PRESENCIA NATURAL DE ARSÉNICO EN AGUA DE CONSUMO DEL ALTIPLANO BOLIVIANO Y SU REMOCION MEDIANTE LA UTILIZACION DE ARCILLAS NATURALES

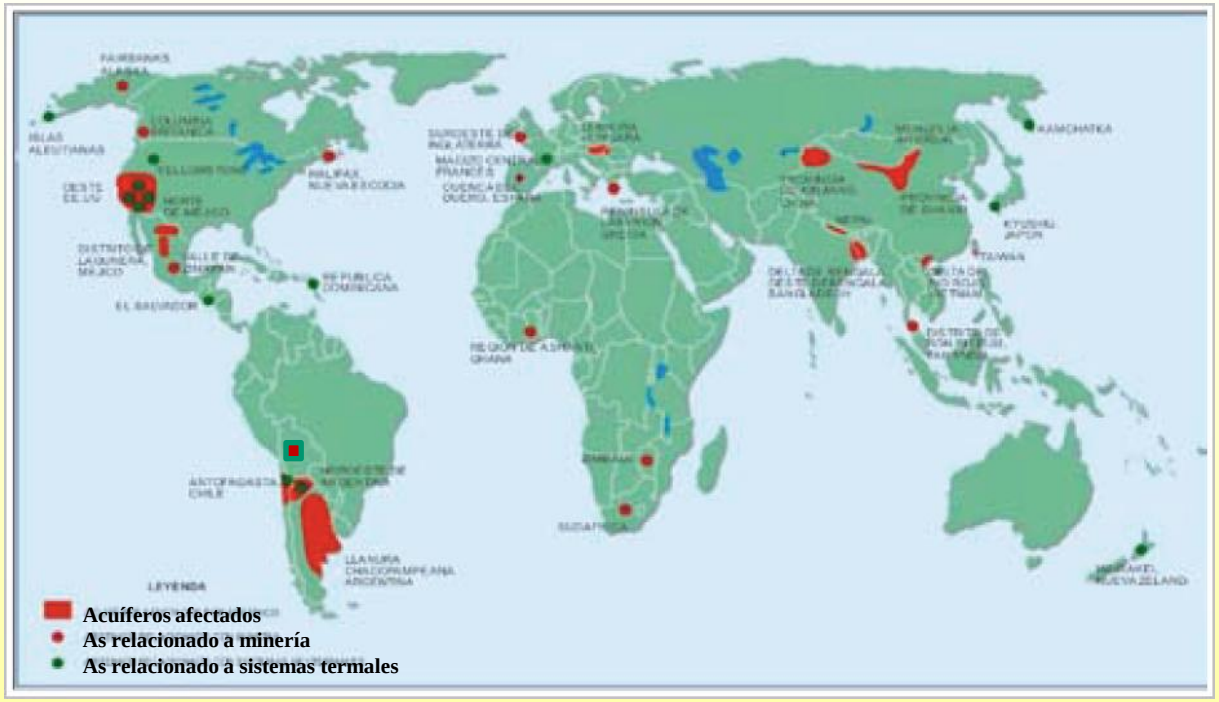
MAURICIO ORMACHEA MUÑOZ

Laboratorio de Química Ambiental, Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ),
Universidad Mayor de San Andrés
La Paz-Bolivia

La Paz - 2012

1. INTRODUCCIÓN

Mapa de distribución de arsénico en el mundo



[1] Mapa Modificado de **J. Bundschuh, A. Perez, M Litter**, *Distribución de arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana. IBEROARSEN, 2008*

Mas de 50 millones de personas en el mundo están en riesgo por causa del consumo de agua subterránea que tiene elevadas concentraciones de arsénico.

Bangladesh, India, China, Argentina, Chile, México y otros

1. INTRODUCCIÓN

La exposición al arsénico por ingestión o inhalación produce cánce., los efectos a la salud son sistémicos y pueden involucrar a ciertos órganos[2] Otros efectos a la exposición se manifiestan en forma de hiperqueratosis (adelgazamiento, endurecimiento y agrietamiento de la piel en las palmas de las manos y las plantas de los pies), hiperpigmentación, múltiples males cutáneos, cáncer de piel y enfermedades en el hígado[3]





[2] **Centeno, José.** *Arsenic - Induced Lesions.* Washintong : Armed Forces Institue of Pathology, 2000.

[3] **Karim, M. M.** *Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. Water Research.* 2000. pp. 304 - 310. Vol. 34.

1. INTRODUCCIÓN

Norma Internacional y Nacional para agua de consumo	Valor Límite Máximo Admisible
Organización Mundial para la Salud	10 µg L^{-1}
IBNORCA NB 512	10 µg L^{-1}

Orden de toxicidad de especies arsenicales[(4)]:

As(III) > As(V) > As(Org.)

Métodos para la especiación de arsénico:

Resinas de intercambio: Separación de As inorgánico en campo empleando cadriges con resinas de intercambio iónico

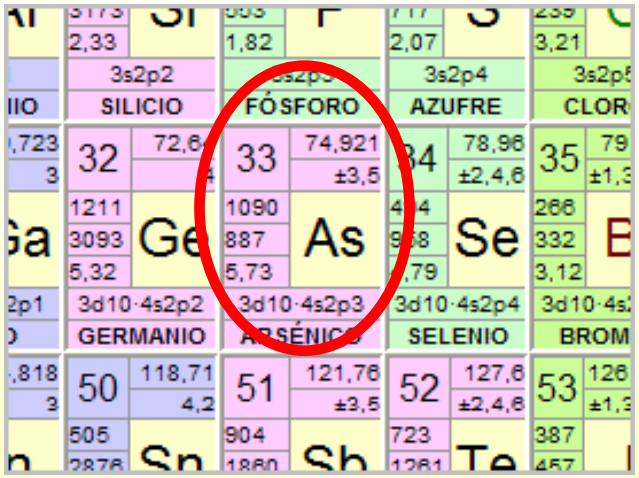
Sistemas Analíticos en línea: Incluyen técnicas cromatográficas (HPLC) acopladas a detectores espectroscópicos (AAS, ICP, Masas y otros)

Modelos químicos. Permiten calcular las concentraciones de especies químicas arsenicales al equilibrio.

[(4)] **Lewis, R. J. and Taken, R. L.** *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances.*Cincinati : Department of Health Education and Welfare, 1978.

1. INTRODUCCIÓN

El Arsénico



Amplia distribución en la atmosfera, hidrósfera y biosfera

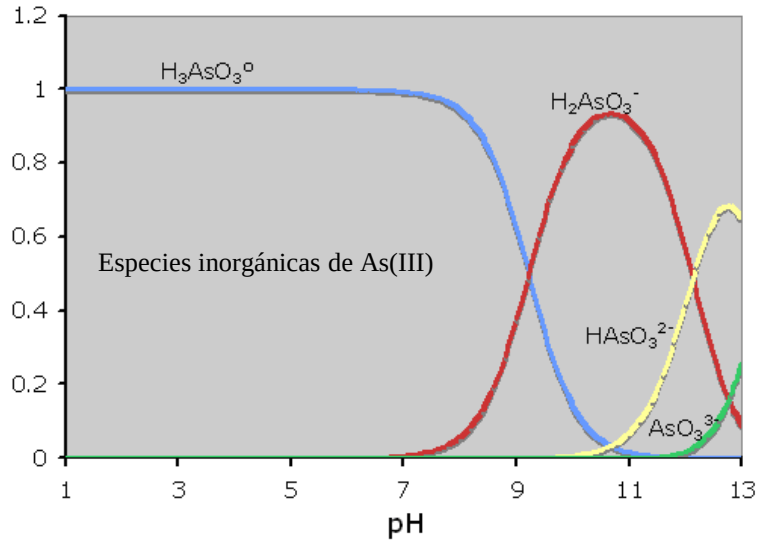
Fuentes naturales:
Meteorización, actividad biológica, emisiones volcanicas
Fuentes antropogénicas: Procesos industriales como la minería, fundición, biocidas, conservantes y otros.

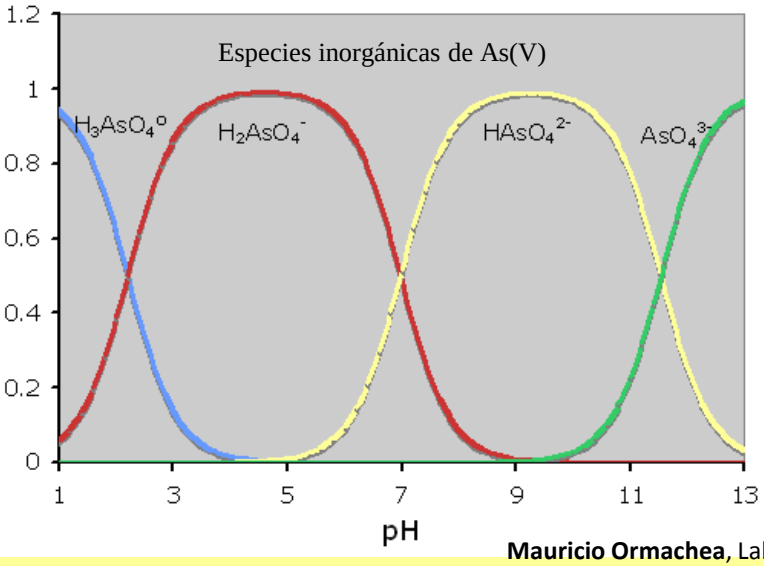
The 4th International Congress on Arsenic in the Environment, Cairns AUSTRALIA. 22–27 July 2012

1. INTRODUCCIÓN

El Arsénico en aguas naturales

Composición de especies de As(III) y As(V) en función del pH





$$H_3AsO_3^0 \Leftrightarrow H^+ + H_2AsO_3^- \quad pka=9.2$$

$$H_2AsO_3^- \Leftrightarrow H^+ + HAsO_3^{2-} \quad pka=12.1$$

$$HAsO_3^{2-} \Leftrightarrow H^+ + AsO_3^{3-} \quad pka=13.4$$

$$H_3AsO_4^0 \Leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^- \quad pka=2.16$$

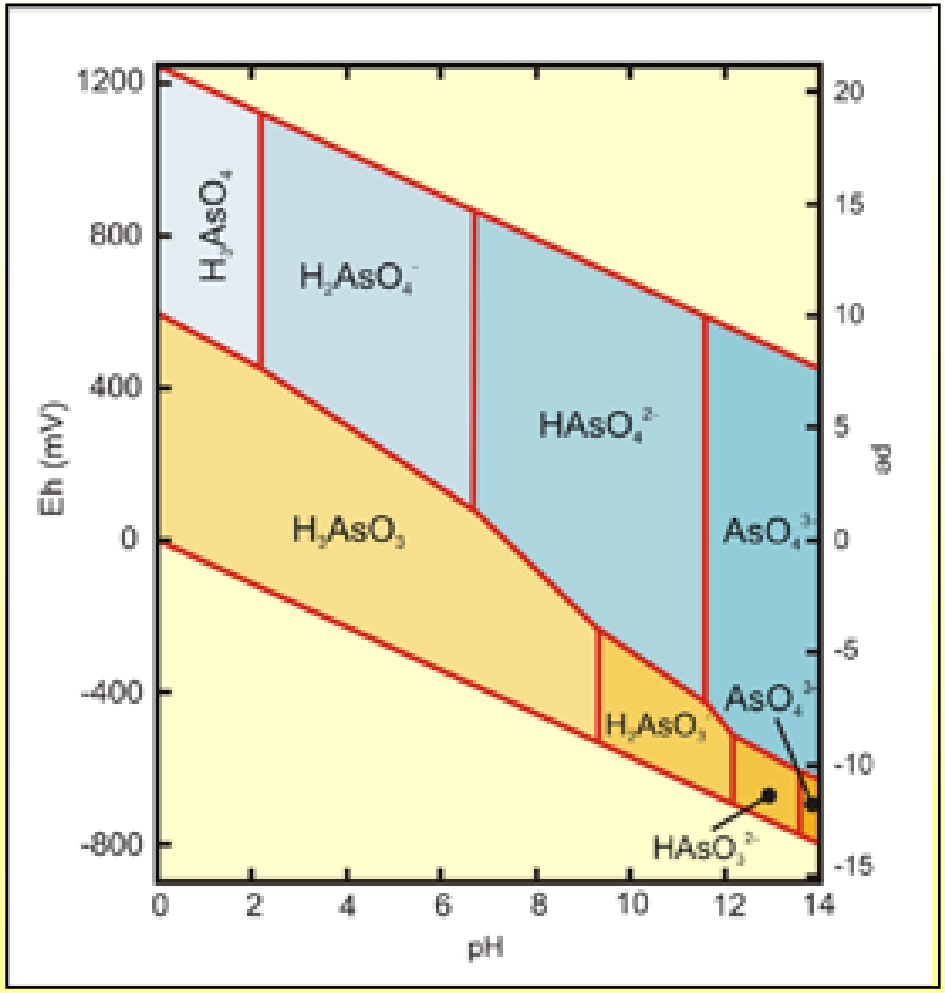
$$H_2AsO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HAsO_4^{2-} \quad pka=6.99$$

$$HAsO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + AsO_4^{3-} \quad pka=11.8$$

1. INTRODUCCIÓN

El Arsénico en aguas naturales

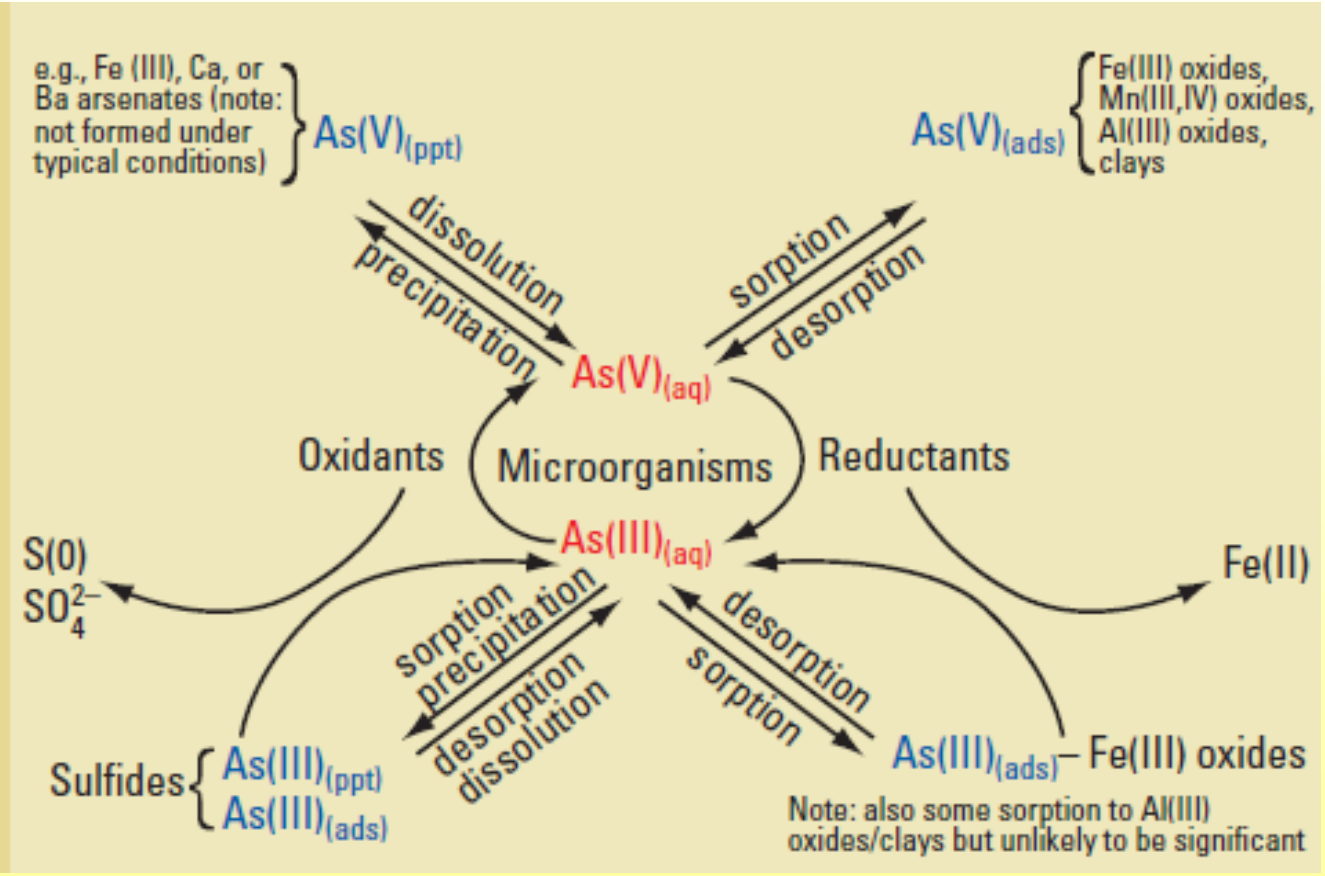
Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O_2-H_2O



Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

1. INTRODUCCIÓN

Ciclo Biogeoquímico del Arsénico



Controles geoquímicos sobre la movilidad del arsénico[5]

Las especies arsenicales móviles se muestran en rojo y las inmóviles en azul. Las rutas de movilización pueden ser afectadas por transformaciones microbiológicas y condiciones redox.

[5] *H. James Reisinger et. al. 2005, Environ. Sci. & Technol., nov.15, 458-464A*

1. INTRODUCCIÓN

Justificación de la Investigación

Poblaciones asentadas en la cuenca del Lago Poopó tienen como principal fuente de agua de consumo aquella que es extraída de pozos y ríos y que presentan elevadas concentraciones de arsénico.



Por falta de estudios aún no se ha evidenciado la exposición al tóxico elemento, sin embargo el consumo de agua con elevadas concentraciones de arsénico es evidente por lo que se deben crear metodologías de bajo costo para la remoción de este elemento presente en el agua de consumo.



2. Área de Estudio



Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

3. Objetivos

- Evaluar la calidad fisicoquímica en cuerpos de agua superficial y subterránea empleada para consumo.

- Determinar la presencia y la concentración de arsénico de origen natural.

- Utilizar arcillas naturales para la remoción de arsénico presente en aguas de consumo.

4. Metodología (Agua)

Fueron colectadas un total de 33 muestras entre aguas superficiales y subterráneas, la ubicación geográfica de los puntos de muestreo fue registrada empleando un GPS GARMIN 12.

El pH, CE, temperatura, potencial redox y la alcalinidad fueron determinados en el campo.

Las muestras fueron filtradas (0,45 μm) y divididas en dos fracciones, una para el análisis de aniones mayoritarios y la otra para el análisis de cationes, elementos traza y arsénico

Especies inorgánicas de arsénico As(III) & As(V) fueron separadas en campo empleando una resina intercambiadora.

4. Metodología (Arcillas)

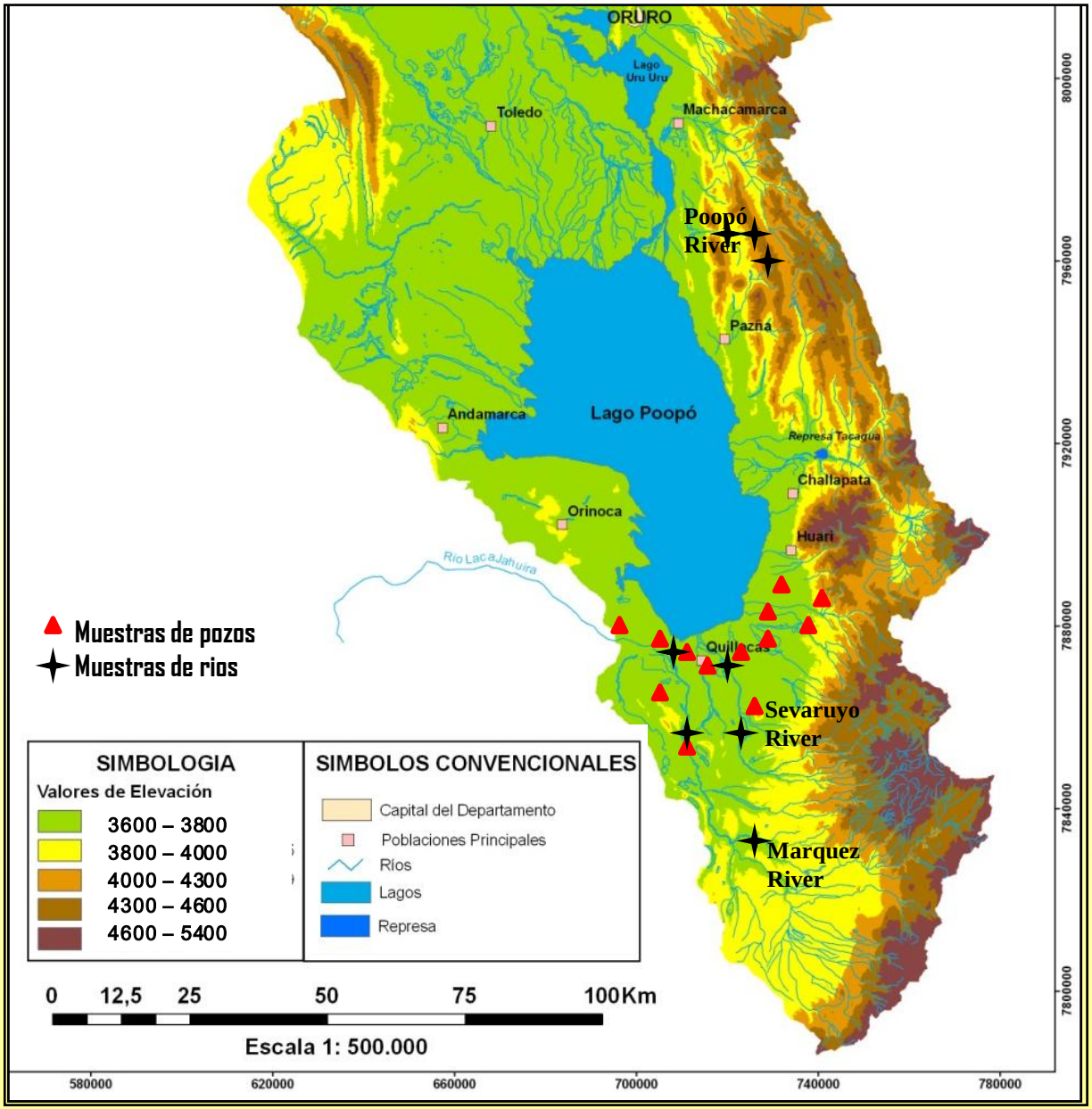
Fueron colectadas un total de 5 arcillas en yacimientos del Altiplano Central Boliviano.

Se realizó la separación de la fracción arcillosa por el método de separación gravimétrica.

Se realizó la caracterización estructural y mineralogica de las arcillas mediante técnicas de difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Porosimetría

Se realizaron ensayos de adsorción de arsénico sobre arcillas a condiciones de pH y Conductividad Iónica controladas.

4. Metodología



Puntos de muestreo seleccionados en el área de estudio en función a su uso como agua de consumo

4. Metodología

pH - Eh
Conductividad - TDS
Temperatura
Alcalinidad







Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

4. Metodología



Chromatografía iónica

Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}

Espectrometría de Absorción Atómica

Na, K, Ca, Mg



4. Metodología



ICP – OES

As, Fe, Mn, Zn, Cu
Al, Si, Li





5. Resultados

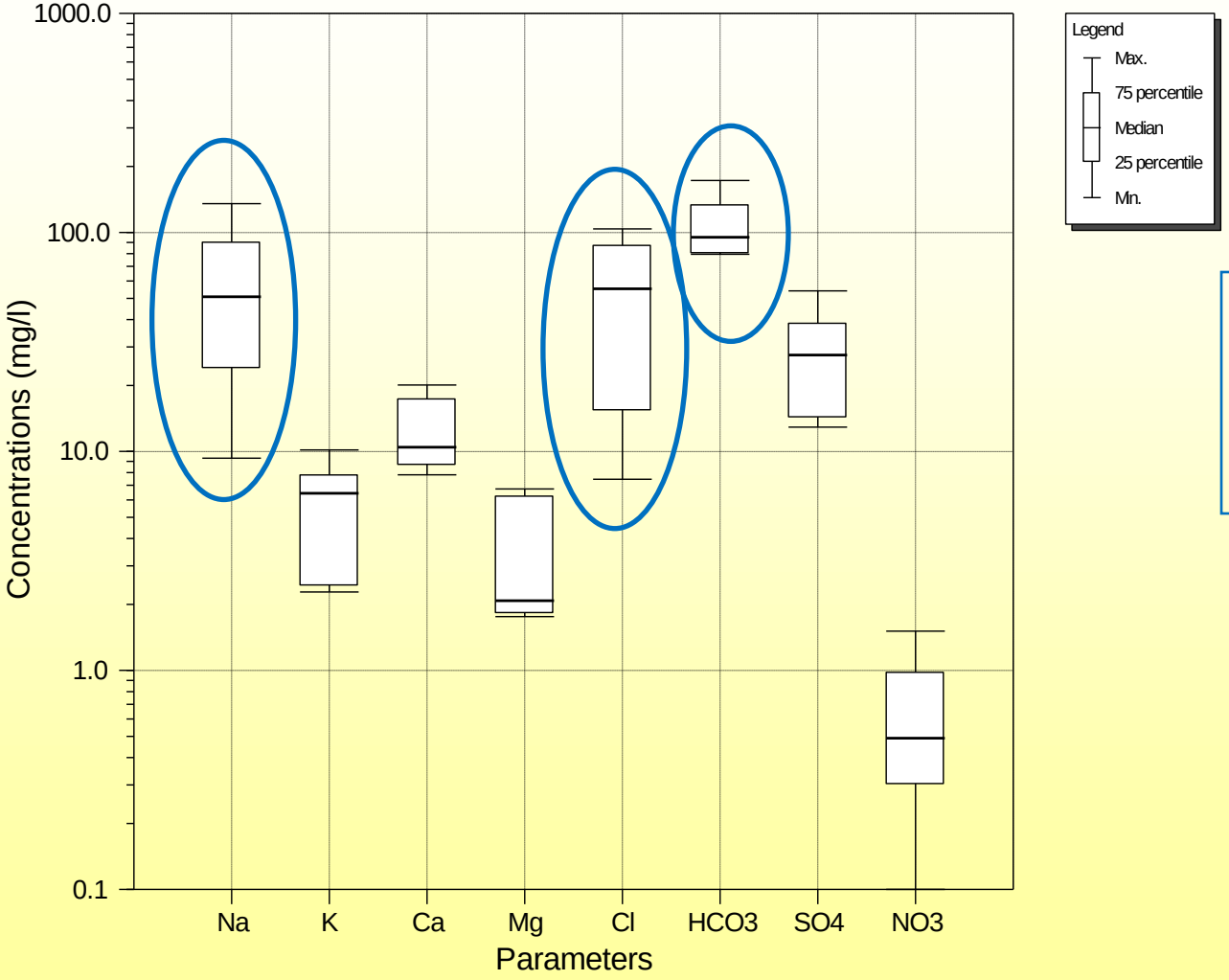
Aguas superficiales





5. Resultados – Aguas superficiales

Iones mayoritarios y Calidad de Agua



Iones Principales:

$Na - Cl - HCO_3$

pH:

7.63 – 8.43

(prom.: 8.06)

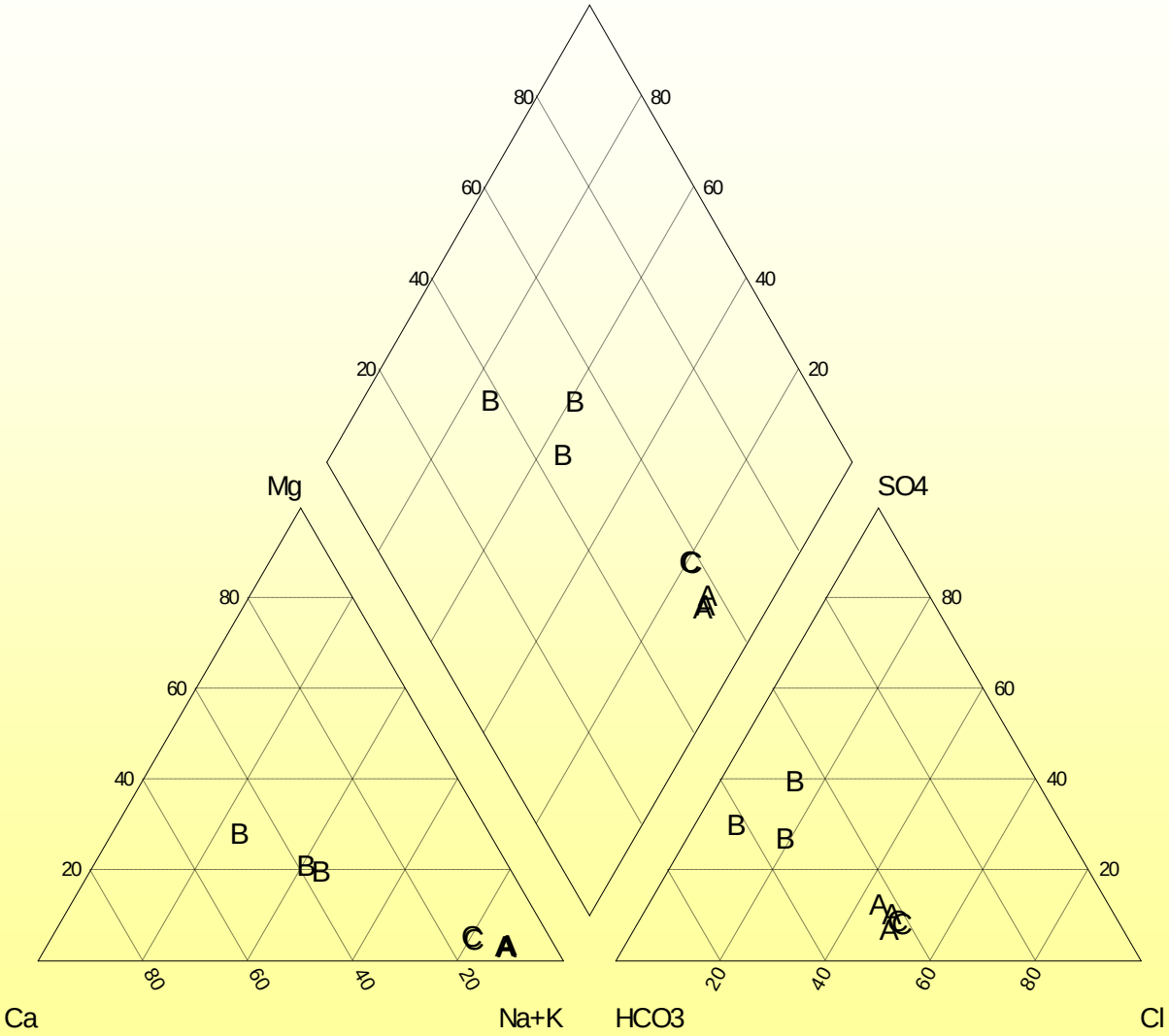
Temperatura:

16.7 – 23.3 ºC

(prom.: 19.3 ºC)

5. Resultados – Aguas superficiales

Tipos de Agua



Rio Marquez 1	Na-Cl-HCO3
Rio Marquez 2	Na-Cl-HCO3
Rio Marquez 3	Na-Cl-HCO3
Rio Poopo A	Na-Ca-HCO3-SO4-Cl
Rio Poopo B	Na-Ca-Mg-HCO3-SO4
Rio Poopo C	Ca-Mg-HCO3-SO4
Rio Sevaruyo 1	Na-Cl-HCO3
Rio Sevaruyo 2	Na-Cl-HCO3

Tipos de agua:

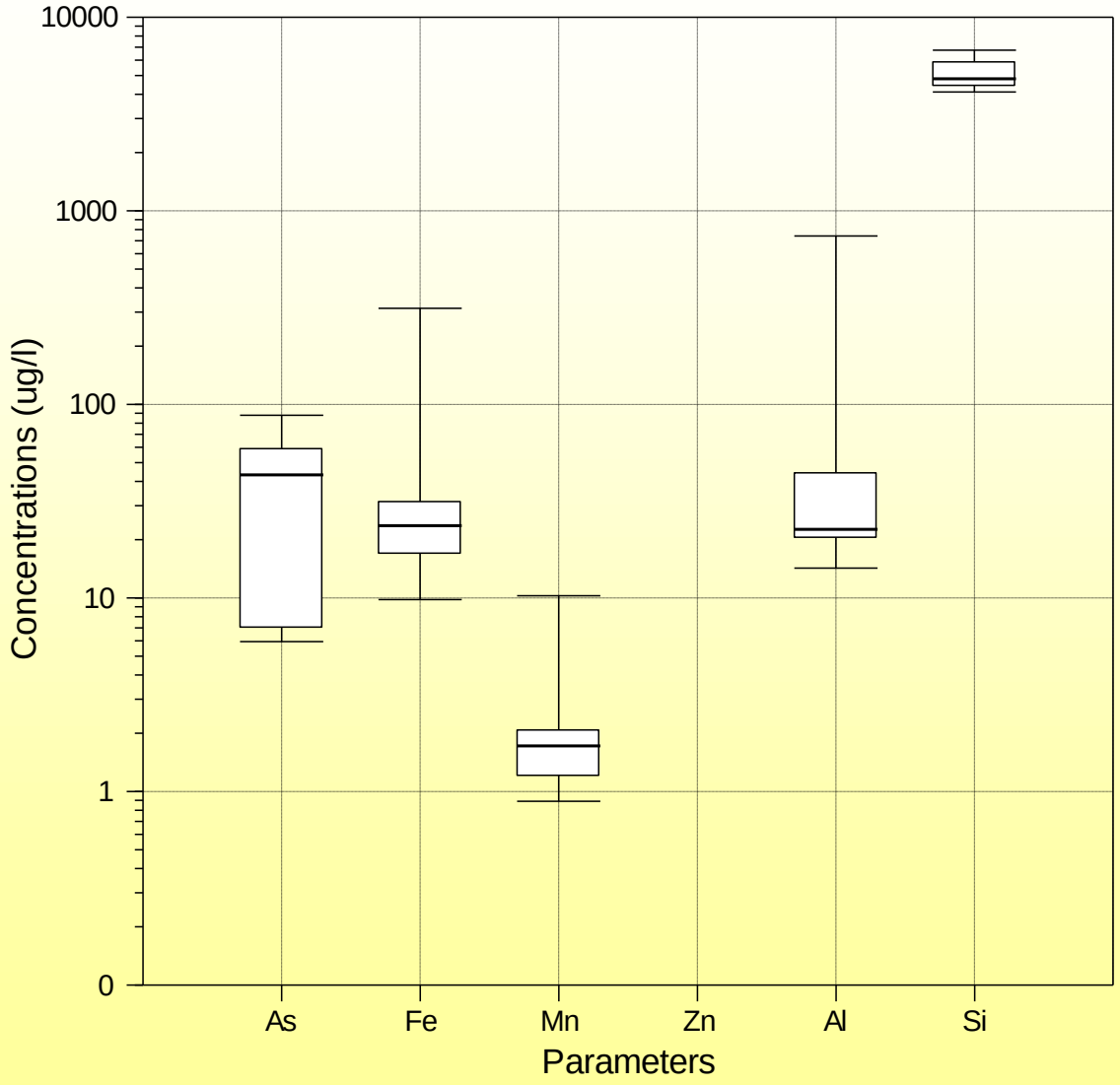
62.5 % Na-Cl-HCO_3

37.5 % otros

Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

5. Resultados – Aguas superficiales

Elementos traza



Li: 17.0 a 949.7 µg L^{-1} (prom.: 534.4 µg L^{-1})

As: dld – 87.8 µg L^{-1} (prom.: 39.2 µg L^{-1})

Fe: 9.8 – 313.9 µg L^{-1} (prom.: 69.6 µg L^{-1})

Mn: 0.89 – 10.3 µg L^{-1} (prom.: 3.6 µg L^{-1}.)

Al: 14.3 – 740.6 µg L^{-1} (prom.: of 134.3 µg L^{-1})

Si: 4,111 – 6,760 µg L^{-1} (prom.:10.6 µg L^{-1})

5. Resultados - Aguas superficiales



Arsénico

- Las concentraciones de arsénico tres ríos de la cuenca del lago Poopó varían en un rango de por dld a 87.8 µg L^{-1} (prom.: 39.2 µg L^{-1}).
- Los niveles de concentración mas elevados de arsénico fueron encontrados en el río Sevaruyo.
- En todos los ríos el comportamiento de la concentración de arsénico aumenta a medida que se avanza río abajo.
- La especie arsenical predominante es arseniato que está presente en todas las muestras.

Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA







5. Resultados – Aguas subterráneas

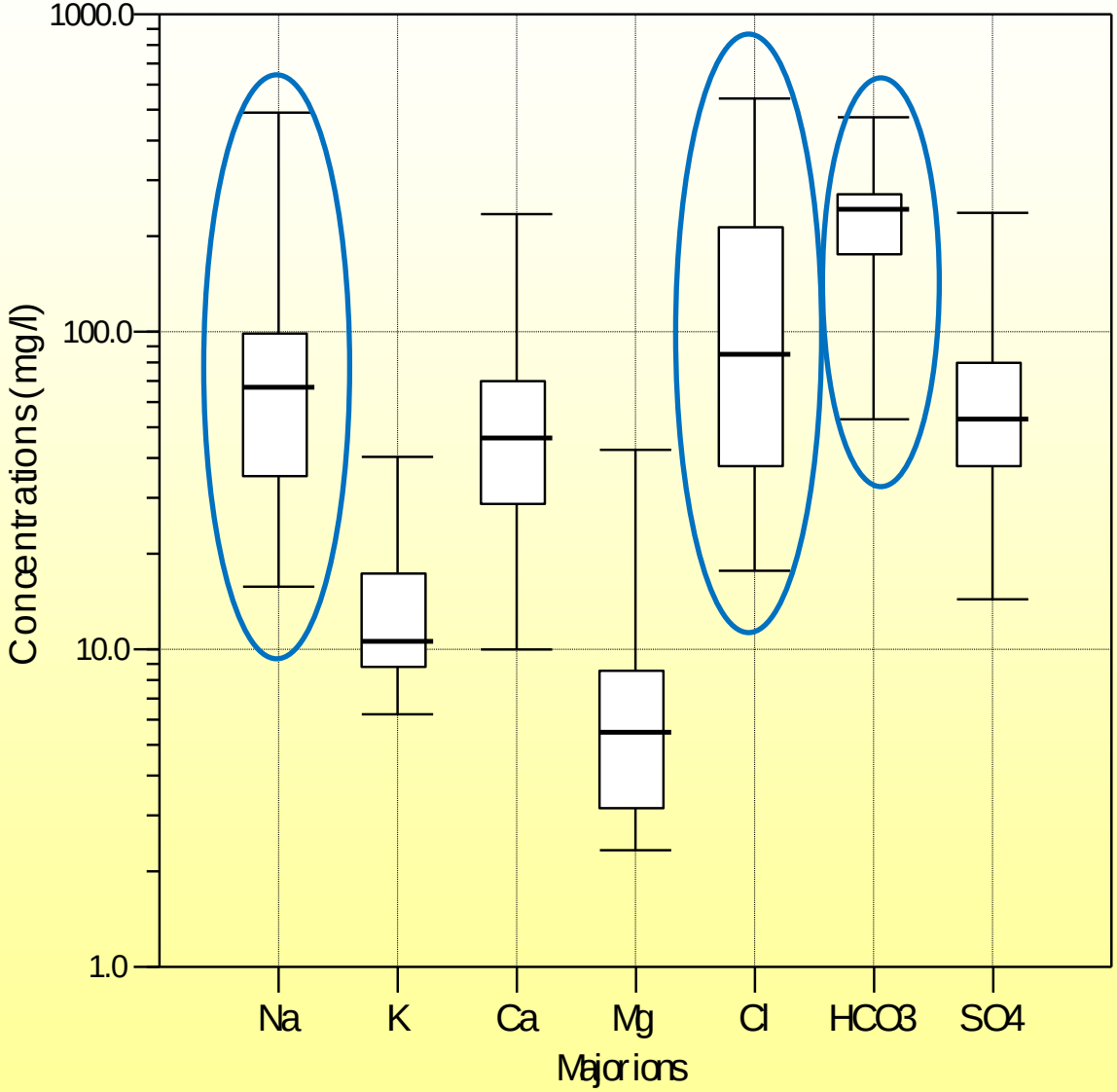


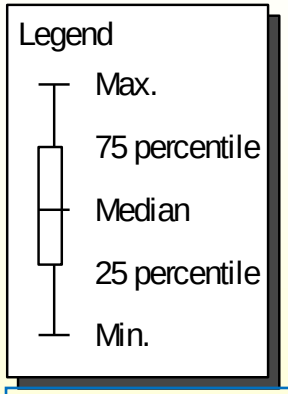




5. Resultados – Aguas subterráneas

Iones mayoritarios y Calidad de Agua





Iones Principales:

$Na - Cl - HCO_3$

pH:

6.57 – 7.94

(prom.: 7.57)

Temperatura:

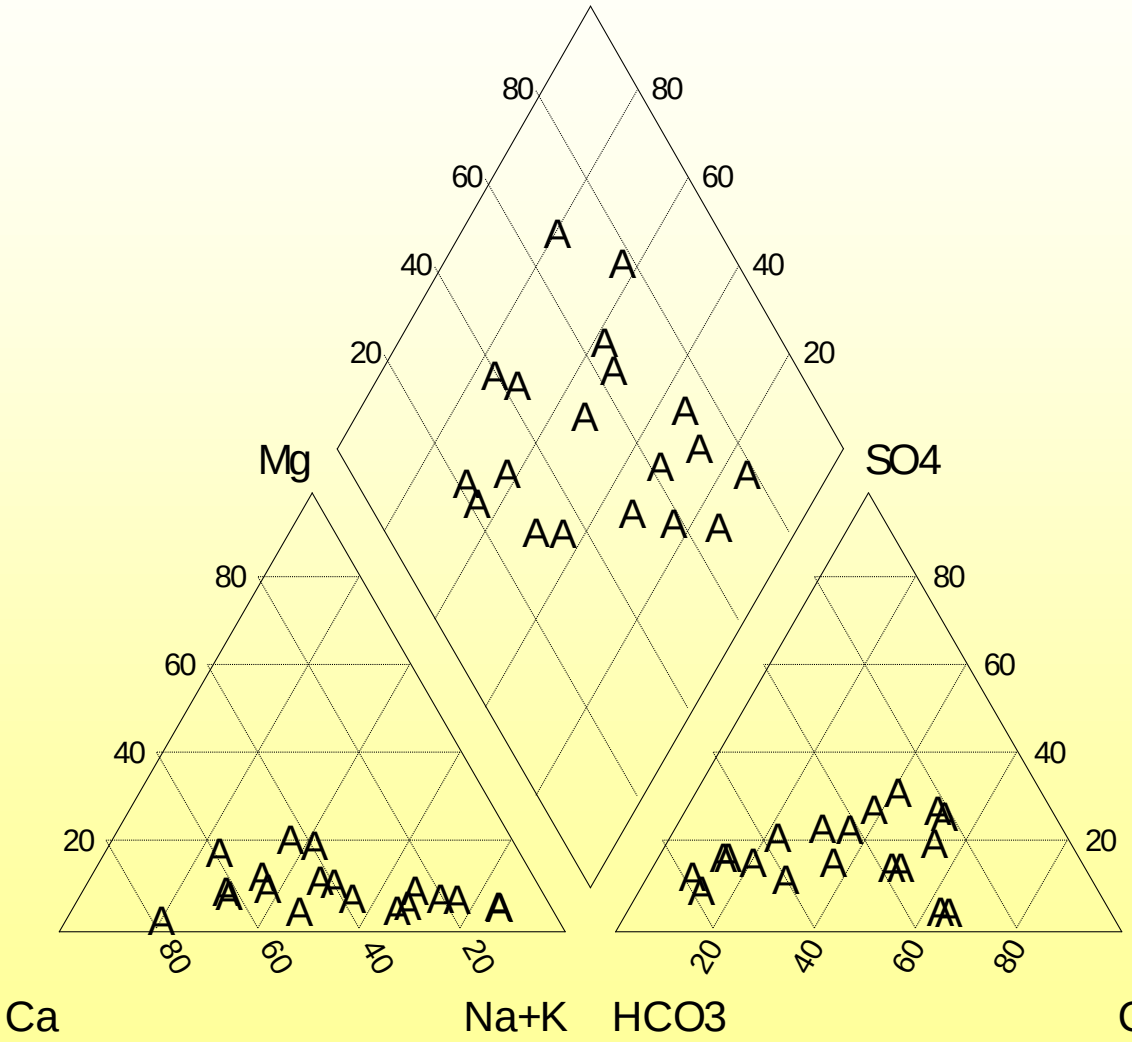
9.7 – 20.7 ºC

(prom.: 15.3 ºC)

Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

5. Resultados – Aguas subterráneas

Tipos de Agua

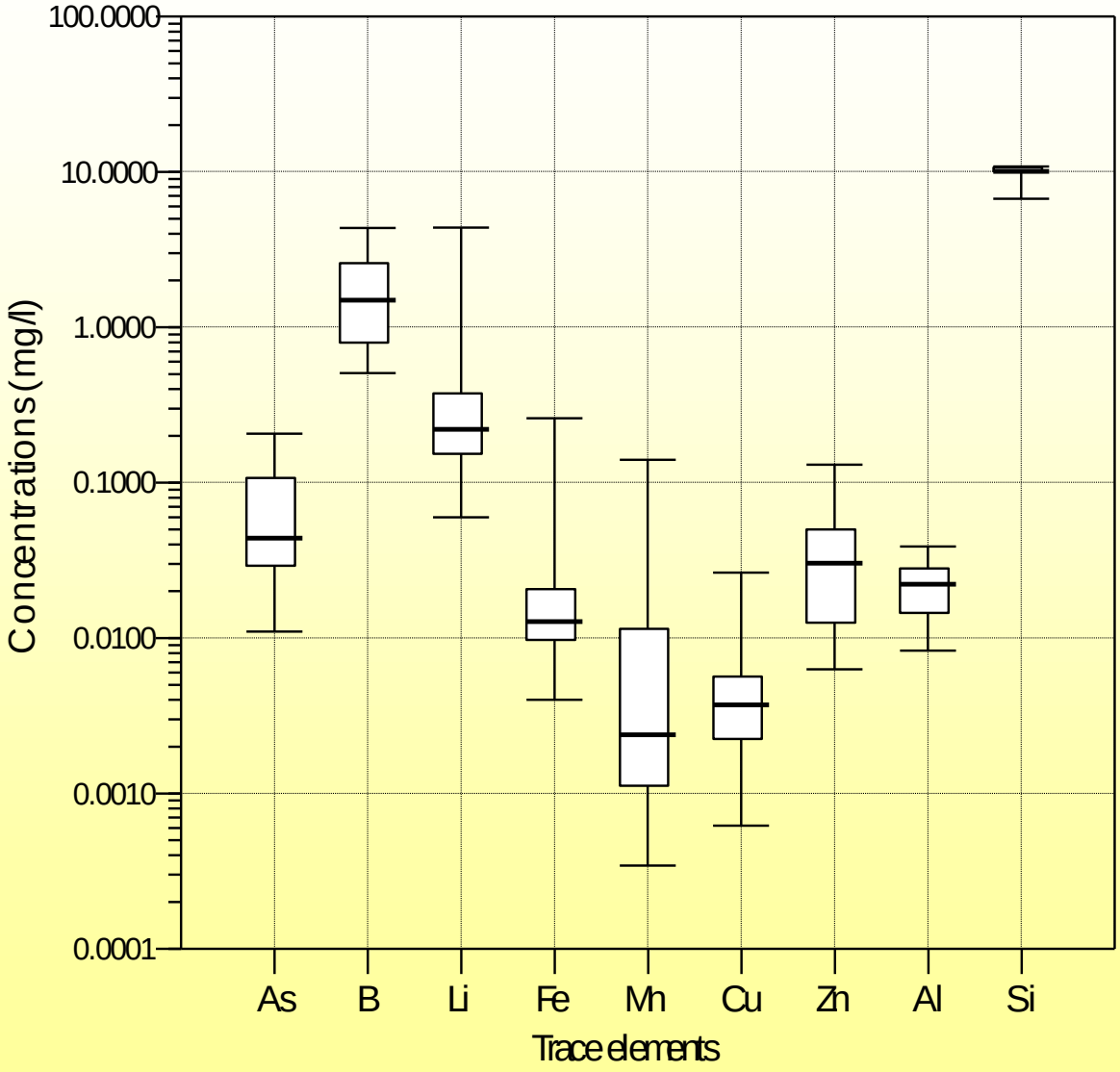


GW1	Pampahullagas	Ca-Na-HCO3
GW2	Pampahullagas	Na-Ca-HCO3
GW3	Pampahullagas	Ca-HCO3-Cl
GW4	Pampahullagas	Ca-Na-Cl-SO4-HCO3
GW5	Quillacas Sur	Ca-Na-Cl-HCO3-SO4
GW6	Quillacas Norte	Na-Cl-HCO3-B
GW7	Quillacas	Na-Cl-SO4-HCO3-NO3
GW8	Bengal Vinto	Na-Cl-SO4
GW9	Condo K	Ca-Na-HCO3-Cl-B-SO4
GW10	Condo K Plaza	Na-Ca-Cl-HCO3-SO4
GW11	Quillacas	Ca-Na-HCO3
GW12	Tusqui	Na-HCO3-B-Cl
GW13	Caraynacha Norte	Na-Ca-Cl-HCO3-B
GW14	Guadalupe	Ca-Cl-HCO3
GW15	Cerro Gordo	Ca-Na-HCO3-Cl-SO4
CONP2	Condo K	Ca-HCO3
CARP1	Caraynacha Sur	Na-Ca-HCO3-B-Cl
ViVP 1	Villa Verde	Na-HCO3-Cl
JIP 1	Guadalupe	Na-Cl-HCO3

Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

5. Resultados – Aguas subterráneas

Elementos traza



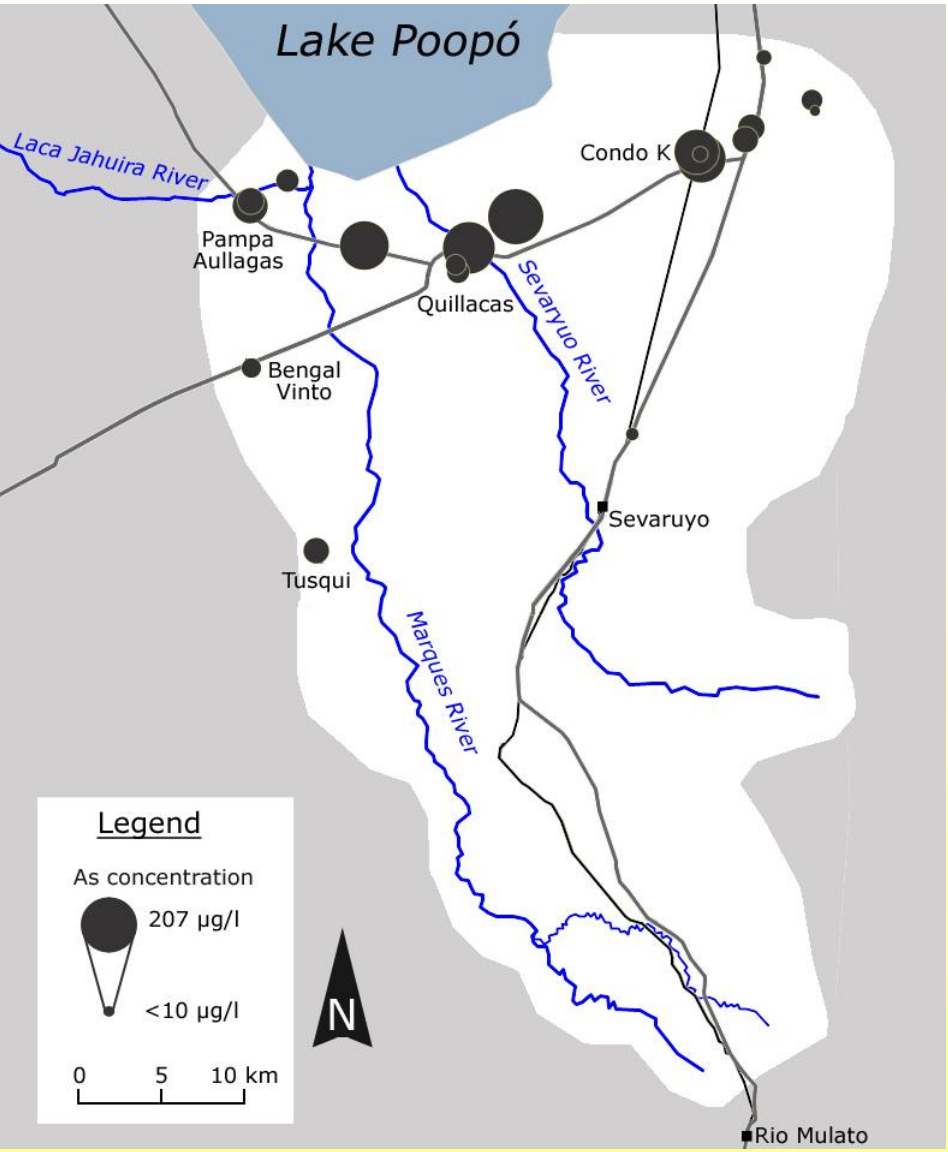
Li: 56.0 a 4,372 µg L^{-1} (prom.: 534.4 µg L^{-1})

B: 507 a 4,359 µg L^{-1} (prom.: 534.4 µg L^{-1})

As: dld – 207 µg L^{-1} (prom.: 72.0 µg L^{-1})

5. Resultados

Aguas subterráneas



Arsénico

- 18 de las 19 muestras exceden el límite establecido de10 µg/L. Todos los pozos excepto uno son empleados para consumo.
- El valor mas elevado de arsénico (207 µg/l) fue encontrado en Quillacas, mientras que el mas bajo, (<5ug/l) se encontró en Guadalupe.
- La zona más afectada es la planicie entre Pampahullagas, Quillacas y Condo K.
- El arseniato es la especie predominante por las condiciones oxidantes de las muestras.

Mauricio Ormachea, Laboratorio de Química Ambiental, IIQ - UMSA

5. Resultados - Arcillas







5. Resultados – Arcillas

Nº	Muestra Natural	Código	Referencias Geográficas		Procedencia	Coloración
1	Arcilla Illita	M1	596355	8168984 UTM	Aranjuez (La Paz)	rojo claro
2	Arcilla	M2	573610	8069574 UTM	Chacarilla-Cayapa (Oruro)	marrón claro
3	Arcilla	M3	578614	8074321 UTM	Khacho, (Oruro)	rojo
4	Lutita	M4	597810	8169610 UTM	La Rinconada (La Paz)	negro
5	Ph`asa Verde	M5	588396	8167044 UTM	Achocalla (La Paz)	verde olivo



5. Resultados - Arcillas

Área superficial determinada por el método BET

MUESTRA ARCILLOSA NATURAL	CODIGO	ÁREA SUPERFICIAL BET [m^2/g]
Illita (Aranjuez-La Paz)	M1	**16.09**
Tierra Roja (Camino. Tambo Quemado-Oruro)	M2	**11.04**
Tierra Roja (Camino. Tambo Quemado-Oruro)	M3	**23.15**
Lutita Negra (Rinconada-La Paz)	M4	**20.43**
Ph`asa Verde (Achocalla-La Paz)	M5	**44.18**

5. Resultados - Arcillas

Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X

•Minerales identificados en la arcilla natural M1

M1-Código	Mineral	Formula Química	% Composición mineralógica
83-0539	Cuarzo	SiO_2	46 ± 5%
06-0221	Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	8 ± 5%
26-0911	Illita	$(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	40± 5%
24-0072	Hematita	Fe_2O_3	6± 5%

5. Resultados - Arcillas

Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X

- Minerales identificados en la arcilla natural M5

Mineral	Formula Química	% Composición mineralógica
	MINERAL ARCILLOSO	
Esmectita tipo montmorillonita sódica	$(Ca, K, Na)_x(AlMg)_ySi_4O_{10}(OH)_2$	30 ±5 %
Illita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	11 ±5 %
	MINERAL NO ARCILLOSO	
Cuarzo	SiO_2	30±5 %
Feldespatos	$KAlSi_3O_8$; $SrAl_2Si_2O_8$; $BaAl_2Si_2O_8$	11 ±5 %

5. Resultados - Arcillas

Ensayos de adsorción sobre arcillas

- Arcilla natural M1 ILLITA

As(ug/L) inicial	As(ug/L) adsorbido	% de Adsorción
3200	1693,8	52.93
1600	1143,2	71.43
800	714,4	89.30
400	347	86.75
200	168,4	84.2
100	81,7	81.7
50	39,6	79.2
Promedio del % de Adsorción		77.86

- Arcilla natural PHASA VERDE

As (ug/L) Inicial	As(ug/L) adsorbido	% de Adsorción
25	24,87	99,48
50	49,73	99,46
100	99,57	99,57
200	199,50	99,75
400	399,38	99,85
800	798,65	99,83
1600	1598,19	99,89
3200	3197,40	99,92
Promedio del % de Adsorción		99,72

6. Conclusiones

Aguas superficiales

- El principal uso es el riego y el consumo, aunque por la intermitencia no es prioritario para el consumo.
- Las muestras presentan un pH casi neutro ($7.63 - 8.43$), una salinidad elevada y una temperatura promedio de 19°C.
- La composición química iónica mayoritaria es predominantemente tipo $Na - Cl - HCO_3$
- Los ríos al sur de la cuenca presentan las mayores concentraciones de arsénico (87.8 ug/l), en todos los ríos la tendencia es el aumento de la concentración río abajo.
- La especie química predominante es el arseniato As (V).

6. Conclusiones

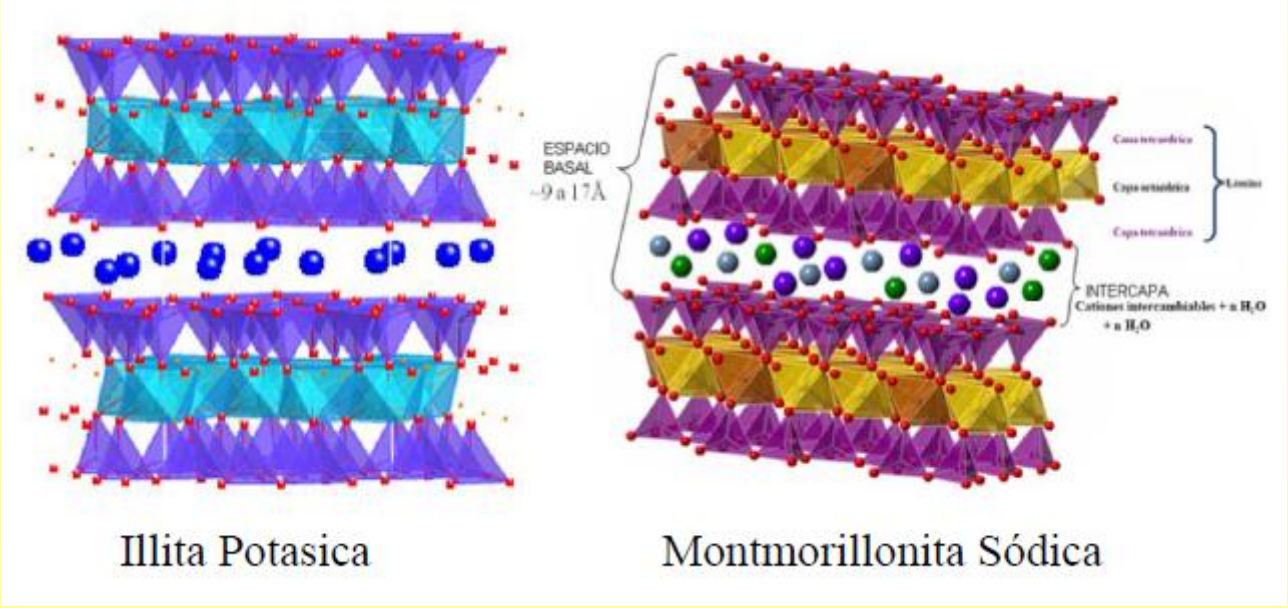
Aguas subterráneas

- El principal uso es para consumo. Existe un elevado riesgo a la salud por la exposición al arsénico.
- Las muestras presentan un pH casi neutro ($6.57 - 7.94$), una salinidad elevada y una temperatura promedio de 15°C.
- La composición química iónica mayoritaria es predominantemente tipo $Na - Cl - HCO_{3,}$ la clasificación por tipos de agua es muy variable
- Las mayores concentraciones de arsénico se encuentran en las planicies de Quillacas (207 ug/l)
- La especie química predominante es el arseniato As (V).

6. Conclusiones

Arcillas

MUESTRA	CODIGO	ÁREA SUPERFICIAL BET [m^2/g]	ESTRUCTURA MINEROLOGICA
Ph`asa Verde	M5	44.18	Montmorillonita Sódica
Illita	M1	16.09	Illita Potasica



6. Conclusiones

Arcillas

- La arcilla que presentó el mayor porcentaje de adsorción es la M5 PHASA VERDE con un 99.7% de adsorción de arsenico
- La propiedad de expandirse y formar un gel en la arcilla M5 permite que esta adsorba mas arsénico en su estructura
- El empleo de arcillas para la remoción de arsénico es una técnica sencilla y de bajo costo que permitiría a los pobladores eliminar el arsénico del agua de consumo.

AGRADECIMIENTOS

Cooperación Sueca Programa ASDI

Impuesto Directo a los Hidrocarburos IDH 2009

IIQ - UMSA

Arsenic Research Group- Departament of Land & Water Resources Engineering – Royal Institute of Technology (KTH)

Direccion de recursos Naturales y Medio Ambiente, Prefectura del Departamento de Oruro


Gracias