 5,5 y 6,0, pero con valores altos de Al residual en ambos casos.

Se observó un incremento en la concentración del Al residual en el agua tratada en las siguientes situaciones:

- 1) A medida que se incrementó la concentración de SiO<sub>2</sub> con respecto al valor típico de las aguas naturales. Esto indicaría que la elevada presencia de dicho elemento inhibe la formación de los flocs de hidróxido de Al

y por consiguiente disminuye la remoción de As. 2) A pH mayores a 7, donde las concentraciones típicas de SiO<sub>2</sub> de las aguas naturales, ya comienzan a afectar la formación de las precipitaciones de Al, lo que se agudiza con el incremento del pH.

## REFERENCIAS

- APHA, AWWA, WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition.
- Fernández, R.G., Ingallinella, A. M., Stecca, L.M. (2009) Arsenic removal from groundwater by coagulation with polyaluminium chloride and double filtration. Natural Arsenic in groundwater of Latin America Arsenic in the environment. Vol 1. Taylor & Francis Group (London).
- Gregory J., Duan J., 1998. The Influence of Silicic Acid on Aluminium Hydroxide Precipitation and Flocculation by Aluminium Salts. *Journal of Inorganic Biochemistry* 69, 193 – 201.
- Holm T.R., 2002. Effects of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/bicarbonate, Si, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> on Arsenic sorption to HFO. *Journal AWWA*, 174 - 180.
- Ingallinella, A. M., Fernández, R.G., Stecca, L.M. (2003) Proceso ArCIS-UNR para la remoción de As y flúor en aguas subterráneas: una experiencia de aplicación, *Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Edición N° 66 y 67, AIDIS Argentina.
- Ingallinella A. M. (2008). Patente de Invención, Procedimiento para la eliminación de As y fluoruros de aguas subterráneas-1999-2009. N° Registro AR051530b1.
- Jeong Y., Maohong F., Van Leeuwen J., Belczyk J.F., 2007. Effect of competing solutes on As(V) adsorption using iron and aluminum oxides. *Journal of Environmental Sciences*, 910 – 919.
- Leiviskä T., Rämö J., Lanzas G., Huhtakangas S., Laasonen K., 2014. Quasi-quantitative determination of elemental relationships and surface properties in aqueous aluminium-silicon systems. *Journal of Water Process Engineering* 1, 54-63.
- Meng X., Bang S., Korfiatis G.P., 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride [J]. *Water Research*, 34(4): 1255–1261.
- Meng X., Korfiatis G.P., Bang S., et al., 2002. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides[J]. *Toxicology Letters*, 133(1): 103–111.
- Sancha, 2010. IBEROARSEN: Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas (tomo III). Capítulo 8. Página 145.