



**UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN**

**1849-2019
70 AÑOS DE
GRATUIDAD
UNIVERSITARIA**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL

**DISEÑO Y DESARROLLO DE UN REACTOR QUÍMICO DE HIDROXIAPATITA
BIOLÓGICA PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA DE CONSUMO
HUMANO DE LAS POBLACIONES RURALES DISPERSAS**

Trabajo de tesis para optar al título de doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Química

Autor: Lic. Juan Daniel GRANDE COBIÁN

Director de Tesis: Dr. Daniel Salvador CICERONE

Lugar de Trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Química

DISEÑO Y DESARROLLO DE UN REACTOR QUÍMICO DE HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA PARA LA REMOCIÓN
DE ARSÉNICO DEL AGUA DE CONSUMO HUMANO DE LAS POBLACIONES RURALES DISPERSAS

Juan Daniel GRANDE COBIÁN

Diseño y desarrollo de un reactor químico de hidroxiapatita biológica para la remoción de arsénico del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas

Trabajo presentado a la Universidad Nacional de San Martín para optar al título de doctor en
Ciencia y Tecnología, Mención Química



Grande Cobián, Juan Daniel

Diseño y desarrollo de un reactor químico de hidroxiapatita biológica para la remoción de arsénico del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas. San Martín: Universidad Nacional de San Martín, 2019.

396 págs.; 210x297 mm.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA)

Lugar de trabajo:

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
Gerencia Química

Director de tesis:

DR. DANIEL SALVADOR CICERONE

A Mary y Daniel, mis viejos, por señalarme el camino.

A Mary, muy en especial, por iluminármelo y alfombrármelo.

A Leo, Ale y Mariana, mis hermanos, por nuestras vidas coordinadas.

A Sandra, mi mujer, por su amor, su apoyo absoluto y su palabra exacta.

A Gonzalo, el pibe, por la vida compartida. También a Samanta, por supuesto.

Acta de deflato de Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnologia Masamor Quimico

Acta N° 53



A los diez y siete dias del mes de diciembre de 2019 se reunen los miembros del Jurado DE Patricia Smichowski, DE Irma La Botto y DE Roberto J. Condal para dictaminar sobre el trabajo de tesis doctoral: "Diseño y desarrollo de un reactor quimico de hidroxapatita biologica, para la remocion de arsénico del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas", presentado por el Lic. Juan Daniel Grande Cobien, bajo la dirección del Dr. Daniel Ciceroel.

El trabajo de Tesis Doctoral presentado por el Lic. Grande Cobien, trata un tema de permanente interes, como es la remocion de arsénico del agua destinado al consumo humano. Si bien el uso de hidroxapatita biologica para la remocion de arsénico ha sido explorado, este trabajo resulta novedoso por el diseño y desarrollo de un reactor de lecho fijo catalitico en base al empleo de un material de bajo costo.

En todos los capitulos se puede observar que se ha realizado un trabajo planificado, riguroso y sistemático, destacándose los siguientes aspectos: y el problema de agua conteniendo naturalmente arsénico y fluor; el uso y caracterización de MAB como agente de

ALLI JUANITA FLORES
 Departamento de Alimentos
 y Nutrición
 U.N.S.A.M.
 ESCOLAR





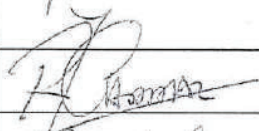
referencia de embes contaminantes; iii) diseño desarrollo y modelado de un reactor de lecho fijo y flujo e pistón; iv) aplicación del sistema diseñado en dos localidades de Argentina: Méridano (Puc. B. A.) y Los Perceyro (Puc. Tucumán); v) evaluación de costos operativos e inversión social.

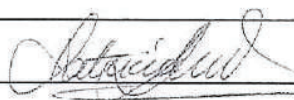
La redacción de la Tesis Doctoral es clara, con una minuciosa descripción de los experimentos y modelos empleados.

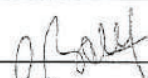
Con respecto a la revisión bibliográfica destaca su profundidad, citando, analizando y distinguiendo los trabajos relevantes del área del estudio.

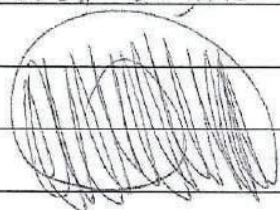
La exposición oral fue clara y ordenada, destacando los aspectos más importantes del trabajo. El Lic. G. Cosío respondió con solidez a las preguntas del Jurado, mostrando su conocimiento sobre el tema expuesto.

Por todo lo expuesto, este Jurado decide aprobar este trabajo con la máxima calificación: Sobresaliente (10 - diez)

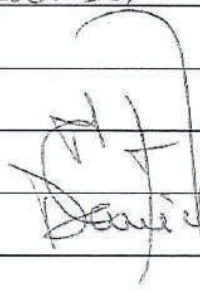

Roberto Canad

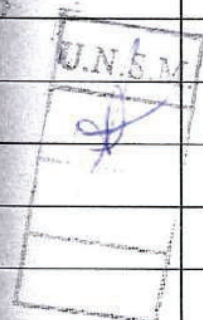

PATRICIA SMICOWSKI


Irma Lina Botto



JUAN DANIEL GRANDE COMÁN


Daniel Acevedo



COPIA FIEL
 Departamento de Químicas
 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
 Universidad Nacional de Cuyo

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Daniel Salvador Cicerone, por su guía y su enseñanza.

Al Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), sede académica del Doctorado en Ciencia y Tecnología Mención Química, por otorgarme la posibilidad para llevar a cabo mi investigación.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), por otorgarme los recursos necesarios para desarrollar mi investigación: el lugar de trabajo en la Gerencia Química, la beca doctoral interna clase A-1D y, fundamentalmente, por incorporarme a su prestigioso plantel de investigadores (Resolución N° 379 publicada en el Boletín Administrativo Público B. A. P. N° 77/08; Disposiciones 162/10, 184/11 y 072/12).

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), por la beca doctoral de nivel inicial (PICT 2002 – 12122).

Al Lic. Roberto Servant, por el análisis elemental cuantitativo del carbón de hueso; al Lic. Raúl Jiménez Rebagliati, por el entrenamiento en espectrometría con fuente de plasma de acoplamiento inductivo; a la Lic. Mariana Rosenbusch, por las micrografías SEM y los espectros de dispersión de rayos X; al Dr. Pedro Juan Morando, por los espectros FTIR; a la Dra. Gabriela Leyva, por los diagramas de difracción de rayos X y los termogramas.

A la Prof.^a Lic. Mariana Grande Cobián, por las clases de castellano y la lectura crítica del resumen.

A la Dra. María Alejandra Grande Cobián, por explicarme la semiología clínica de la arsenicosis y la histología del tejido óseo.

Al Señor Juan Carlos López, por su grata compañía durante los viajes a Médanos, a Los Pereyra y a otros tantos lugares.

A la Señora Graciela Gelabert, por tener bien claro siempre que, ante todo, somos compañeros.

A la Prof.^a Lic. Liliana Valiente, por su doble intercesión para que consiguiera mi primer trabajo y para que, once años después, iniciara mi carrera de investigador en la CNEA.

Al Prof. Dr. Pedro Juan Morando, por su cualidad humana, su comprensión y, en especial, por expresar una ideología coherente con su praxis.

Al Dr. Gonzalo Martín Nader, compañero de trabajo excelente, por muchos años compartidos, en un clima profesional y amistoso, que pervive allende nuestros caminos divergentes.

Al Ing. Matías Germán Verdú, por honrarme con su amistad.

Al Prof. Lic. José Antonio Pérez Botta, amigo y hermano de la vida, por convocarme para ser el profesor adjunto de su cátedra y permitirme, con este gesto, iniciar mi carrera docente.

RESUMEN

Cada habitante rural disperso consume agua de la fuente más cercana a su vivienda, probablemente agua subterránea enriquecida naturalmente con arsénico. Cambiar esa fuente primaria, en primer lugar, o tratar el agua en el punto de uso, constituyen las medidas de control para el factor de riesgo. Esta tesis doctoral persigue el objetivo de diseñar y desarrollar un reactor químico de lecho fijo catalítico de hidroxiapatita biológica. Asimismo, entraña una investigación de enfoque mixto: cualitativo, para validar el rendimiento del reactor respecto de la comunicación, la conveniencia y la aceptación social; y transformarlo, de este modo, en un servicio. Y cuantitativo, de alcance, principalmente, explicativo; aunque de alcance descriptivo, para validar el rendimiento del reactor respecto de la calidad del agua tratada, la robustez, la solidez ambiental, el costo y la asequibilidad. El habitante rural disperso, con materiales que contemplan su identidad, puede producir el adsorbente desde fémures vacunos con un horno de barro a leña, un molino manual para granos y cedazos caseros; así como construir el reactor con conectores, tanques, tubos y válvulas, a lo sumo, adquiridos en una ferretería. En dos sitios rurales de Médanos, Provincia de Buenos Aires, y Los Pereyra, Provincia de Tucumán, el reactor funcionó hasta 67 días durante 76 h alimentado a gravedad, con flujo laminar y de tipo pistón. Trató 774 L de agua subterránea y la suministró conforme a la ley argentina respecto de la turbidez, los sólidos disueltos y suspendidos, el pH, la dureza, el calcio y el fósforo. No promovió el desarrollo de bacterias patógenas en su interior. Con 884 g de hidroxiapatita biológica, redujo la concentración másica de arsénico de 76 L de agua desde $75 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta valores menores de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Los lechos de hidroxiapatita biológica equilibrada con arsénico son residuos que no exigen tratamiento ni disposición final y pueden esparcirse libremente sobre el terreno.

ABSTRACT

Dispersed rural inhabitants consume water from the nearest source from their homes, probably groundwater naturally enriched with arsenic. Changing the primary source, firstly, or treating the water at the point of use, constitutes the control measure for the risk factor. This doctoral thesis pursues the objective of designing and developing a catalytic fixed bed chemical reactor of biological hydroxyapatite. Additionally, entails a mixed method research: qualitative research, to validate the reactor performance regarding communication, convenience and social acceptability; transforming it, consequently, in a service. And quantitative, principally explanatory research; although descriptive research, to validate the reactor performance regarding treated water quality, robustness, environmental soundness, cost and affordability. Dispersed rural inhabitants, with materials that consider their identity, can both produce the adsorbent from bovine femurs with a wood-fired mud oven, a hand operated grain mill and home-made sieves; and build the reactor with connectors, tanks, tubes and valves, at least, acquired from an ironmonger's. At two rural sites in Médanos, Buenos Aires Province, and Los Pereyra, Tucumán Province, the reactor worked until 67 days during 76 h feed by gravity, with laminar, plug type, flow. It treated 774 L of groundwater and supplied it according to Argentine law with respect to turbidity, total dissolved and suspended solids, pH, hardness, calcium and phosphorus. It did not promote the development of pathogenic bacteria inside it. With 884 g of granular biological hydroxyapatite, it reduced the arsenic mass concentration of 76 L of water from $75 \mu\text{g L}^{-1}$ to values lower than $10 \mu\text{g L}^{-1}$. The beds of biological hydroxyapatite equilibrated with arsenic are wastes that does not demand treatment nor final disposition and can be spread freely across the land.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1.1. El arsénico y la salud

El arsénico (As) es un elemento nocivo para la salud humana. Integra, junto a los compuestos inorgánicos que forma, el grupo 1 de 120 agentes carcinógenos para el ser humano, según la clasificación del Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer¹ (IARC, n.d., 2012: 85). Está presente de modo natural en el agua de consumo humano de algunas regiones del planeta, donde la ingestión de esta se erige en la vía principal, no ocupacional, de exposición humana al As, que “posee una relación causal con riesgos aumentados de cáncer de piel, de pulmón, de vejiga y de riñón; también, a otras manifestaciones en la piel, como la hiperqueratosis y los cambios de la pigmentación”, según afirma el Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas² (IPCS, 2001: 20). La otra vía de exposición documentada, aunque minoritaria, es la respiratoria (IARC, 2012: 46; IPCS, 2001: 19). Lavarse las manos o bañarse, en cambio, no son vías de exposición riesgosas, pues el Consejo Nacional de Investigación de Estados Unidos de América³ tampoco las incluyó en la discusión de los efectos del As sobre la salud

¹ El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés: *International Agency for Research on Cancer*) es el organismo de la Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO, por sus siglas en inglés: *World Health Organization*) que clasifica los agentes carcinógenos. El IARC (2012: 85) también clasificó los ácidos dimetilarsínico, o cacodílico, (DMA-V, por sus siglas en inglés: *dimethylarsinic acid*) y monometilarsónico (MMA-V, por sus siglas en inglés: *monomethylarsonic acid*) en el grupo 2B —agentes posiblemente carcinógenos para el ser humano—; y la arsenobetaina y otros compuestos orgánicos del As que no son metabolizados por el ser humano, en el grupo 3 —agentes no clasificables respecto de su carcinogenicidad para el ser humano—.

² Mediante el Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS, por sus siglas en inglés: *International Programme on Chemical Safety*), la OMS trabaja para establecer las bases científicas de la gestión de los productos químicos.

³ En inglés, *National Research Council* (USNRC).

humana (USNRC, 2001: 24-74). Recientemente, Quansah *et al.* (2015), a partir de una revisión sistemática y un metaanálisis encontraron asociaciones positivas entre la exposición al As y el peso al nacer, el aborto espontáneo, la muerte fetal y las mortalidades neonatal e infantil.

Las primeras advertencias sobre la acción del As en la salud pública argentina fueron publicadas por algunos médicos en la primera mitad del siglo XX. Goyenechea (1917: 492-494) atribuyó al consumo de agua con As un conjunto de patologías que había observado, desde 1913, en pacientes de Bell Ville y su contorno, Cintra, Las Liebres y algunos otros pueblos de la Provincia de Córdoba. En tanto, Ayerza (1917a, 1917b, 1918) describió la semiología clínica de la enfermedad de Bell Ville —tal como se la llamaba— y le dio un nombre más específico: Arsenicismo Regional Endémico. Por su parte, Tello (1951) perfeccionó la denominación: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE)⁴ es más que una sigla: representa la idea de una enfermedad que podría afectar a muchas personas, que habitan sobre una superficie extensa y consumen agua con As de modo habitual. Más recientemente, Bardach *et al.* (2015) recopilaron de modo sistemático 430 estudios epidemiológicos no experimentales, la mayoría de prevalencia —en individuos— y ecológicos —en poblaciones—, realizados en la República Argentina, 47 de los cuales refieren a la relación entre la concentración de As en el agua y la incidencia y la mortalidad no solo de cáncer, sino también de enfermedades dermatológicas y de desórdenes genéticos.

Las sustancias presentes en el agua de consumo humano consideradas peligrosas para la salud, como el As, poseen valores de referencia, que “representan normalmente la concentración de un componente que no ocasiona ningún riesgo significativo para la salud cuando se consume durante toda la vida” (WHO, 2017: 158). El valor de referencia provisional⁵ fijado por la OMS para la concentración másica de As es de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$)⁶ (WHO, 2017: 317). En la República Argentina, la Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias (SPRyRS) y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos (SAGPyA) disminuyeron, en el Código Alimentario Argentino (CAA) (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983), el valor de referencia de la concentración másica de As, desde $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ hasta $0,01 \text{ mg L}^{-1}$; a la par

⁴La OMS denomina a esta enfermedad intoxicación por arsénico y derivados (más vulgarmente, arsenicosis) y en la Clasificación estadística internacional de enfermedades y problemas relacionados con la salud (CIE-10 o ICD-10, por su acrónimo en inglés o en español) le otorga el código T57.0 (WHO, 2016).

⁵ El valor es provisional "dadas las dificultades de medición y las dificultades prácticas relacionadas con la eliminación del As del agua de bebida" (OMS, 2018a).

⁶ No obstante, el comité mixto de expertos en aditivos alimentarios integrado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés: *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) y la OMS concluyó que en las regiones donde la concentración másica de As está comprendida entre 10 y $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, si bien existe el riesgo de efectos adversos, estos presentarían niveles de incidencia bajos, difíciles de detectar en un estudio epidemiológico (FAO y WHO, 2011: 37).

que establecieron, para aquellas regiones cuyos suelos tienen alto contenido de As (\Rightarrow *infra* § 1.1.3.), un plazo de cinco años para alcanzar este valor de referencia (SPRyRS y SAGPyA, 2007: art. 1 y 2). Tres meses antes del vencimiento, sin embargo, prorrogaron el plazo "... hasta contar con los resultados del estudio *Hidroarsenicismo y saneamiento básico en la República Argentina: Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas*, cuyos términos fueron elaborados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos del Ministerio de Planificación Federal" (SPRyRS y SAGPyA, 2012: art. 1).

Recientemente, la Comisión Nacional de Alimentos (CONAL) consultó a esa Subsecretaría sobre el estado de situación del mencionado estudio; asimismo, solicitó a la Red de Seguridad Alimentaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (RSA-CONICET) "relevar información sobre tecnologías disponibles para la remoción de arsénico, equipamientos y costos de implementación de los mismos" (CONAL, 2017: 11). En este sentido, la RSA-CONICET (n.d.) y Litter *et al.* (2019) concluyeron que el valor de referencia de la concentración másica de As en el agua potable ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) está aún en discusión en la República Argentina; por lo tanto, el valor de referencia verdadero se establecerá una vez finalizado un estudio epidemiológico emprendido por instituciones gubernamentales. Asimismo, recomendaron que este mismo valor de referencia rija para las aguas minerales y reemplace el valor de referencia vigente de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: art. 985), modificado a instancias del Ministerio de Salud y Acción Social (MSyAS, 1994).

La Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció "que el derecho al agua potable y el saneamiento es un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos..." (Naciones Unidas, 2010: 2). En cuanto al agua potable, el riesgo de la salud más común y expandido es la contaminación microbiológica, motivo por el cual, debe afrontarse en primer término. En tal contexto, el As, otros elementos de origen natural, como el flúor (F), el selenio (Se) y el uranio (U); también, el nitrato (NO_3^-), el nitrito (NO_2^-) y el plomo (Pb) son, entre un sinnúmero de agentes químicos que transporta el agua de consumo humano, los únicos que suponen un peligro inmediato para la salud (WHO, 2017: 29). El Estado debe garantizar el derecho de acceso al agua potable a todos sus habitantes; en el caso de quienes viven a merced de agua para beber y cocinar cuya concentración de As excede el límite legal, a partir de seleccionar las opciones al tratamiento de la fuente primaria de abastecimiento de agua (\Rightarrow *infra* § 1.1.5.) o, en su defecto, la tecnología adecuada para tratarla (\Rightarrow *infra* §§ 1.2. y 1.3.).

1.1.2. Origen, transporte y movilidad del arsénico

Es preciso conocer el origen del As y cómo se transporta este elemento en el ambiente, para entender, finalmente, cómo llega a algunas aguas de consumo humano. El As forma compuestos químicos orgánicos e inorgánicos; aunque estos son más prevalentes en agua y más tóxicos que los primeros. El As inorgánico total es la suma del As sólido suspendido y el soluble. Este, según indica el diagrama de especiación⁷ de la figura 1-1, puede manifestarse en dos estados de oxidación: el arsenito —As(III)—, forma trivalente reducida, y el arseniato —As(V)—, forma pentavalente oxidada. En el intervalo de pH de las aguas naturales ($6 < \text{pH} < 9$), las especies predominantes del As(III) son neutras (H_3AsO_3) y las del As(V), negativas (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}). Por ejemplo, si el pH es igual a 7, el As deviene, bajo condiciones reductoras, en As(III), el 99% de H_3AsO_3 y el 1% de H_2AsO_3^- , y bajo condiciones oxidantes, en As(V), el 52% de HAsO_4^{2-} y el 48% de H_2AsO_4^- .

Entre las fuentes de As, Smedley y Kinniburgh (2002) identificaron los minerales; las rocas, los sedimentos y los suelos; y, por último, la atmósfera, aunque en una medida mucho menor ($> 1 \mu\text{g m}^{-3}$, cerca de las industrias). Los minerales principales del As, es decir, aquellos donde este es el elemento mayoritario, son más de doscientos, entre los que se encuentran los primarios, como el As nativo (As), los arseniuros —p.ej. el arseniuro de níquel (NiAs)— y los sulfuros —p. ej. la arsenopitita (FeAsS)—; y los secundarios, producto de la oxidación de los primarios, como los óxidos —p.ej. la arsenolita (As_2O_3)— y los arseniatos —p. ej. la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)—. En los minerales esenciales, o formadores de las rocas, en cambio, el As es un elemento traza en los silicatos (*ca.* 1 mg Kg^{-1}), los carbonatos ($< 10 \text{ mg Kg}^{-1}$), los fosfatos (hasta 1000 mg Kg^{-1}) y los sulfatos (hasta 1000 mg Kg^{-1}); y un elemento minoritario tanto en los sulfuros (*ca.* 10% m/m), donde sustituye parte del azufre (S) en la estructura cristalina, como en los óxidos minerales y los óxidos metálicos hidratados (*ca.* 7% m/m), en los cuales no solo puede integrar la estructura del mineral, sino fundamentalmente adsorberse sobre su

⁷ Este diagrama representa las fracciones molares de las especies (x_i) en función del pH, según las ecuaciones $x(\text{H}_3\text{A}) = 10^{\frac{10^{-3\text{pH}}}{10^{-3\text{pH}} + K_{a1}10^{-2\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{-\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$, $x(\text{H}_2\text{A}^-) = 10^{\frac{K_{a1}10^{-2\text{pH}}}{10^{-3\text{pH}} + K_{a1}10^{-2\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{-\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$, $x(\text{HA}^{2-}) = 10^{\frac{K_{a1}K_{a2}10^{-\text{pH}}}{10^{-3\text{pH}} + K_{a1}10^{-2\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{-\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$ y $x(\text{A}^{3-}) = 10^{\frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{10^{-3\text{pH}} + K_{a1}10^{-2\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{-\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$.

Los valores de las constantes de ionización a $I = 0$ y 25°C de los ácidos arsenioso ($K_{a1} = 5,13 \times 10^{-10}$, $K_{a2} = 9,12 \times 10^{-13}$ y $K_{a3} = 3,85 \times 10^{-14}$) y arsénico ($K_{a1} = 5,75 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 1,10 \times 10^{-7}$ y $K_{a3} = 3,16 \times 10^{-12}$) se calcularon operando convenientemente con las constantes de formación (a partir de H^+ y de AsO_3^{3-} o AsO_4^{3-}) de HAsO_3^{2-} ($\log K = 13,414$), de H_2AsO_3^- ($\log K = 25,454$) y de H_3AsO_3 ($\log K = 34,744$), en el primer caso; y de HAsO_4^{2-} ($\log K = 11,500$), H_2AsO_4^- ($\log K = 18,460$) y H_3AsO_4 ($\log K = 20,700$), en el segundo caso. Las constantes de formación de las especies del As, vigentes en la última versión de MINEQL 5.0 (Environmental Research Software, 2015), el programa de computación para modelar sistemas en equilibrio químico, se tomaron de Schecher (2001: 25-26), quien recopiló las del As(III) de Allison, Brown y Novo-Gradac (1991) y de National Institute of Standards and Technology (1992); y las del As(V), de Smith, Martell y Motekaitis (1997).

superficie. El As es un elemento traza en las rocas ígneas y metamórficas (*ca.* 5 mg Kg^{-1}) y en las rocas sedimentarias, los sedimentos no consolidados y los suelos (*ca.* 10 mg Kg^{-1}).

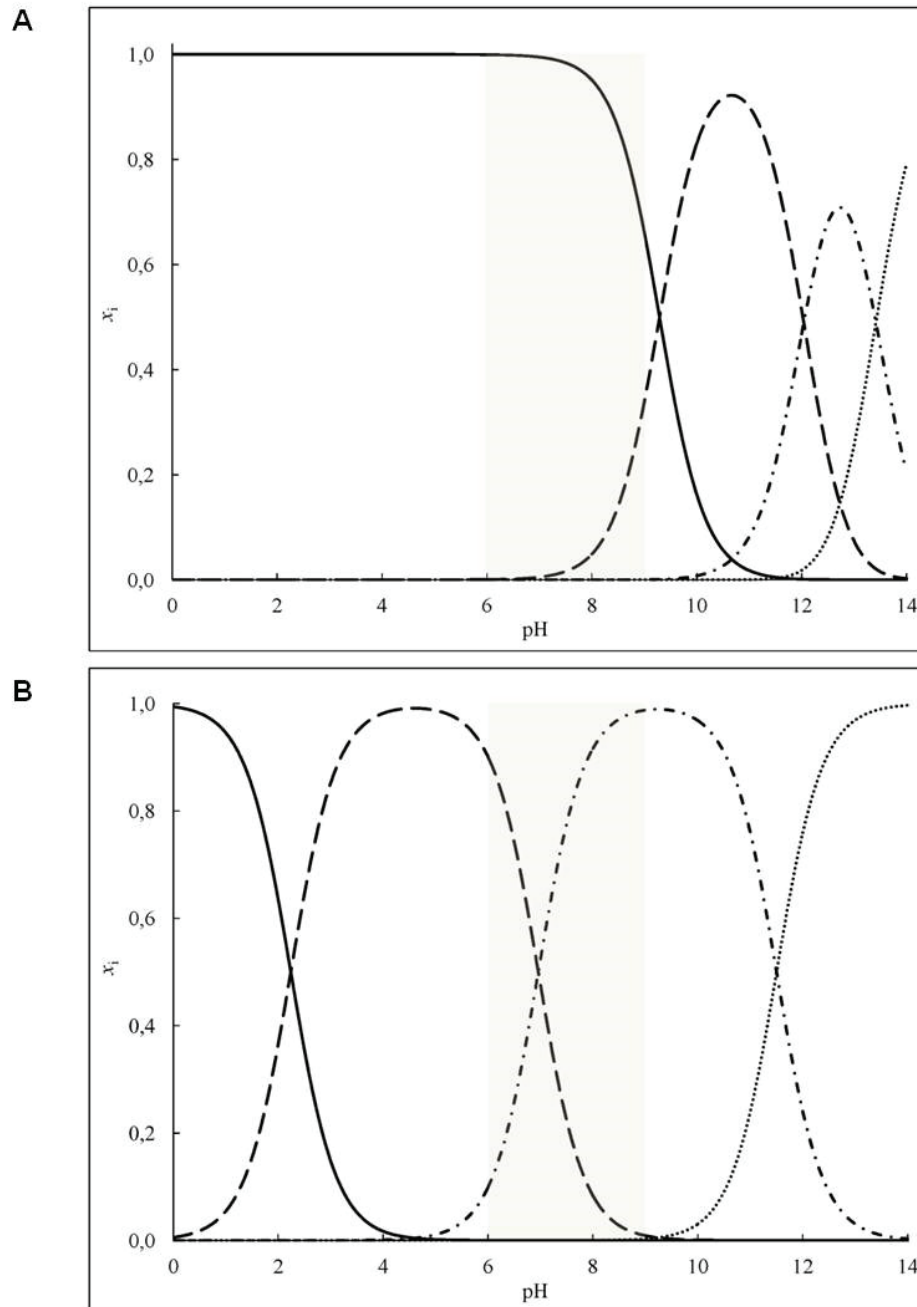
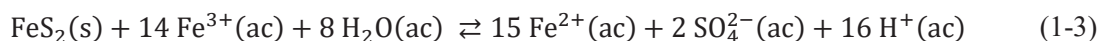
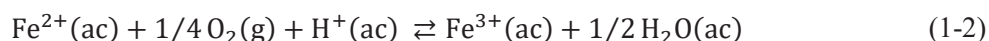
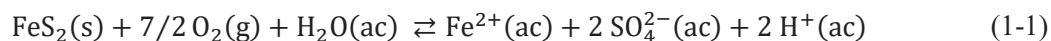


Figura 1-1. Diagrama de especiación para sistemas acuosos cerrados a la atmósfera formados por As(III) (A) o As(V) (B). Representa, en función del pH, las fracciones molares (x_i) de las especies tripróticas — línea sólida: H_3A es H_3AsO_3 (A) y H_3AsO_4 (B)—, dipróticas —guión largo: H_2A^- es H_2AsO_3^- (A) y H_2AsO_4^- (B)—, monopróticas —guión y punto: HA^{2-} es HAsO_3^{2-} (A) y HAsO_4^{2-} (B)— y apróticas — punto redondo: A^{3-} es AsO_3^{3-} (A) y AsO_4^{3-} (B)—, modeladas con las ecuaciones resultantes de resolver los balances de masa y de cargas y los equilibrios de autoprotólisis del agua y de disociación del ácido. El área rectangular grisácea delimita el intervalo de pH de las aguas naturales ($6 < \text{pH} < 9$).

En el ambiente natural, los minerales principales y secundarios del As son relativamente extraordinarios. Por el contrario, son muy comunes el óxido férrico hidratado (HFO, por sus siglas en inglés: *Hydrous Ferric Oxide*)⁸ y, entre los sulfuros, la pirita (FeS₂), un componente menor de los carbones ricos en sulfuros (S²⁻), que también se forma en las zonas anaeróbicas de algunos ríos, lagos, océanos y acuíferos: el HFO explica la concentración de As baja de la mayoría de las aguas naturales y el FeS₂ es un factor de la lluvia ácida y del agua ácida de mina. Entre las rocas ígneas, la ceniza volcánica, por la reactividad excepcional que le atribuye el tamaño pequeño de sus partículas más que por su contenido de As, y entre los sedimentos no consolidados, los limos de loess, en particular en la República Argentina, generan aguas con altos contenidos de As. Si bien a los suelos, la fuente difusa que les aporta As es geológica, las fuentes puntuales que lo hacen son antrópicas, de naturaleza agrícola, como los pesticidas y los fertilizantes fosfatados, y de naturaleza industrial, como las fundiciones y los combustibles fósiles. Tanto el agua ácida de mina como las fuentes industriales generan depósitos superficiales contaminados con As: los escombros y los sedimentos de los lagos artificiales y los embalses, en el primer caso; los sedimentos intermareales, los suelos debajo de las fábricas y los lodos de las estaciones de tratamiento de agua —o depuradoras—, en el segundo.

Con el objeto de comprender cómo el As se moviliza desde las fuentes hacia las aguas naturales, enriqueciendo⁹ en ellas su concentración, Smedley y Kinniburgh (2002) identificaron tres ambientes y sendos procesos característicos. Así, mientras en el ambiente geotermal rige el proceso de mezcla-dilución —de agua subterránea fresca y disoluciones geotermales—, en el de la minería de los sulfuros y de las áreas mineralizadas rige la disolución de un mineral, por lo general, la oxidación de la FeS₂, según el siguiente ciclo de ecuaciones redox.



⁸ Dzombak y Morel (1990: 89-92) afirman que el HFO, también llamado hidróxido férrico [Fe(OH)₃] amorfo, oxihidróxido de hierro amorfo o ferrihidrita, es el sólido, cuya estequiometría asumen Fe₂O₃ · H₂O (c.a. 89 g HFO/mol Fe), formado tras la hidrólisis rápida de disoluciones de Fe(III) a una temperatura comprendida entre 20 y 30 °C.

⁹ De acuerdo con el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), este trabajo califica un agua con concentración de As alta de origen natural como enriquecida —participio del verbo enriquecer: “Aumentar en una mezcla la proporción de uno de sus componentes”— y no como contaminada —participio del verbo contaminar: “Alterar nocivamente la pureza o las condiciones normales (entiéndase “naturales”) de una cosa o un medio por agentes químicos o físicos”—. Este hecho natural menos aún se trata de una polución, es decir, la “contaminación intensa y dañina del agua o del aire, producida por los residuos de procesos industriales o biológicos”.

Por último, en el ambiente no minero rige el proceso que, según hipotetizan los autores, explicaría la liberación de As en áreas extensas de la mayoría de los acuíferos afectados: la desorción (\Rightarrow *infra* § 1.2.2.)-disolución de As de los óxidos minerales, en particular del HFO.

La desorción del As, en condiciones reductoras, sucede a la reducción del HFO y, en condiciones oxidantes, al aumento del pH por encima de 8,5 — un valor próximo a 8,0, el pH del punto de carga cero del HFO (\Rightarrow *infra* § APÉNDICE A, figura A-2)—, efecto simultáneo de la meteorización de los minerales y de la evaporación. Un ambiente sedimentario reductor se origina a partir de la oxidación biológica de la materia orgánica, que consume el O_2 mientras aumenta el dióxido de carbono (CO_2) disuelto y provee los electrones para reducir: el NO_3^- a NO_2^- , este a óxido de nitrógeno (I) (N_2O) y, luego, este a nitrógeno (N_2); los óxidos de Mn(IV), insolubles, a Mn(II), soluble; el Fe^{3+} de los HFO a Fe^{2+} ; el SO_4^{2-} a S^{2-} —reacciona con el Fe^{2+} libre para formar sulfuro ferroso (FeS) y FeS_2 —; el CO_2 a metano (CH_4); finalmente, el N_2 a amonio (NH_4^+). El As(V) se reduce a As(III) entre las reducciones del Fe^{3+} y el SO_4^{2-} . De carga neta neutra en el intervalo de pH de las aguas naturales (como ilustra la figura 1-1), el As(III) es menos afín que el As(V), de carga neta negativa, por la superficie del HFO, de carga neta positiva; por lo tanto, se desorbe. En un ambiente oxidante, en cambio, el As(V) se desorbe si el pH supera el pH_0 , pues la carga neta superficial negativa repele al As(V). En ambos casos, la concentración de As en el agua aumenta.

1.1.3. Delimitación geográfica

El planisferio mundial de la figura 1-2 presenta las regiones principales del planeta donde el enriquecimiento y la contaminación de las aguas con As son relevantes, según el ambiente—geotermal, de la minería de los sulfuros y de las áreas mineralizadas (o no minero)— y el proceso de movilización del As —geotermal (GT), oxidación de los sulfuros (OS), desorción alcalina (DA) y disolución reductiva (DR)— descritos en § 1.1.2. Ravenscroft, Brammer y Richards (2009: 3-24) dividieron el mundo para su estudio en tres regiones: Asia, donde una cantidad de gente mayor que en el resto del planeta —más de 100 millones de personas— bebe agua con concentraciones máxicas de As mayores de $10 \mu g L^{-1}$ (Ravenscroft *et al.*, 2009: 318-386); América del Norte y Europa, de condiciones geológicas y socioeconómicas similares, donde Estados Unidos de América agrupa todos los ambientes y los procesos de movilización del As (Ravenscroft *et al.*, 2009: 387-454); y, por último, Sudamérica, América Central, África, Australasia y Oceanía, también con similitudes geológicas, pues esta parte del hemisferio sur, junto con la India, formó parte del continente Gondwana (Ravenscroft *et al.*, 2009: 455-491).

Si bien el As está presente en las aguas subterráneas de más de setenta países, la OMS (2018a) destaca que representa una amenaza para la Salud Pública solo en Argentina, Bangladés, Chile, China, Estados Unidos de América, India y México. La tabla 1-1 vincula estos países con la superficie expuesta y la población que hasta el presente consume agua enriquecida con As.



Figura 1-2. Regiones de la tierra donde constituyen un problema relevante las aguas enriquecidas o contaminadas con As en los ambientes geotermales (punto verde), mineros (punto rojo) y no mineros (zona roja). El tamaño de las áreas remarcadas no debe confundirse con la intensidad del problema, ni con la cantidad de personas expuestas. Las zonas azules son lagos. Tomado de Smedley, P. y Kinniburgh, D. Arsenic in Groundwater and the Environment en Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R., Fuge, R., Lind, U. y Smedley, P. (eds.). *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*, 1.^a ed. Copyright 2013 Springer.

Tabla 1-1. Países donde el As en el agua de consumo humano es una amenaza para la Salud Pública.

| País | Superficie expuesta (Km ²) ^a | Población expuesta (millones) | | Movilización | Referencias |
|---------------------------|---|-------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------------------|
| | | > 50 µg L ⁻¹ | > 10 µg L ⁻¹ | | |
| Argentina | 1000000 | 2 | 4 | DA, GT | Bardach <i>et al.</i> (2015) |
| Bangladés | 150000 | 20 | 45 | DR | Flanagan, Johnston y Zheng (2012) |
| Chile | 125000 | s. d. | 0,9 | GT, DA | Steinmaus <i>et al</i> (2013) |
| China | 72000 | s. d. | 20 | DR | Rodríguez-Lado <i>et al.</i> (2013) |
| Estados Unidos de América | 206450 | s. d. | 2,1 | GT, OS, DA, DR | Ayotte <i>et al.</i> (2017) |
| India | 88688 | 7 | 14 | DR | Chakraborti <i>et al.</i> (2017) |
| México | 32000 | 2 | s. d. | OS, DA | Fisher <i>et al.</i> (2017) |

Procesos naturales —geotermal (GT), desorción alcalina (DA) y disolución reductiva (DR)— y antrópicos —oxidación de los sulfuros (OS)— de movilización del As en el medio ambiente. s. d.: Sin datos. ^a Datos tomados de Smedley y Kinniburgh (2002).

De estos siete países, Bangladés y la India, especialmente la región de Bengala Occidental, son los más afectados. Durante los 70, con el objeto de reducir la mortalidad infantil, el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF, por sus siglas en inglés: *United Nations International Children's Emergency Fund*) promovió reemplazar por el agua subterránea, la fuente primaria de agua de consumo humano en estos países, hasta ese entonces superficial, muy contaminada con bacterias que desencadenaban frecuentemente epidemias de cólera y disentería. Esta tendencia se aceleró significativamente desde los 80 en adelante. Si bien la adopción de la medida redujo el valor del indicador demográfico, ocasionó también un perjuicio sobre la salud pública que no había sido previsto: millones de bangladesís e indios bebieron, y aún beben, agua enriquecida con As que los enferma. La OMS calificó la situación en Bangladés como “el mayor envenenamiento de una población en la historia” (Smith, Lingas y Rahman, 2000: 1093). En Bangladés, uno de los países de mayor densidad poblacional del planeta, 168 millones de personas habitan sobre 150000 Km², una superficie equivalente a la de la Provincia de Mendoza (148827 Km²), y *c.a.* diez veces menor que la expuesta al As en la República Argentina (1000000 Km²). De esas personas, 20 millones beben agua enriquecida con As por encima de los 50 µg L⁻¹, una cantidad de gente diez veces mayor que la que lo hace en este país.

En Sudamérica, el As se originó en la Cordillera de Los Andes. La disolución natural y el desgaste de las rocas transportan el elemento hacia los suelos y las aguas, principalmente subterráneas, en Argentina, Bolivia, Chile, Perú, Ecuador y Colombia. En tanto que la minería es, también, una fuente significativa de transporte en Chile, Bolivia, Perú y Ecuador. Bundschuh *et al.* (2012) elaboraron el mapa de la distribución de los acuíferos y los cuerpos de agua superficial con altas concentraciones máxicas de As disuelto en catorce países latinoamericanos, entre ellos la República Argentina. Por su parte, Nicolli *et al.* (2012) elaboraron un mapa específico de los acuíferos de la llanura chaco pampeana, la región argentina más expuesta en cuanto a la extensión y la cantidad de habitantes. A partir de los datos que recopilaron estos autores se identificaron los sitios argentinos estudiados con redes de muestreo extensas sobre las regiones hidrogeológicas que propuso Auge (2004), un resultado que presenta la figura 1-3 y complementa la tabla 1-2.

En la República Argentina, las aguas enriquecidas con As en la Puna, como el manantial Agua de Castilla en San Antonio de los Cobres, y en Copahue, como el Río Agrio que desciende hasta el Lago Caviahue, constituyen la excepción y no la regla. Las primeras son geotermales y se caracterizan por su temperatura alta, un pH superior a 7 y sus contenidos también altos de salinidad, boro (B), F, litio (Li) y dióxido de silicio (SiO₂) (Smedley y Kinniburgh, 2002: 559). Las del río Agrio, en cambio, nacen de una laguna, generada por el deshielo y la lluvia, y en

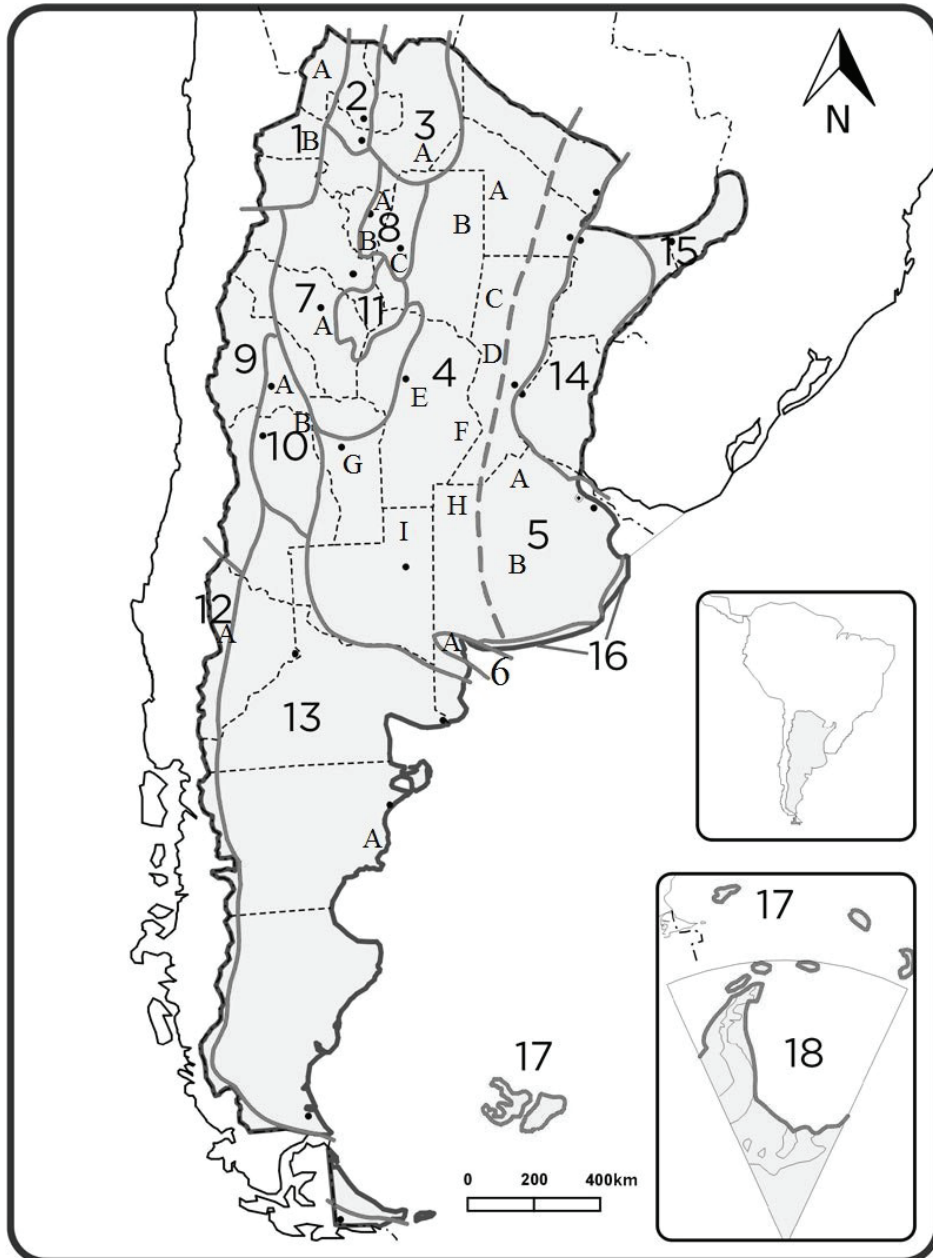


Figura 1-3. Distribución de acuíferos y cuerpos de agua superficiales con altas concentraciones de As disuelto en las regiones hidrogeológicas de la República Argentina: Puna (1); cordillera oriental, sierras subandinas y sus valles (2); piedemonte y llanura chaco salteña (3); llanura chaco pampeana árida (4); llanura chaco pampeana húmeda (5); cuenca de Bahía Blanca (6); sierras pampeanas y sus valles (7); piedemonte y llanura tucumano santiagueña (8); precordillera, cordillera frontal, cordillera principal y sus valles (9); piedemonte y llanura cuyana (10); llanos riojanos y salinas asociadas (11); cordillera patagónica y sus valles (12); Patagonia extra-andina (13); Entre Ríos y Corrientes (14); Misiones (15); Costa Atlántica Bonaerense (16); Islas Malvinas y del Atlántico Sur (17) y Antártida (18). Los puntos representan las capitales de las provincias. Adaptado de M. P. Auge, *Regiones hidrogeológicas: República Argentina y provincias de Buenos Aires, Mendoza y Santa Fe*, 1.^a ed. Copyright 2004. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), con los datos tomados de las referencias listadas en la tabla 1-2.

Tabla 1-2. Zonas principales de la República Argentina con aguas enriquecidas con As.

| Región hidrogeológica | Provincia | Id | Ubicación | ρ_{As} ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Referencias |
|---|--------------------------------|-----|----------------|---|------------------------------------|
| Puna | Jujuy | 1A | Tumbaya | 10 – 10000 | Farías <i>et al.</i> (2009) |
| | Salta | 1B | Los Andes | 3,5 – 322 | Concha <i>et al.</i> (2010) |
| Piedemonte y llanura chaco salteña | Salta | 3A | Sudeste | 50 – 3200 | Farfán Torres <i>et al.</i> (2006) |
| | Llanura chaco pampeana árida | | | | |
| Llanura chaco pampeana árida | Chaco | 4A | Centro oeste | 10 – 5000 | Osicka <i>et al.</i> (2002) |
| | Sgo. del Estero | 4B | Rural | 10 – 926 | Min de Salud (2005) |
| | Santa Fe | 4C | Centro norte | 0,015 – 780 | Nicolli <i>et al.</i> (2009) |
| | | 4D | Las Colonias | 6 – 201 | Min. Salud (2005) |
| | Córdoba | 4E | Provincia | 0 – 1800 | Francisca <i>et al.</i> (2009) |
| | | 4F | Sudeste | 103 – 3810 | Nicolli <i>et al.</i> (1989) |
| | San Luis | 4G | V. Mercedes | 45 | Farías <i>et al.</i> (2003) |
| | Buenos Aires | 4H | Gral. Villegas | > 100 | Auge (2014) |
| | La Pampa | 4I | Norte | 4 – 5280 | Smedley <i>et al.</i> (2002; 2005) |
| Llanura chaco pampeana húmeda | Buenos Aires | 5A | Noreste | 21,4 – 82,0 | Galindo <i>et al.</i> (2007) |
| | | 5B | San Nicolás | 50 – 100 | Auge (2014) |
| Cuenca de Bahía Blanca | Buenos Aires | 6A | Bahía Blanca | 10 – 4000 | Blanco <i>et al.</i> (2003) |
| | Sierras pampeanas y sus valles | | | | |
| Sierras pampeanas y sus valles | La Rioja | 7A | Área La Rioja | 7 – 380 | Martinez <i>et al.</i> (2006) |
| Piedemonte y llanura tucumano santiagueña | Tucumán | 8A | Burruyacú | 13,8 – 1610 | Nicolli <i>et al.</i> (2009) |
| | | 8B | Río Salí | 11,4 – 1660 | Nicolli <i>et al.</i> (2012) |
| | Sgo. del Estero | 8C | Río Dulce | 2 – 2400 | Bundschuh <i>et al.</i> (2004) |
| Piedemonte y llanura cuyana | San Juan | 10A | El Encón | 10 – 280 | Cáceres <i>et al.</i> (2010) |
| | Mendoza | 10B | Lavalle | 12 – 584 | Pérez Carrera <i>et al.</i> (2008) |
| Cordillera patagónica y sus valles | Neuquén | 12A | Copahue | 0,2 – 1302 | Farnfield <i>et al.</i> (2012) |
| | Patagonia extra andina | | | | |
| Patagonia extra andina | Chubut | 13A | F. Ameghino | 20 – 100 | Sandali y Diez (2004) |

Adaptado de Bundschuh *et al.* (2012). Las identificaciones (Id) de los sitios corresponden a las de la figura 1-3. Las referencias son preferentemente estudios hidrogeoquímicos detallados.

contacto con el volcán Copahue, reciben los minerales y los gases que este emana de su chimenea, entre ellos cloruro de hidrógeno (HCl) y sulfuro de hidrógeno (H₂S), que las calienta y las acidifica, para producir dos reacciones químicas que contribuyen a la acidez: la precipitación de los sulfuros metálicos y la redisolución ulterior de estos por oxidación a SO₄²⁻. Estas aguas, similares a las del ambiente de la minería de los sulfuros, se caracterizan por su pH bajo, sus contenidos altos de Fe y de SO₄²⁻ y la presencia de metales traza, como el aluminio (Al), el cadmio (Cd), el cobalto (Co), el cobre (Cu), el níquel (Ni), el Pb y el cinc (Zn), entre otros (Smedley y Kinniburgh, 2002: 559).

Finalmente, las aguas con contenidos de As altos de las demás regiones hidrogeológicas de la República Argentina tienen algo en común: según afirman Nicolli, Bundschuh, García, Falcón y Jiin-Shuh (2010) y Nicolli, Bundschuh *et al.* (2012) se forman a partir de la desorción-disolución del As de los óxidos minerales, en especial los HFO, debida al aumento del pH en ambientes áridos y semi áridos, el mecanismo que hipotetizaron Smedley y Kinniburgh (2002) (\Rightarrow *supra* § 1.1.2.). Estas aguas se caracterizan por su pH mayor de 8 y por sus valores altos de alcalinidad (> 500 mg L⁻¹), salinidad, potencial de reducción (E_h)¹⁰, O₂ disuelto y posiblemente de antimonio (Sb), B, F, molibdeno (Mo), Se, U y vanadio (V) (Smedley y Kinniburgh, 2002: 559). El F introduce en algunas áreas de la llanura chaco pampeana el riesgo de la fluorosis, una enfermedad que produce alteraciones óseas y articulares en los animales vertebrados en general y en los seres humanos en particular. Uno de los resultados colaterales de esta investigación, muy promisorio por cierto, es que el reactor químico de hidroxiapatita biológica (HAb) removi6 F del agua de uno de estos acuíferos, en simultáneo con el As, de modo muy satisfactorio (\Rightarrow *infra* § 4.3.2.2.).

1.1.4. Accesibilidad al agua potable

La WHO (2017: 1) distingue entre las locuciones inglesas *drinking water* y *safe drinking water*, las que traduce oficialmente como *agua de consumo humano* y *agua de consumo humano segura* (OMS, 2018b: 1). Esta institución, sin embargo, tradujo, hace unos años, la locución *drinking water* como *agua potable* o *agua de consumo inocua* (OMS, 2006: 11). Asimismo, la OMS (n.d.) predica del agua potable que “es la utilizada para los fines domésticos y la higiene personal, así como para beber y cocinar”; en cambio, del *agua potable salubre* que “es el agua cuyas características microbianas, químicas y físicas cumplen con las pautas de la OMS o con los patrones nacionales sobre la calidad del agua potable”. Esta diversidad de lemas, bastante inespecí-

¹⁰ El potencial de reducción, o también potencial redox, en sistemas acuosos naturales, se lo simboliza con E_h , para enfatizar que está medido en una solución acuosa diluida y con la convención $E_h(H^+/H_2) = 0$ V (Blesa, dos Santos Afonso y Apella, 2012: 120).

fica por cierto, redundó en numerosos documentos que citan a la OMS y traducen indistintamente *drinking water* con cualquiera de las locuciones españolas presentadas. Muy certero, en la República Argentina, el CAA (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2) no admite ambigüedad, pues entiende que únicamente el agua potable salubre es agua potable. Este subapartado conserva, en el parafraseo y en la cita, el glosario que eligieron los autores, generalmente, el que estableció la OMS, al cual adhirió Naciones Unidas, incluidas las traducciones oficiales al español que publicó la OMS o las que realizaron los propios autores. El texto, no obstante, al momento de presentar y discutir los resultados de la investigación, discierne únicamente entre *agua de consumo humano* y *agua potable*, dos locuciones sustantivas que refieren a elementos bien diferentes: el agua de consumo humano es la que usa la gente para beber y preparar sus alimentos, que solo alcanzará la categoría de agua potable si cumple con la especificación que impone el CAA.

Un sistema de abastecimiento de agua potable está compuesto esencialmente por la cuenca¹¹ y, dentro de esta, por la fuente de agua, subterránea, superficial o pluvial. Se complementa del tratamiento (en algunos casos), de la red de distribución y, por último, de las instalaciones del usuario. Hay que distinguir, además, entre una red de distribución de agua por tubería, cuyos niveles de servicio revisten los menores riesgos para la salud pública (\Rightarrow *infra* § 1.4.1.1.), y los sistemas de abastecimiento comunitarios y domésticos sin distribución por tuberías. Estos, toda vez que su tipo de construcción proteja apropiadamente el agua de la contaminación exterior, en particular de la materia fecal, elevan la fuente de agua al estatus de *fuentes mejoradas de agua de consumo humano*¹² (WHO, 2017: 85), *fuentes mejoradas de agua para consumo* (OMS y UNICEF, 2017: 50) o *fuentes mejoradas de agua potable* (OMS y UNICEF, 2015: 50). De esta manera, además del servicio de agua por tubería conectada a una vivienda, parcela o patio, la WHO (2017: 85) considera fuentes mejoradas de agua de consumo humano al grifo o fuente

¹¹ Según el *Glosario Hidrológico Internacional* de la OMM y la UNESCO (2012) —la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO, por sus siglas en inglés: *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*)—, la cuenca (sinónimo de cuenca de captación, cuenca de drenaje, cuenca fluvial, cuenca hidrográfica y cuenca receptora. En inglés, *basin, drainage basin, catchment, river basin* y, de uso en Estados Unidos de América, *watershed*) es el “área que tiene una salida única para su escorrentía superficial”. Y se distingue de la cuenca hidrogeológica (en inglés, *groundwater basin*): “unidad fisiográfica que contiene un acuífero de gran extensión o varios acuíferos conectados o interrelacionados cuyas aguas fluyen hacia una misma zona de descarga”; y del sistema acuífero (sinónimo de sistema de aguas subterráneas y sistema hidrogeológico. En inglés, *aquifer system, groundwater system e hydrogeological system*): “acuíferos formados por materiales porosos de diversas permeabilidades que pueden constituir una fuente de recursos hídricos de ámbito regional”.

¹² Una fuente mejorada de agua de consumo humano, de agua potable, o, también, de abastecimiento de agua potable, como la denomina Naciones Unidas (2006), de ningún modo supone que esa agua sea, además, salubre. Solo parte del supuesto, como bien señala Naciones Unidas (2006: 61), “...de que es más **probable** (el resaltado me pertenece) que estas fuentes permitan disponer de agua apta para el consumo”.

pública, el pozo¹³ entubado o perforado, el pozo excavado cubierto, el manantial cubierto y la captación de agua de lluvia. En contraste, considera fuentes no mejoradas de agua de consumo humano a los pozos sin protección, el manantial sin protección, el carrito con un tanque o bidón pequeño suministrado por vendedores ambulantes, el camión cisterna, el agua embotellada¹⁴ y el agua superficial —río, presa, lago, laguna, arroyo, canal, canal de riego—.

La accesibilidad al agua potable (también, a los servicios básicos de saneamiento y a la higiene) tiene consecuencias importantes sobre la salud y la enfermedad. En conjunto con las vacunas, interviene favorablemente en la salud humana para evitar el contagio y la transmisión de las enfermedades. Por este motivo, la Asamblea General de las Naciones Unidas (2000) adoptó la resolución 55/2, relativa a la declaración del milenio, de la cual dimanaron los ocho objetivos de desarrollo del milenio (ODM), y Naciones Unidas (2008) estableció el marco oficial actual¹⁵ de los ODM. De uno de estos, el séptimo, “garantizar la sostenibilidad del medio ambiente”, se desprendió la meta 7c, “reducir a la mitad, para 2015, la proporción de personas sin acceso sostenible al agua potable y a servicios básicos de saneamiento”, que se midió a partir de dos indicadores: la proporción de la población con acceso a fuentes mejoradas de abastecimiento de agua potable (indicador 7.8) y la proporción de la población con acceso a servicios de saneamiento mejorados (indicador 7.9). En el caso de ambos indicadores, aclara Naciones Unidas (2006: 61-62), dos organismos individuales¹⁶, la OMS y el UNICEF, contribuyeron con los datos, que recopilaron principalmente de encuestas de hogares (encuestas

¹³ Según el *Glosario Hidrológico Internacional* de la OMM y la UNESCO (2012), el *pozo* (en inglés, *well*) es el “agujero o (la) perforación que se excava o perfora en la tierra para extraer agua”. Entre los primeros, el *pozo excavado* (en inglés, *dug well*) es el “pozo somero generalmente de gran tamaño excavado con herramientas manuales” y el *pozo barrenado* (en inglés, *bored well*) es el “pozo excavado por medio de una barrena manual o mecánica, que es la que extrae la mayor parte del material”. Entre las perforaciones, el *pozo perforado* (en inglés, *drilled well*) es el “pozo construido mediante percusión, rotación o rotoperforación” y el *sondeo* (en inglés, *borehole*) es la “perforación profunda de diámetro pequeño”. Ambos tipos de perforación, generalmente, constan de la entubación de un pozo (en inglés, *well casing*), es decir, el “tubo de materia sólida utilizado para sostener las paredes de un pozo perforado en una zona de materiales no consolidados o de roca inestable”. Sin embargo, el *pozo no entubado* (en inglés, *uncased well* u *open hole*) es el “pozo construido en una formación geológica consolidada que no requiere entubación”.

¹⁴ El agua embotellada solo se considera “mejorada” para beber cuando en el hogar se utiliza una fuente mejorada para cocinar y para la higiene personal (WHO, 2017: 85).

¹⁵ El marco oficial actual de los ODM, vigente desde el 15 de enero de 2008, sustituyó a la versión previa publicada en 2003.

¹⁶ Los organismos individuales que contribuyeron con los datos y el análisis de cada uno de los indicadores presentados en los ocho objetivos del milenio son: el Banco Mundial, la ONU Mujeres, la Organización Internacional del Trabajo (OIT), la FAO, el UNICEF, el Alto Comisionado de las Naciones Unidas para los Refugiados (ACNUR), la UNESCO, la Unión Interparlamentaria, la División de Población de las Naciones Unidas, el Fondo de Población de las Naciones Unidas, la OMS, el Programa Conjunto de las Naciones Unidas sobre el VIH/sida (ONUSIDA), el Centro de Análisis de la Información sobre el Dióxido de Carbono (CDIAC, por sus siglas en inglés: *Carbon Dioxide Information Analysis Center*), el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN), el Centro Mundial de Vigilancia de la Conservación del PNUMA, el Programa de las Naciones Unidas para los Asentamientos Humanos (ONU-Habitat), la Cámara Internacional de Comercio (CIC), la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo (UNCTAD, por sus siglas en inglés: *United Nations Conference on Trade and Development*), la Organización Mundial del Comercio (OMC), la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) y la Unión Internacional de Telecomunicaciones (UIT) (Naciones Unidas, 2015a: 72).

demográficas y de salud y a base de indicadores múltiples; y los estudios sobre la medición de niveles de vida) trienales, cuatrienales o quinquenales, y compilaron anualmente para preparar estimaciones regionales y mundiales¹⁷. La tabla 1-3 muestra las estimaciones sobre el uso de fuentes de agua potable en la República Argentina y en sus países limítrofes.

Tabla 1-3. Uso de fuentes de agua potable en la República Argentina y en sus países limítrofes.

| País, zona o territorio | Uso de fuentes de agua potable (porcentaje de la población) | | | | | | Referencia ^a |
|----------------------------|--|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|
| | Total | | Zonas urbanas | | Zonas rurales | | |
| | Total mejoradas | Agua corriente en hogares y locales | Total mejoradas | Agua corriente en hogares y locales | Total mejoradas | Agua corriente en hogares y locales | |
| Mundo | 91 | 58 | 96 | 79 | 84 | 33 | p. 77 |
| Regiones desarrolladas | 99 | 96 | 100 | 98 | 98 | 89 | p. 77 |
| América Latina y el Caribe | 95 | 89 | 97 | 94 | 84 | 68 | p. 77 |
| Argentina | 99 | 98 | 99 | 98 | 100 | 100 | p. 57 |
| Bolivia | 90 | 84 | 97 | 96 | 76 | 59 | p. 59 |
| Brasil | 98 | 94 | 100 | 98 | 87 | 70 | p. 59 |
| Chile | 99 | 99 | 100 | 100 | 93 | 93 | p. 59 |
| Paraguay | 98 | 83 | 100 | 93 | 95 | 68 | p. 71 |
| Uruguay | 100 | 99 | 100 | 100 | 94 | 86 | p. 75 |

^a Los datos estimados, actualizados al 27 de julio de 2015, se extrajeron de OMS y UNICEF (2015), y el número de página, en cada caso, corresponde a la ubicación del dato en esta fuente. También pueden consultarse en la página web de la División de Estadística de las Naciones Unidas para los ODM (<http://mdgs.un.org>). La columna *Total mejoradas* incluye todas las fuentes mejoradas de agua potable: la conexión de agua corriente en la vivienda, parcela o patio del usuario (*Agua corriente en hogares y locales*), la canilla pública, el pozo entubado o pozo de sondeo, el pozo excavado protegido, el manantial protegido y la captación de agua de lluvia.

Según la OMS y el UNICEF (2015), de la población argentina, el 99% accede a fuentes mejoradas de agua potable mientras que el 98% disfruta de agua corriente en hogares y locales. Para ambos tipos de accesibilidad, la cobertura es mayor que los promedios mundial (91% y 58%), regional (95% y 89%) y de las regiones desarrolladas (99% y 96%). Asimismo, es mayor que en Brasil (98% y 94%), Paraguay (98% y 83%) y Bolivia (90% y 84%); sin embargo, es menor que en Uruguay (100% y 99%) y Chile (99% y 99%). Estos dos indicadores revelan disparidades cuando se desagregan las poblaciones urbanas de las rurales, porque estas poseen un grado menor de cobertura que las urbanas; no obstante, la República

¹⁷ Para medir los indicadores 7.8 y 7.9, la OMS y el UNICEF (2015: 50-53) constituyeron el Programa Conjunto OMS/UNICEF de Monitoreo del Abastecimiento de Agua y del Saneamiento (PCM) y describieron acabadamente el método PCM, que incluye las definiciones, las fuentes de los datos y los métodos de estimación y de evaluación de la meta 7c.

Argentina constituye una excepción. En este país, las proporciones de las poblaciones urbanas (u) y rurales (r) que acceden, respectivamente, a fuentes mejoradas de agua potable y a agua corriente en hogares y locales son: [u: (99% y 98%) y r: (100% y 100%)]. Para ambos tipos de población y de servicio, la cobertura argentina supera los promedios mundial [u: (96% y 79%) y r: (84% y 33%)] y regional [u: (97% y 94%) y r: (84% y 68%)] y, también, es mayor que en Paraguay [u: (100% y 93%) y r: (95% y 68%)] y Bolivia [u: (97% y 96%) y r: (76% y 59%)]. Además, solo en cuanto a la población rural, la cobertura supera el promedio de las regiones desarrolladas (98% y 89%) y es mayor que en Chile (93% y 93%), Uruguay (94% y 86%) y Brasil (87% y 70%). En cuanto a la población urbana, sin embargo, es menor que en las regiones desarrolladas (100% y 98%), Chile (100% y 100%), Uruguay (100% y 100%) y Brasil (100% y 98%).

La accesibilidad al agua potable y al saneamiento después de 2015 continúa siendo un tema de relevancia mundial. En este sentido, la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptó la resolución 70/1, relativa a la agenda 2030 para el desarrollo sostenible (Naciones Unidas, 2015b), que comprende diecisiete objetivos del desarrollo sostenible (ODS), también conocidos como objetivos mundiales, y 169 metas, que pretenden retomar los ODM y conseguir lo que estos no lograron. De uno de los ODS, el sexto, “garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos”, se desprende la meta 6.1, “de aquí a 2030, lograr el acceso universal y equitativo al agua potable a un precio asequible para todos”, que se medirá a partir del indicador 6.1.1, “la proporción de la población que utiliza servicios de agua potable gestionados de manera segura”. El Grupo Interinstitucional y de Expertos sobre los Indicadores de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (IAEG-SDGs, por sus siglas en inglés: *Inter-Agency and Expert Group on SDG Indicators*) categorizó este indicador de nivel 1¹⁸, y propuso a la OMS y el UNICEF como posibles agencias de custodia, y a la ONU medio ambiente y la ONU hábitat como agencias asociadas (IAEG-SDGs, 2018: 13). La República Argentina asumió para este indicador, en el año de referencia 2010, el valor de 82,60% (PNUD, 2016)¹⁹. El valor se elaboró con base en datos del Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC), Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010, procesado con Redatam+Sp²⁰.

¹⁸ Un indicador de nivel 1 es conceptualmente claro, posee una metodología establecida internacionalmente y estándares disponibles y los países producen regularmente los datos en al menos el 50% de los países y de la población en cada región donde el indicador es relevante (IAEG-SDGs, 2018: 3).

¹⁹ El Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) ayuda a implementar los ODS en los 170 países y territorios donde trabaja. Asimismo, el Consejo Nacional de Coordinación de Políticas Sociales es el organismo responsable de coordinar la implementación, adaptación y seguimiento de la Agenda 2030 en la República Argentina.

²⁰ Redatam es una solución tecnológica desarrollada por el Centro Latinoamericano y Caribeño de Demografía (CELADE), División de Población de la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), de las Naciones Unidas, con el propósito de aportar un conjunto de herramientas a los países de la región, para la caracterización y el análisis local, provincial y

La OMS y el UNICEF (2015: 50) afirmaron que utilizan definiciones y fuentes de datos que difieren, a menudo, de las de los gobiernos nacionales, motivo por el cual las estimaciones que realizan pueden discrepar de las estimaciones nacionales. Efectivamente, es lo que ocurre si se comparan los datos que suministran estos organismos con los que publican la Subsecretaría de Recursos Hídricos (SSRH) y el Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento (ENOHSA). No obstante, también discrepan entre sí los datos que publican estas dependencias. La SSRH (2017: 22-23) estimó la población de la República Argentina para el año 2015 en 43 millones de personas (M), de las cuales el 7,7% (3,3 M) reside en áreas rurales; por lo tanto, el 92,3% (39,7 M) lo hace en áreas urbanas. Entre los habitantes rurales, a su vez, el 42% (1,4 M) corresponde a población rural agrupada; por ende, el 58% (1,9 M) es población dispersa en campo abierto. La SSRH (2017: 22) aseveró que accede a agua por red pública, el 84,4% (36,3 M) de la población, el 87,1% (34,6 M) de la población urbana, el 79% (1,1 M) de la población rural agrupada y el 32% (0,6 M) de la población rural dispersa. En cambio, el ENOHSA, citado por la SSRH (2017b: 24-26), basándose en datos de los censos 1991, 2001 y 2010, para el año 2015, proyectó una cobertura de agua por red pública de 90,2% (38,8 M) de la población, 93,2% (37,0 M) de la población urbana y 54,7% de la población rural (1,8 M).

Mientras para la OMS y el UNICEF, en el año 2015, 0,9 M de personas, todas residentes en áreas urbanas, no tenían agua corriente en hogares y locales; los datos gubernamentales señalan que entre 4,2 M (2,7 M urbanos y 1,5 M rurales) y 6,7 M (5,1 M urbanos y 1,6 M rurales: 1,3 M dispersos y 0,3 M agrupados) de habitantes no accedían a la cobertura de agua por red pública. Es decir, la estimación de las Naciones Unidas y la nacional difieren entre cinco y siete veces; en tanto, los datos de la estimación nacional difieren entre sí un 62,7%. En virtud de que las definiciones de las locuciones “agua corriente en hogares y locales” y “agua por red pública” significan lo mismo, pareciera lógico atribuir estas diferencias al uso, en cada caso, de fuentes de datos diferentes. Las estimaciones nacionales acerca del ámbito rural, en cambio, son prácticamente iguales; y una de ellas precisa que el 81,2% de los habitantes rurales que no acceden a la cobertura de agua por red pública son habitantes rurales dispersos en campo abierto.

1.1.5. Opciones al tratamiento de la fuente principal de agua

La población asume inconscientemente que un servicio de agua potable gestionado de manera segura la provee de agua potable salubre, pues vincula de modo lógico los adjetivos *segura* y *potable*, que entiende, además, como sinónimo de *salubre*. El *Diccionario de la lengua española*

regional de los micro-datos censales, a partir del procesamiento de los datos en línea, con la posibilidad de obtener tablas, gráficos y/o mapas” (INDEC, 2015).

de la Real Academia Española (2018) define, respectivamente, a estos lemas como “libre y exenta de riesgo”, “que se puede beber” y “buena para la salud”. Sentido común puro; definitivamente, como debiera ser. Sin embargo, el sentido común confronta con la realidad, como esclarece el intendente municipal de Campana —en el noreste de la Provincia de Buenos Aires—, Sebastián Abella, cuando afirma que “hoy el agua de Campana es de muy mala calidad y sabemos que está alta en nitrato y en muchos metales pesados que no es aconsejable tomar (sic)” (La Auténtica Defensa, 2016). Por lo tanto, en interés de lograr el acceso universal al agua potable en 2030, resulta imprescindible dirimir las sutilezas y entender que agua potable debe significar exclusivamente agua potable salubre, como especifica el CAA. En este sentido, si la fuente primaria de agua de consumo humano de una población está contaminada con microorganismos o enriquecida con agentes químicos, urge explorar opciones al tratamiento, toda vez que las condiciones geográficas, económicas o meteorológicas lo permitan.

En el caso de una fuente principal de agua de consumo humano enriquecida con As, la acción más elemental es reemplazarla por otra, cuya concentración de As satisfaga la ley, y sea capaz de asegurar el volumen de la demanda de agua de la población expuesta. En las provincias argentinas de Buenos Aires, Chaco, Córdoba, Formosa, La Pampa, San Luis, Santa Fe y Santiago del Estero se diseñaron treinta acueductos para captar agua superficial, potabilizarla y distribuirla a las localidades (\Rightarrow *infra* APÉNDICE B) que históricamente se abastecían con agua subterránea de los acuíferos enriquecidos con As de la llanura chaco pampeana árida y de la cuenca de Bahía Blanca. La tabla 1-4 muestra algunas características de los acueductos, para ilustrar la envergadura de estas obras. Los acueductos del este de la Provincia de Córdoba son los más antiguos en servicio. Captan agua subterránea, en Villa María, y agua superficial, en Bell Ville, de la cuenca del Río Tercero desde 1948. En los últimos veinte años, las provincias de Chaco, La Pampa, San Luis y Santa Fe planificaron, proyectaron y ejecutaron sistemas de acueductos para garantizar el acceso al agua potable a casi toda la extensión de sus territorios. La Provincia de Santa Fe, incluso, estableció una política de estado que aún mantiene. En 2006, sancionó y promulgó el programa para la construcción, operación y mantenimiento de los grandes acueductos provinciales: un sistema de doce acueductos que transportan el agua desde su franja oriental, con tomas en el río Paraná, o en sus brazos, hacia su franja occidental, desprovista de fuentes de agua superficial y con aguas subterráneas enriquecidas con cloruro (Cl^-), SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe, Mn, F o As (Poder Ejecutivo de la Provincia de Santa Fe, 2006; Poder Legislativo de la Provincia de Santa Fe, 2006).

Algunas poblaciones expuestas no son beneficiarias aún de obras grandes como los acueductos. Sus fuentes alternativas de agua de consumo humano son exiguas para asegurar el

Tabla 1-4. Acueductos con tomas en ríos que reemplazan las fuentes primarias de agua de consumo humano de numerosas localidades de la llanura chaco pampeana árida y de la cuenca de Bahía Blanca.

| Provincia | Acueducto | Río | Longitud (Km) | Inversión (x 10 ⁶ ARS) | Fase | Beneficiarios (x 10 ³) |
|---------------------|-----------------------------|------------|---------------|-----------------------------------|-------|------------------------------------|
| Buenos Aires | Pedro Luro–Bahía Blanca | Colorado | 120 | 1200 | Pr | 450 |
| | Región Noroeste | Paraná | 1210 | s. d. | Pr | 940 |
| Chaco | Presidencia Roca | Bermejo | 152 | 492 | Ej | 35 |
| | Puerto Lavalle-El Espinillo | Bermejo | 162 | 825 | Ej | 64 |
| | Río Bermejo–San Martín | Bermejo | 24 | 73 | E/S13 | 40 |
| | La Leonesa–Vedia | Paraguay | 25 | 80 | E/S13 | 21 |
| | Segundo del interior | Paraná | 512 | 2600 | Ej | 380 |
| | Del Impenetrable | Teuco | 84 | 664 | Ej | 15 |
| Córdoba | Morteros-Laboulaye | Tercero | 772 | s. d. | E/S48 | 290 |
| | Bell Ville | Tercero | 697 | s. d. | E/S | 180 |
| | Pichanas-El Chacho | Pichanas | 85 | s. d. | Ej | 12 |
| Formosa | Del desarrollo Formoseño | Paraguay | 460 | 30800 | Pr | 120 |
| La Pampa | Del río Colorado | Colorado | 530 | s. d. | E/S05 | 600 |
| | Casa de Piedra-Puelches | Colorado | 117 | s. d. | E/S04 | s. d. |
| San Luis | Del este | Quinto | 878 | s. d. | Pr | 130 |
| | Del Oeste | Quinto | 638 | s. d. | Pr | s. d. |
| Santa Fe | De la costa | Colastiné | 150 | 240 | Pr | |
| | Centro Oeste Santafesino | Coronda | 240 | 180 | E/S10 | 70 |
| | Desvío Arijón | Coronda | 157 | 900 | Ej | 330 |
| | Río Coronda | Coronda | 374 | 280 | Pr | 98,5 |
| | De la ribera | Paraná | 40 | 820 | Pr | 420 |
| | Del gran Rosario | Paraná | 37 | 400 | Ej | 1400 |
| | Del Norte santafesino | Paraná | 362 | 240 | Ej | 122 |
| | Del Sur | Paraná | 1000 | 960 | Pr | 400 |
| | Reconquista | Paraná | 350 | 600 | Ej | 150 |
| | Helvecia | San Javier | 180 | 180 | Pr | s. d. |
| | San Javier | San Javier | 340 | 240 | Pr | s. d. |
| | Noroeste | Dulce | 570 | 600 | Pr | 79 |
| Santiago del Estero | Del oeste | Dulce | 130 | 362 | E/S15 | 15 |
| | Quimilí-Bandera | Salado | 153 | 366 | Ej | 23 |

E/SAA: En servicio desde AA. Ej.: Ejecución. Pr.: Proyecto. s. d.: Sin datos. Fuentes: Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires (n.d.-a, n.d.-b); Servicio de Agua y Mantenimiento Empresa del Estado Provincial (n.d.); Gobierno de la Provincia de Córdoba (2018), Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba (n.d.), Cooperativa de Trabajo Acueductos Centro (n.d.), Cooperativa Sudeste (n.d.); Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento de la Provincia de Formosa (n.d.); Administración Provincial del Agua del Gobierno de La Pampa (n.d.), Aguas del Colorado SAPEM (n.d.-a, n.d.-b); San Luis Agua (2012: 57-63); Gobierno de la Provincia de Santa Fe (n.d.-a, n.d.-b) y Secretaría del Agua de la Provincia de Santiago del Estero (2012: 2-3).

volumen de la demanda de agua. Por consiguiente, no pueden prescindir de la fuente primaria de agua; tan solo, pueden modificar su régimen de producción continuo por uno menos intensivo: a partir de mezclar el agua de ambas fuentes, de modo que el efecto de la dilución asegure que la ley se cumpla en todos los puntos de entrada al sistema de distribución. Otra opción consiste en restringir la fuente de agua primaria para el aseo y recoger, preservar y almacenar agua de lluvia para beber y cocinar. La cosecha de agua de lluvia, tal como se denomina esta práctica, en algunos casos, directamente, constituye la fuente primaria. Magliano *et al.* (2015), mediante el análisis de imágenes satelitales y fotografías tomadas en el campo, identificaron, en el noroeste de San Luis, un tipo de embalse con forma de herradura, cavado en la tierra, en el cual converge la escorrentía recogida por dos tipos de área de captación: la senda que abre el ganado, en su trayecto desde la dehesa hasta el abrevadero, situada pendiente arriba del embalse; y el camino rural, a cuyos flancos, el terreno, ligeramente más deprimido, recoge la escorrentía; o sobre el cual se construyen diques pequeños, los tajamares, que la desvían de modo más eficiente.

El agua de lluvia puede cosecharse y almacenarse de un modo más limpio. En efecto, ciertas viviendas particulares cosechan agua de lluvia durante la estación húmeda con sus techos originales o, de ser necesario, con áreas de captación *ad hoc*, y la conservan para usarla durante el resto del año en tanques de almacenamiento soterrados, las cisternas o aljibes. Este sistema, con cisternas de placas de hormigón de entre cinco mil y veinte mil L de capacidad, es el que el Ministerio de Desarrollo Social de la Nación y el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), mediante el programa ProHuerta, construyeron en parajes rurales de la llanura chaco pampeana árida, entre ellos, Pampa del Zorro, Las Lomitas y Sumamao, en la provincias de Chaco, Formosa y Santiago del Estero, respectivamente (INTA, 2016, 2018a, 2018b). El programa publicó un manual de capacitación en el que asegura que el agua, una vez captada, se filtra, se almacena y, previo a consumirla, se mitiga el riesgo microbiológico, después de hervirla, de dosificarle lavandina o de embotellarla y solear las botellas²¹, transformando, de este modo, un agua para consumo animal y riego en agua apta para el consumo humano (INTA, 2014: 53). Sin embargo, Alonso *et al.* (2016) alertaron sobre la presencia de los plaguicidas Carbofuran y Glifosato, en la fracción soluble del material particulado sedimentable a treinta días, y Atrazina, en el agua de lluvia, de la Isla Paulino, partido de Berisso, Provincia de Buenos Aires, una zona de producción frutihortícola donde los habitantes habitualmente cosechan agua de lluvia para consumo humano.

²¹ La desinfección solar del agua (SODIS, por el acrónimo de *Solar Water Disinfection*) es un método propuesto por el Eawag, el Instituto Federal Suizo de Ciencias Acuáticas y Tecnología, y recomendado por la Cruz Roja, la OMS y el UNICEF para el tratamiento del agua de consumo humano en países en desarrollo. Las botellas transparentes, preferentemente de polietileno tereftalato (PET), permiten el paso de los rayos UV-A solares, que matan los virus, las bacterias y los parásitos (giardia y cryptosporidium) (SODIS, n.d.).

Una vez agotada la posibilidad de aplicar alguna de las acciones descriptas en los tres párrafos precedentes, solo resta tratar la fuente primaria de agua con agentes físicos, químicos o microbiológicos que le remuevan el As. El tamaño de la comunidad determina la escala del tratamiento; al cual, según el punto donde se aplica, entre la fuente de agua y el usuario, se le atribuyen las siguientes denominaciones:

- En la boca del pozo: se trata el agua de cada pozo como paso previo del mezclado con agua proveniente de otras fuentes;
- Centralizado: mediante la canalización de agua procedente de diversas fuentes hacia una planta central de tratamiento, previo a su ingreso al sistema de distribución.

También, para aquellas áreas donde cada hogar tiene su propio pozo o donde el costo del tratamiento centralizado es prohibitivo;

- En el punto de entrada (PoE, por sus siglas en inglés: *Point of Entry*): se trata toda la cantidad de agua que ingresa al hogar; en virtud de que los contaminantes presentes en aquella, poseen riesgo toxicológico para el ser humano a través de las vías de exposición digestiva y dérmica;
- En el punto de uso (PoU, por sus siglas en inglés: *Point of Use*): se trata solo la porción de agua que ingresa al hogar, destinada a la bebida y a la cocción de los alimentos; en virtud de que los contaminantes presentes en aquella, poseen riesgo toxicológico para el ser humano solo a través de la vía de exposición digestiva.

Por otra parte, el universo de las tecnologías para remover As de aguas naturales se clasifica en dos grandes categorías: convencionales y emergentes. Se ofrecen respuestas sucintas (\Rightarrow *infra* §§ 1.2. y 1.3.) —que pueden ampliarse, luego de consultar la bibliografía presentada— a algunas preguntas que se formulan: ¿qué son?, ¿para qué se utilizan?, ¿quién las aplica y dónde? y ¿cómo remueven As? Además, los ejemplos que se presentan a modo ilustrativo priorizan casos de la República Argentina, en tanto sea posible.

1.2. TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES

Las tecnologías convencionales para remover As del agua son adaptaciones de los procesos generales de potabilización del agua. Las recopilaron y describieron con amplitud los organismos internacionales —el Banco Mundial (The World Bank, 2005), la Organización de las Naciones Unidas (Johnston, Heijnen y Wurzel, 2001: 25-54) y el UNICEF (UNICEF, 2008: 98-132)— y nacionales extranjeros —la *American Water Works Association* (AWWA, 2011) y la agencia estadounidense de protección ambiental, mejor conocida por sus siglas en inglés USEPA, o directamente EPA (USEPA, 2000, 2003)—; y, de modo más sintético, los autores como Bhattacharya,

Jacks, Frisbie, Naidu, y Sarkar (2002: 188-192); Henke (2009); Litter, Sancha, e Ingalinella (2010); Ng, Ujang y Le-Clech (2004) y Ravenscroft *et al.* (2009: 261-317). En tanto, Hering, Katsoyiannis, Theoduloz, Berg y Hug (2017) expusieron el estado de la cuestión sobre las experiencias y las restricciones de las tecnologías convencionales aplicadas en plantas potabilizadoras centralizadas en países de ingresos altos y medio-altos. Remueven el As del agua de modo complementario a su fin principal, a partir de cuatro procesos fisicoquímicos fundamentales: la precipitación, la filtración, la sorción y la separación —a través de membranas—. El vocablo “convencional” significa tradicional, o que pertenece al estado de la cuestión. De ningún modo, debe extenderse su significado e inferir, por ello, que tales tecnologías son también habituales, aún en algunas ciudades de la República Argentina que las necesitan.

La química del As condiciona la eficacia de las tecnologías convencionales. Como las especies cargadas, a diferencia de las neutras, propician la interacción electrostática con las fases sólidas, en la naturaleza, el As(V), totalmente ionizado, se fija sobre estas en grado mayor que el As(III), no ionizado. Por este motivo, el As(III) es más soluble, o lo que es lo mismo, más móvil que el As(V). Del mismo modo que ocurre en la naturaleza, en las tecnologías de precipitación (\Rightarrow *infra* § 1.2.1.) y de sorción (\Rightarrow *infra* § 1.2.2.) se manifiesta esta afinidad del As(V) por las fases sólidas; motivo por el cual, el As(V) se remueve del agua natural con mayor eficacia que el As(III). En consecuencia, si en el agua predomina el As(III), este debe convertirse en As(V), mediante un pretratamiento del agua con agentes oxidantes, como el cloro (Cl_2) o el permanganato de potasio (KMnO_4), que se eligen luego de evaluar su compatibilidad con el tratamiento de agua preexistente, los requisitos de la desinfección y el costo.

1.2.1. Precipitación seguida de filtración

1.2.1.1. Coagulación seguida de filtración alimentada por gravedad

La coagulación es el proceso fisicoquímico que desestabiliza las partículas coloidales o suspendidas, para favorecer que se agreguen en flóculos. Por su parte, la filtración alimentada por gravedad se vale de esta fuerza impulsora para conducir el fluido a través de un lecho vertical de arena, que retiene los flóculos y permite el paso del agua clarificada. En la potabilización del agua la coagulación es química. Se usan los coagulantes, entre los que se destacan las sales de Fe(III), en las formas de cloruro (FeCl_3) y de sulfato [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$], y la sal de Al(III), en la forma de sulfato [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$], conocida con el nombre de alúmina. Estas sales, en contacto con el agua, se hidrolizan y, entre las especies que forman, solo las que poseen carga opuesta a la carga superficial neta de las partículas se adsorben sobre la superficie de estas. De este modo,

disminuyen la carga superficial neta y el espesor de la capa difusa que rodea las partículas, las que, por consiguiente, se atraen y agregan por la acción de las fuerzas de Van der Waals.

Letterman y Yiacoumi (2011) y Crittenden, Rhodes Trusell, Hand, Howe y Tchobanoglous (2012: 541-639) expusieron el estado de la cuestión sobre la tecnología de coagulación. Esta es un componente esencial de los sistemas convencionales de potabilización del agua, en los cuales se combina con los procesos de clarificación, filtración y desinfección, para remover e inactivar, principalmente, contaminantes microbiológicos como los virus, los quistes y los ooquistes de los protozoos patógenos. Además, la coagulación remueve especies disueltas, como la materia orgánica natural (MON)²², los compuestos orgánicos sintéticos (COS)²³ y, entre algunos contaminantes inorgánicos, el As. Se aplica en plantas potabilizadoras centralizadas que se alimentan de fuentes de agua superficial, como las que tiene a su cargo Aguas y Servicios Argentinos (AySA): Libertador General San Martín, General Belgrano y Juan Manuel de Rosas, con tomas de agua en el Río de la Plata, las dos primeras, y en los ríos Luján y Paraná de las Palmas, la última (AySA, n.d.).

La coagulación seguida de la filtración alimentada por gravedad (CF, por sus siglas en inglés: *Coagulation Filtration*) remueve el As del agua (USEPA, 2000: 2.5-2.6) a partir de dos procesos consecutivos de transferencia de masa y de adsorción. Los aniones formados por la hidrólisis del As(V) (H_2AsO_4^- , a pH = 5, como muestra la figura 1-1) se transfieren desde el seno de la disolución hacia la superficie de un precipitado (formado merced a la hidrólisis del coagulante) de HFO o de hidróxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], sobre la cual, a continuación, se adsorben. Los coagulantes basados en Fe forman óxidos e hidróxidos más insolubles que sus pares de Al en el intervalo de pH de las aguas naturales, donde una fracción significativa del Al permanece como un complejo soluble, incapaz de sorber As(V). Por esto, las sales de Fe remueven As(V) del agua de modo más eficaz que las de Al. Sin embargo, un polímero inorgánico de Al, el policloruro de Al (PAC, por sus siglas en inglés), es muy efectivo para remover simultáneamente el As y el F. El proceso ArCIS-UNR[®] (Universidad Nacional de Rosario, 2008) lo utiliza en plantas que potabilizan agua subterránea de Carhué, Lezama, Puan, Oriente y Vivotatá, en la Provincia de Buenos Aires; de Coronel Moldes, en la Provincia de Córdoba; y de Aldao, López, Pueblo Andino, Santa Isabel y Villa Cañas, en la Provincia de Santa Fe (Ingeniería de Aguas Rosario S.A., n.d.-a).

²² La MON está formada por los productos de descomposición de las plantas y los animales, como los ácidos hidrofóbicos pequeños, las proteínas, los aminoácidos y los ácidos fúlvico y húmico.

²³ Los COS principales son los pesticidas, los herbicidas, los detergentes, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, las nitrosaminas, los compuestos fenólicos y los trihalometanos.

1.2.1.2. Coagulación mejorada

La coagulación mejorada (ECF, por sus siglas en inglés: *Enhanced Coagulation Filtration*) incluye algunas modificaciones respecto de la coagulación estándar (\Rightarrow *supra* § 1.3.2.1.), como aumentar la dosis de coagulante, reducir el pH, o realizar ambas acciones de modo simultáneo. Todas ellas persiguen el objetivo de incrementar la eficacia de la coagulación para remover MON; en virtud de que esta y los desinfectantes, como el Cl_2 o la cloramina —producto de la reacción entre el Cl_2 y el amoníaco (NH_3)—, que se añaden al agua antes y durante su transporte hacia el punto de uso, reaccionan químicamente para formar los subproductos indeseados de la desinfección (SPD): los trihalometanos totales (TTHM, por sus siglas en inglés: *Total TriHaloMethanes*) y los ácidos haloacéticos (HAA5, por su acrónimo en inglés: *HaloAcetic Acids*).

Aplicar dichas modificaciones y elegir una sal coagulante de Fe aumenta la eficacia para remover As de un proceso preexistente de coagulación seguida de filtración (USEPA, 2000: 2.9-2.10). Sin embargo, el descenso del pH prescribe la neutralización posterior del agua, para proteger de la corrosión el sistema de distribución. La USEPA (2003: 54) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a g)] del proceso de coagulación mejorada para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación alta;
- b) el agua afluyente requiere tratamientos previos de oxidación, solo para As(III), y probablemente ajuste del pH;
- c) la calidad óptima del agua afluyente es: $5,5 < \text{pH} < 8,5$;
- d) el agua tratada tiene una concentración másica de As (ρ_{As}) 90% o 95% menor que la del agua afluyente, si el coagulante es $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ o FeCl_3 , respectivamente, y probablemente requiera ajuste del pH;
- e) la pérdida de agua cruda es despreciable;
- f) la tecnología genera residuos, como el agua de lavado de los filtros de arena y el lodo; y
- g) el costo del tratamiento centralizado es bajo; sin embargo, desde el punto de vista económico, la instalación de una planta nueva de coagulación seguida de filtración para remover exclusivamente As es inviable.

1.2.1.3. Coagulación asistida por microfiltración

La coagulación, tanto seguida de filtración alimentada por gravedad (\Rightarrow *supra* § 1.3.2.1.) como asistida por microfiltración (CMF, por sus siglas en inglés: *Coagulation Assisted Microfiltration*), utilizan el mismo tratamiento de coagulación. Se distinguen entre sí en cómo los flóculos se separan del agua: esta última lo hace a través de membranas semipermeables (\Rightarrow *infra* §

1.2.3.1.), de diámetro de poro micrométrico, en contraposición con los lechos filtrantes de tipo granular, que utiliza la primera. De este modo, la coagulación asistida por microfiltración posee mayor capacidad para remover flóculos de menor tamaño; motivo por el cual, además, requiere dosis de coagulantes menores que la coagulación seguida de filtración. Estas dos características sumadas a que opone una barrera más efectiva contra los microorganismos, durante las salidas de servicio del proceso de coagulación, constituyen las principales ventajas de esta tecnología por sobre la coagulación seguida de filtración alimentada por gravedad.

La USEPA (2003: 54) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a g)] de la coagulación asistida por microfiltración para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación alta;
- b) el agua afluyente requiere tratamientos previos, de oxidación, solo para As(III), y posiblemente ajuste del pH;
- c) la calidad óptima del agua afluyente es: $5,5 < \text{pH} < 8,5$;
- d) el agua tratada tiene una ρ_{As} 90% menor que la del agua afluyente, y probablemente requiera ajuste de pH;
- e) la pérdida de agua cruda es del 5%;
- f) la tecnología genera residuos, como el agua de lavado y el lodo; y
- g) el costo del tratamiento centralizado es alto.

1.2.1.4. Control de hierro y manganeso

El control de Fe y Mn de origen natural es una tecnología de oxidación química que se aplica en los procesos de tratamiento de agua de consumo humano. Las formas reducidas y solubles de dichos metales, Fe(II) y Mn(II), se presentan como los cationes metálicos libres Fe^{2+} y Mn^{2+} en las aguas subterráneas; o como los complejos con la MON en las aguas superficiales y en las aguas subterráneas coloreadas. Todas estas especies iónicas reaccionan químicamente con un agente oxidante²⁴ para obtener las formas oxidadas e insolubles, Fe(III) o Mn(IV), como precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o de dióxido de manganeso (MnO_2), que luego se remueven del agua por sedimentación y filtración. Un enfoque alternativo para remover Mn(II) es la adsorción de Mn^{2+} sobre un lecho fijo revestido de óxidos insolubles de Mn (MnO_x), para formar un complejo superficial ($\text{MnO}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$), que luego el HClO (formado en el agua afluyente o de retro-lavado) oxida a MnO_x . Se denomina filtración sobre arena verde (GS, por sus siglas en inglés: *Green Sand*), y debe su nombre a la glauconita, o arena verde de Mn, el sorbente de este tipo más reconocido.

²⁴ Los agentes oxidantes más utilizados son el oxígeno (O_2); el Cl_2 , que en contacto con el agua da ácido hipocloroso (HClO); el KMnO_4 , el dióxido de cloro (ClO_2), el ozono (O_3) y el aire.

Singer y Reckhow (2011) y Crittenden *et al.* (2012: 457-539) expusieron el estado de la cuestión sobre las tecnologías de oxidación química que se aplican en los procesos de tratamiento de agua de agua de consumo humano, entre otras, el control de Fe y Mn²⁵. Este permite remover el Fe(II) o el Mn(II), disueltos en el agua afluente. Si se omite esta instancia, el O₂ disuelto o el Cl₂, añadido como desinfectante al agua tratada, oxidan los dos metales, para originar Fe(OH)₃ o MnO₂, de colores rojizo-anaranjado y negro, respectivamente, que se perciben en las manchas que causan en los aparatos sanitarios y en la ropa lavada. La filtración sobre arena verde se aplica en las plantas potabilizadoras centralizadas y de tipo PoE que se alimentan de fuentes de agua subterránea o superficial estancada, como el hipolimnio de los lagos eutrofizados, los depósitos o los embalses. Constituye un ejemplo de aplicación de esta tecnología, la planta de tratamiento centralizado Hyson Road, que potabiliza el agua del acuífero Potomac-Raritan-Magothy para el municipio de Jackson, New Jersey, Estados Unidos de América (Jackson Township Municipal Utilities Authority, n.d.).

La filtración sobre arena verde remueve también Fe y As del agua (USEPA, 2000: 2.6). La remoción del As se produce mediante tres procesos consecutivos. En primer término, el As de las especies químicas desplaza, probablemente, al oxhidrilo (OH⁻) y al H₂O de la superficie del MnO₂. A continuación, el Mn(IV) oxida el As(III) hasta As(V) mientras se reduce a Mn(II). Por último, sucede el intercambio iónico entre el As(V), que se fija al sólido, y el Mn(II), que se libera a la disolución. La USEPA (2003: 54) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a g)] de la filtración sobre arena verde para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación media;
- b) el agua afluente requiere tratamiento previo de oxidación, solo para As(III);
- c) la calidad óptima del agua afluente es: $5,5 < \text{pH} < 8,5$; $\rho_{\text{Fe}} > 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ y relación $\text{Fe/As} > 20/1$;
- d) el agua tratada tiene una ρ_{As} entre 50 y 90% menor que la del agua afluente;
- e) la pérdida de agua cruda es baja (2%);
- f) genera residuos, como el agua de lavado y el lodo; y
- g) el costo del tratamiento centralizado es medio.

²⁵ En la República Argentina, el proceso BioCIS-UNR® (Universidad Nacional de Rosario, 2009), mediante la oxidación biológica con bacterias naturales de los pozos de agua, remueve el Fe y el Mn del agua en plantas que potabilizan agua subterránea de Pueblo Libertador y Corrientes (Penitenciaría y Barrio Pirayui), en la Provincia de Corrientes; de Oro Verde, en la Provincia de Entre Ríos; y de Avellaneda, Florencia, Las Garzas, Las Toscas, Santa Fe, Villa Ana, Villa Constitución y Villa Ocampo, en la Provincia de Santa Fe (Ingeniería de Aguas Rosario S.A., n.d.-b).

1.2.1.5. *Ablandamiento con cal*

El ablandamiento por precipitación química o, más comúnmente, ablandamiento con cal (LS, por sus siglas en inglés: *Lime Softening*) es una tecnología fisicoquímica para remover, principalmente, la dureza del agua. Todos los cationes de los metales divalentes y trivalentes disueltos generan la dureza; sin embargo, en las aguas naturales solo es significativa la que aportan el calcio(2+) (Ca^{2+}) y el magnesio(2+) (Mg^{2+}). La dureza carbónica, denominada así cuando está presente en el agua una cantidad equivalente de alcalinidad carbónica, se reduce a partir de adicionarle al agua óxido de calcio (CaO), de nombre vulgar cal viva. El CaO y el H_2O reaccionan para formar el hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] y fijar, de este modo, el pH entre 9 y 9,5. En consecuencia, el bicarbonato (HCO_3^-) se transforma en carbonato (CO_3^{2-}); este reacciona con el Ca^{2+} y precipita como carbonato de calcio (CaCO_3). En cambio, cuando la dureza no es carbónica se le añade al agua carbonato de sodio (Na_2CO_3), que suplementa los iones CO_3^{2-} para precipitar el CaCO_3 . En ambos casos, un exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hasta un pH igual a 10,5 precipita el Mg^{2+} como hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. El agua “blanda” se re-carbonata con dióxido de carbono (CO_2), para ajustar el pH, y después, se filtra.

Randtke (2011) expuso el estado de la cuestión sobre la tecnología de ablandamiento por precipitación química que se aplica en los procesos de tratamiento de agua de consumo humano. La dureza se remueve del agua exclusivamente por motivos estéticos y económicos. Entre estos, reducir las incrustaciones en las calderas, los calefones, los termotanques, los lavarropas, las cafeteras y otros electrodomésticos que calientan el agua o entran en contacto con el agua caliente, para extenderles sus vidas útiles y reducir los costos de energía; y mejorar la eficacia de los jabones y los detergentes. El ablandamiento con cal se aplica en plantas de tratamiento centralizado de agua de consumo humano, como la de Wellington, Palm Beach, Florida, Estados Unidos de América, que potabiliza agua subterránea para el pueblo homónimo (Beroteran, 2017). Hasta donde llega mi conocimiento, no hay instalaciones de este tipo en la República Argentina; aún en una ciudad como Campana, donde son célebres las incrustaciones que provoca el agua “dura” que la empresa Aguas y Servicios Bonaerenses (ABSA) capta desde una red de pozos extendida en la zona y, luego, distribuye a las viviendas.

El ablandamiento con cal remueve el As del agua (USEPA, 2000: 2.13-2.14) mediante dos procesos consecutivos de transferencia de masa y de adsorción. Los aniones formados por la hidrólisis del As(V) (HAsO_4^{2-} , a pH = 10, como muestra la figura 1-1) se movilizan desde el seno de la disolución hacia las superficies de tres sólidos: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HFO^{26} y, en menor medida,

²⁶ El HFO se forma a partir de la precipitación de Fe(III), presente de modo natural en el agua o agregado a esta como coagulante.

CaCO₃; sobre las cuales, a continuación, se adsorben. La USEPA (2003: 54) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a g)] del ablandamiento con cal para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación alta;
- b) el agua afluyente requiere tratamiento previo de oxidación, solo para As(III);
- c) la calidad óptima del agua afluyente es: $10,5 < \text{pH} < 11$; y $\rho_{\text{Fe}^{3+}} > 5 \text{ mg L}^{-1}$;
- d) el agua tratada tiene una ρ_{As} 90% menor que la del agua afluyente, y requiere ajuste del pH;
- e) la pérdida de agua cruda es despreciable;
- f) genera residuos, como el agua de lavado, y el lodo, en cantidades mayores que la coagulación seguida de filtración alimentada por gravedad; y
- g) a pesar de que el costo del tratamiento centralizado es bajo, la instalación de una planta nueva de ablandamiento con cal para remover As de modo exclusivo es inviable desde el punto de vista económico.

1.2.2. Sorción

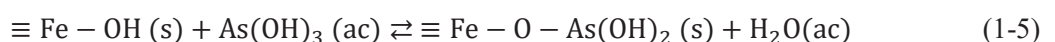
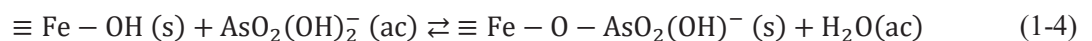
En química de coloides, se entiende por “sorción”²⁷ al proceso por el cual una sustancia, el sorbato, se sorbe a otra sustancia, el sorbente. El fenómeno es de superficie, si el sorbato se *adsorbe* sobre el sorbente, y de volumen, si se *absorbe* dentro del sorbente. El compendio de terminología química de la IUPAC (2014)²⁸ define la *adsorción* como “el incremento de la concentración de una sustancia disuelta en la interfase —también llamada capa interfacial o capa superficial— formada entre una fase fluida y otra condensada, debido a la intervención de fuerzas superficiales”. Especifica que se trata de una *fisiadsorción* —también, fisisorción o adsorción física— “cuando intervienen las fuerzas intermoleculares del tipo de Van der Waals, como las responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores” o de una *quimadsorción* — también, quimisorción o adsorción química— si “resulta de un enlace químico entre el adsorbente y el adsorbato, sobre una monocapa de la superficie”. Y la distingue del *intercambio iónico* (IX, por su acrónimo en inglés: *Ion eXchange*), es decir, “la adsorción de una o varias especies iónicas acompañada por la *desorción* (proceso opuesto a la adsorción) simultánea de una cantidad equivalente de otra u otras especies iónicas diferentes”, y de la *absorción*, “el proceso mediante el cual un material, el adsorbato, es retenido por otro, el adsorbente”.

²⁷ El neologismo “sorción” se creó de acuerdo con lo expresado en el punto 2.2.b del *Diccionario Panhispánico de Dudas* (DPD) de la Real Academia Española (2005). Hecha esta aclaración, todos los neologismos que aparecen en esta tesis no se muestran entrecorillados, como señala la norma, pues se los considera pertenecientes al tesoro de la disciplina química.

²⁸ Traducción personal de los lemas *adsorption*, *physisorption* (*physical adsorption*), *chemisorption* (*chemical adsorption*), *ion exchange*, *desorption* y *absorption*.

La liberación de As en áreas extensas de la mayoría de los acuíferos afectados (\Rightarrow *supra* § 1.1.2.) se explica por la desorción del elemento de los óxidos minerales, en particular los HFO, la que en condiciones reductoras (disolución reductiva, DR), sucede a la reducción y consecuente disolución de estos y, en condiciones oxidantes (desorción alcalina, DA), al aumento del pH por encima de 8,5 (\Rightarrow *supra* 1.1.2.), un valor próximo a 8,0, el pH del punto de carga cero del HFO (\Rightarrow *infra* § APÉNDICE A, figura A-2). En tanto, la coagulación (\Rightarrow *supra* §§§ 1.2.1.1., 1.2.1.2. y 1.2.1.3.), el ablandamiento con cal (\Rightarrow *supra* § 1.2.1.5.), la adsorción sobre alúmina activa (\Rightarrow *infra* § 1.2.2.2.) y las tecnologías emergentes de adsorción (\Rightarrow *infra* § 1.3.2.2.) remueven el As del agua porque el As(V) se hidroliza y forma aniones que se adsorben sobre los sólidos —HFO, Al(OH)_3 , Mg(OH)_2 o CaCO_3 —. En la naturaleza como en las tecnologías, un mismo fundamento rige la adsorción y su reacción química inversa, la desorción: el modelo de complejación superficial. Furrer y Stumm (1986); Wieland, Wehrli y Stumm (1988) y Zinder, Furrer y Stumm (1986) lo establecieron; Blesa, Morando y Regazzoni (1994) lo desarrollaron de modo acabado; en tanto, Dzombak y Morel (1990) y Karamalidis y Dzombak (2010) lo aplicaron a los óxidos metálicos insolubles más abundantes, el HFO y la gibbsita —el politipo más común del Al(OH)_3 —.

Blesa, dos Santos Afonso y Apella (2012) trataron la adsorción de iones sobre sedimentos suspendidos en aguas naturales, y su razonamiento se expone en el APÉNDICE A. Sobre la superficie del HFO, tanto en la naturaleza como en las tecnologías de coagulación y de adsorción, el As se adsorbe como un ligando proveniente de un ácido débil, cargado en condiciones oxidantes — H_2AsO_4^- , de fórmula semidesarrollada $\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$ — y neutro en condiciones reductoras — H_3AsO_3 , de fórmula semidesarrollada As(OH)_3 —. Es por ello siempre deseable para favorecer la adsorción y, de este modo, inmovilizar el As, que el pH sea lo más bajo posible y, además, menor de 8, para que la superficie del óxido mantenga su carga positiva, y persista ávida para “atraer” los aniones. Estas reacciones de adsorción se describen mediante las siguientes ecuaciones químicas que surgen luego de reemplazar la ecuación (A-24):



Sherman y Randall (2003) desarrollaron una investigación explicativa (\Rightarrow *infra* § 1.5.3.), mediante la cual sintetizaron, aislaron y caracterizaron óxidos de Fe cristalinos —goethita, hematita y lepidocrocita $[\text{FeO(OH)}]$ — y amorfos —HFO—, los suspendieron y equilibraron con As(V), aislaron los sólidos, recopilaron sus espectros mediante espectroscopía de absorción de

rayos X, cerca del borde de absorción (XANES, por sus siglas en inglés: *X-ray Absorption Near Edge Structure*) y extendida de estructura fina (EXAFS, por sus siglas en inglés: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), los que luego deconvolucionaron, para determinar la estructura del único complejo superficial que se formó en todos los casos, que concuerda con los resultados experimentales: $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n\text{AsO}_2(\text{OH})_2^{3+}$. Jönsson y Sherman (2008) realizaron experimentos similares con fougérita $\{\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}[\text{CO}_3]3\text{H}_2\text{O}\}$, siderita (FeCO_3) y magnetita [$\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$] equilibradas, por un lado, con As(V), y por el otro, con As(III); y modelaron los espectros EXAFS del complejo que este forma con el Fe con una estructura semejante a la del complejo con el As(V).

Crittenden *et al.* (2012: 1117-1262) expusieron el estado de la cuestión sobre las tecnologías de adsorción que se aplican en los procesos de tratamiento de agua de consumo humano, particularmente, sobre carbón activo en polvo (PAC, por sus siglas en inglés: *Powered Activated Carbon*), para removerle a esta contaminantes que le transmiten gusto y olor, y sobre carbón activo granular (GAC, por sus siglas en inglés: *Granular Activated Carbon*), para removerle contaminantes traza y carbono orgánico disuelto. Se tratan a continuación las tecnologías de sorción más relevantes, el intercambio iónico con resinas sintéticas y la adsorción sobre los óxidos y los hidróxidos metálicos hidratados, en particular la alúmina activa. Por su parte, la USEPA (2003: 95-106) detalló los pasos que requieren el diseño y la operación de una planta de adsorción para removerle el exceso de As al agua de consumo humano. El contacto entre la fase fluida, el agua que contiene al adsorbato, y la fase condensada, el adsorbente, se establece por intermedio de reactores químicos de lecho fijo catalítico (\Rightarrow *infra* § 3.1.4.2.) durante el tiempo de residencia (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.2.) que promueve el equilibrio de las reacciones de adsorción. Estos reactores constan de una o más columnas rellenas con el adsorbente granular, las cuales se alimentan, en sentido descendente o ascendente, con agua a presión que procede de la fuente o de un tratamiento previo. El adsorbente se satura cuando la curva de ruptura (\Rightarrow *infra* §§ 3.1.4.2. y 4.2.1.1.) muestra que la concentración del contaminante en el efluente excede el valor de referencia.

1.2.2.1. Intercambio iónico

El intercambio iónico es una tecnología fisicoquímica para permutar los iones indeseables, disueltos en una fase líquida, por otros más inocuos, que proceden de una fase sólida constituida por una resina. Una resina consta de tres partes: la matriz polimérica entrecruzada de poliestireno y divinilbenceno (PS-DVB, por sus siglas en inglés: *Polystyrene-Divinylbenzene*), que le confiere estabilidad estructural al conjunto; los grupos funcionales, o co-iones, que se unen a la matriz mediante enlaces covalentes; y los contraiones, móviles e intercambiables, que se unen a

esos por atracciones electrostáticas. La naturaleza química de los contraiones clasifica a las resinas en catiónicas (H^+ o Na^+) y aniónicas (OH^- o Cl^-). Por su parte, la naturaleza química de los co-iones las especifica aún más; de este modo, las resinas catiónicas pueden ser fuertemente ácidas —sulfonato ($-SO_3^-$)— o débilmente ácidas —carboxilato ($-COO^-$)—; por el contrario, las resinas aniónicas pueden ser fuertemente básicas —amina cuaternaria [$-N(CH_3)_3^+$]— o débilmente básicas —amina terciaria [$-N(CH_3)_2$]—.

El intercambio iónico se aplica a escala industrial, residencial y municipal. El uso industrial más importante de las resinas de intercambio iónico es la producción de agua pura y ultrapura a partir de la desmineralización del agua natural. También, se destaca el ablandamiento del agua por intercambio catiónico con Na^+ , un proceso ordinario en las fábricas de cerveza y de bebidas sin alcohol, que se utiliza, además, en las instalaciones residenciales, tanto del tipo PoE como del agua que alimenta solo a los calefones y los termotanques. Clifford, Sorg y Ghurye (2011) y Crittenden *et al.* (2012: 1263-1334) expusieron el estado de la cuestión sobre la tecnología de intercambio iónico que se aplica en los procesos de tratamiento de agua de consumo humano. Entre estos, los más relevantes son el ablandamiento de agua —para remover el Ca^{2+} , el Mg^{2+} , el Fe^{2+} , el Mn^{2+} , el bario(2+) (Ba^{2+}), el radio(2+) (Ra^{2+}) y el estroncio(2+) (Sr^{2+})— y la remoción de NO_3^- . La planta de tratamiento del acueducto del Río Colorado, en la Provincia de La Pampa, utiliza intercambio iónico, aguas abajo de la coagulación seguida de filtración, para reducirle al agua el contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} (Aguas del Colorado SAPEM, n.d.-b). En tanto, nueve plantas de tratamiento²⁹ relacionadas con sendos pozos situados en los partidos bonaerenses de Almirante Brown, Escobar, Esteban Echeverría y Lomas de Zamora, lo utilizan para reducirle al agua subterránea el contenido de NO_3^- (AySA, n.d.-a, 2014: 32).

Las resinas de intercambio aniónicas con contraión Cl^- se utilizan para remover el cromato [Cr(VI)], la MON, el NO_3^- , el perclorato (ClO_4^-), el seleniato [Se(VI)] y los aniones complejos del U; también, el As(V) (USEPA, 2000, 2003; L. Wang, Chen y Fields, 2000). La USEPA (2003: 53) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a h)] del intercambio iónico para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación alta;
- b) el agua afluyente requiere tratamientos previos de filtración, de oxidación, solo para As(III), y de ajuste de pH;

²⁹ Las plantas de intercambio iónico relacionadas con los pozos L0042 (Turdera), L0107 (Llavallol) y L0127 (Temperley) —LO: Lomas de Zamora— son del tipo multi-módulos fabricadas por Kinetico® (<https://www.kinetico.com/>); las de los pozos L0067 (Llavallol), AB057 (Adrogué) y EEN019 (Esteban Echeverría Norte)—AB: Almirante Brown y EE: Esteban Echeverría—, en cambio, son de cuatro columnas fabricadas por Aguas y Procesos® (<http://www.aguasyprocesos.com.ar/ayp/>) (AySA, 2014: 32).

- c) la calidad óptima del agua afluyente es: $6,5 < \text{pH} < 9,0$; $\rho_{\text{NO}_3^-}$ (como N) $< 5 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{\text{SO}_4^{2-}} < 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{\text{SDT}}^{30} < 500 \text{ mg L}^{-1}$; turbidez $< 0,3 \text{ UNT}$ (Unidad Nefelométrica de Turbidez, por sus siglas en español);
- d) el agua tratada tiene una ρ_{As} 95% menor que la del agua afluyente, y posiblemente requiera ajuste de pH;
- e) la pérdida de agua cruda es baja (2%);
- f) genera residuos, como el agua de lavado, las disoluciones salina y cáustica y las resinas agotadas;
- g) el costo del tratamiento centralizado es medio; y
- h) es inviable para sistemas PoU, por la posibilidad de producir picos de NO_3^- en el agua tratada.

1.2.2.2. Adsorción sobre alúmina activa

La adsorción sobre alúmina activa (AA, por sus siglas en inglés: *Activated Alumina*) es una tecnología fisicoquímica mediante la cual los sitios de adsorción disponibles en la superficie del sólido remueven los iones de una disolución. La alúmina activa comercial que se utiliza en la potabilización del agua es una mezcla de las fases gamma (γ) y amorfa del óxido de Al(III) (Al_2O_3), preparada mediante la deshidratación de precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a una temperatura comprendida entre 300 y 600 °C. El área superficial relativamente grande (entre 50 y 300 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) y el diámetro de sus partículas (entre 0,3 y 0,6 mm) lo califican como adsorbente y lecho fijo, respectivamente. Por último, el pH del punto de carga cero (pH_0) es igual a 8,2 (Clifford *et al.*, 2011: 12.8), un valor por debajo del cual, la superficie del Al_2O_3 tiene carga neta positiva, en consecuencia, adsorbe más eficazmente los aniones. En la potabilización del agua, el proceso de adsorción sobre alúmina activa más relevante es la remoción de fluoruro (F^-).

Clifford, Sorg y Ghurye (2011) estudiaron la tecnología de adsorción sobre alúmina activa que se aplica en la potabilización del agua. Esta permite remover el F^- , generalmente de origen natural, disuelto en el agua afluyente. El control de F^- en el agua potable se realiza por motivos de salud pública. Si bien se conoce que la ingesta de una cantidad moderada de F^- protege a los niños y a los adultos contra las caries dentales, la sobreexposición de la población a este anión provoca efectos negativos en los huesos y en los dientes. La defluoración a partir de alúmina activa se aplica a escala comunitaria, PoE y PoU. Un ejemplo de aplicación de la tecnología de adsorción sobre alúmina activa lo constituye la planta de tratamiento centralizado que potabiliza

³⁰ ρ_{SDT} : concentración másica de sólidos disueltos totales (SDT).

el agua del acuífero Ogallala, con una concentración másica media de F^- de $5,1 \text{ mg L}^{-1}$, para la ciudad de Andrews, Texas, Estados Unidos de América (City of Andrews, n.d.)

La adsorción sobre alúmina activa remueve el As del agua (USEPA, 2000: 2.14; L. Wang *et al.*, 2000) a partir de dos procesos consecutivos de transferencia de masa y de adsorción. La hidrólisis del As(V) forma aniones ($H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ a $pH = 7$, como muestra la figura 1-1), que se movilizan desde el seno de la disolución hacia la superficie de la alúmina activa, sobre la cual, a continuación, se intercambian con los grupos OH^- y se adsorben. La USEPA (2003: 53) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a g)] del proceso de adsorción sobre alúmina activa para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación baja;
- b) el agua afluyente requiere tratamientos previos de filtración, de oxidación, solo para As(III), y posiblemente de ajuste de pH;
- c) la calidad óptima del agua afluyente es: $6,0 < pH < 8,3$; $\rho_{Cl^-} < 250 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{F^-} < 2 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{SO_4^{2-}} < 360 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{SiO_2} < 30 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{Fe^{3+}} < 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{Mn^{2+}} < 0,05 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{SDT} < 1000 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{COT}^{31} < 4 \text{ mg L}^{-1}$ y turbidez $< 0,3 \text{ UNT}$;
- d) el agua tratada tiene una ρ_{As} 95% menor que la del agua afluyente, y posiblemente requiera ajuste de pH;
- e) la pérdida de agua cruda es baja (2%);
- f) genera residuos, como el agua de lavado y los lechos agotados; y
- g) el costo del tratamiento, tanto centralizado como PoU, es medio.

1.2.3. Procesos de membrana

Una membrana es, según el compendio de terminología química de la IUPAC (2014)³², una estructura de dimensiones laterales mucho mayores que su espesor a través de la cual pueden ocurrir transferencias de masa bajo fuerzas impulsoras diversas. Los procesos de membrana se clasifican en cuatro grupos, según el origen de su fuerza impulsora: *gradiente de temperatura*, como la termo-ósmosis y la destilación; *gradiente de concentración*, como la diálisis, la pervaporación y la ósmosis directa; *gradiente de presión*, como la piezodiálisis, la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI) y *potencial eléctrico*, como la electrodiálisis (ED), la electrodiálisis inversa (EDI) y la electro-ósmosis. Por otra parte, según el tipo de materiales que rechazan, pueden tratarse de procesos de *filtración* o de *desalinización*. Los más aplicados en el tratamiento de agua de consumo humano, la microfiltración y la ultrafil-

³¹ ρ_{COT} : concentración másica de carbono orgánico total (COT).

³² La traducción me pertenece.

tración, entre los primeros, y la nanofiltración, la ósmosis inversa, la electrodiálisis y la electrodiálisis inversa, entre los de desalinización, reciben una consideración especial en los párrafos siguientes.

1.2.3.1. Filtración

La microfiltración y la ultrafiltración son tecnologías físicas para impulsar el agua a través de membranas y retener las partículas de un tamaño mínimo de 0,10 μm y 0,01 μm , respectivamente, mediante la exclusión mecánica por tamaños. Se las considera procesos de membrana de “baja presión”, pues la microfiltración funciona con gradientes, de presión positiva o de vacío, comprendidos entre 5 y 45 psi; mientras que la ultrafiltración lo hace entre 7 y 100 psi. Los materiales de construcción más comunes de sus membranas son el fluoruro de polivinilideno (PVDF), la polietersulfona (PES), la polisulfona y el triacetato de celulosa. El tratamiento de agua de consumo humano más relevante donde intervienen la microfiltración y la ultrafiltración es la remoción de partículas coloidales, bacterias y sólidos suspendidos. Ambas tecnologías acreditan la ventaja de que los agentes patógenos quedan atrapados del lado de la alimentación, pues sus tamaños exceden el de los poros de la membrana. En consecuencia, la microfiltración, como se anticipó en § 1.2.1.3., y la ultrafiltración remueven los agentes patógenos del agua de modo más eficaz y seguro que la filtración convencional.

Duranceau y Taylor (2011) y Crittenden *et al.* (2012: 819-902) expusieron el estado de la cuestión sobre las tecnologías de microfiltración y ultrafiltración que se aplican en los procesos de tratamiento de agua de consumo humano. Ambas se integran a otras tecnologías convencionales, con las cuales sus funciones se complementan. Por ejemplo, aguas abajo de la Coagulación, Floculación y Sedimentación (CFS) de las aguas superficiales con valores altos y variables de turbidez y MON, para remover partículas remanentes; aguas abajo de la coagulación, en reemplazo de la filtración convencional por gravedad de las aguas con una turbidez < 5 UNT, libres de Fe, de Mn, de dureza y de MON; aguas abajo de la oxidación química para el control de Fe y Mn, en reemplazo del lecho de arena verde; entre la CFS y la nanofiltración, la ósmosis inversa o la electrodiálisis inversa de las aguas superficiales con valores altos de MON, turbidez y SDT, para proteger la membrana desalinizadora de los atascos; y, por último, aguas arriba de la ósmosis inversa del agua de mar, también, para proteger la membrana de los atascos.

La microfiltración y la ultrafiltración pueden remover del agua solo la fracción del As que está presente en las partículas de dimensiones mayores que el diámetro de los poros de las membranas (USEPA, 2000: 2.30-2.31). En otras palabras, ninguna de estas tecnologías es capaz de

remover el As disuelto en el agua. Por lo tanto, la viabilidad de una u otra para remover As del agua depende de la distribución de los tamaños de las partículas que contienen el As en la fuente de captación. De este modo, mientras la microfiltración remueve solo el As relacionado con las partículas suspendidas, la ultrafiltración, además, remueve una parte del As que se encuentra en forma coloidal. Por lo tanto, la ultrafiltración podría ser apropiada para las aguas superficiales con cantidades significativas de As en partículas o en coloides. Por otro lado, aplicadas solas, sin el tratamiento previo de coagulación (\Rightarrow *supra* § 1.2.1.1.), ninguna de las dos es viable para remover el As de las aguas subterráneas.

1.2.3.2. Desalinización

La nanofiltración y la ósmosis inversa son tecnologías fisicoquímicas para impulsar el agua a través de membranas y retener los solutos de un tamaño mínimo de 0,001 μm y 0,0001 μm , respectivamente, mediante la exclusión mecánica por tamaños, la difusión y la adsorción. Se las considera procesos de membrana de “alta presión”, puesto que los gradientes de presión en la nanofiltración están comprendidos entre 50 y 150 psi, mientras que la ósmosis inversa exige valores típicos de entre 100 y 350 psi, que superen la presión osmótica del agua afluyente. Los materiales de construcción más comunes de las membranas son la poliaramida, la poliamida y el triacetato de celulosa. En la electrodiálisis y la electrodiálisis inversa, en cambio, el agua fluye paralela a las membranas mientras el potencial eléctrico impulsa solo a los iones a través de estas. En consecuencia, ambas tecnologías no remueven los agentes patógenos ni los COS. Los tratamientos de agua de consumo humano más relevantes son el ablandamiento de agua dulce y la remoción de los precursores de los SPD, con la nanofiltración; la desalinización del agua salobre o de mar y la remoción de los COS, con la ósmosis inversa; y el ablandamiento del agua dulce y la desmineralización del agua salobre, con la electrodiálisis.

Duranceau y Taylor (2011), asimismo, expusieron el estado de la cuestión sobre las tecnologías de desalinización de agua de consumo humano; por otro lado, Crittenden *et al.* (2012: 1335-1414) hicieron lo propio particularmente con la ósmosis inversa. La nanofiltración, la ósmosis inversa, la electrodiálisis y la electrodiálisis inversa deben integrarse a tratamientos previos y posteriores. Los primeros resguardan las membranas de los agentes que las dañan — los ácidos, las bases, el pH, el Cl_2 libre, el O_2 libre y las bacterias— o las bloquean mediante atascos —los óxidos metálicos, los coloides y la NOM— o incrustaciones —el CaCO_3 , el sulfato de calcio (CaSO_4), el fluoruro de calcio (CaF_2), el sulfato de bario (BaSO_4) y el SiO_2 —. Los tratamientos posteriores, como remover sulfuro de hidrógeno (H_2S), recuperar la alcalinidad y, por último, airear, estabilizar y clorar mejoran, respectivamente, tres aspectos de la calidad del

agua tratada: la aceptabilidad, el control de la corrosión y la desinfección. Las plantas de tratamiento centralizado de ósmosis inversa en Virrey del Pino³³, La Matanza, Provincia de Buenos Aires (AySA, n.d., 2014), y de electrodiálisis inversa en Abrera, Bajo Llobregat, Barcelona (ATLL³⁴, 2003) se encuentran entre las instalaciones de su tipo más grandes de América del Sur y del mundo, respectivamente.

La nanofiltración y la ósmosis inversa remueven el As(V) y el As(III) disueltos en el agua, mediante la exclusión por tamaño y la difusión, respectivamente; aunque en ambos casos, de modo más eficaz para la forma oxidada (USEPA, 2000: 2.33-2.37). Tarquini (2010: 70) compiló los resultados positivos que produjo la evaluación del rendimiento de la ósmosis inversa en agua subterránea, con concentraciones máxicas de As comprendidas entre $160 \mu\text{g L}^{-1}$ y $400 \mu\text{g L}^{-1}$, en las localidades argentinas de Jacinto Arauz e Ing. Luigi, en la Provincia de La Pampa, y Sacháyoj, en la Provincia de Santiago del Estero. Por otra parte, la USEPA (2003: 53) determinó los elementos de entrada [a) a c)] y los resultados [d) a g)] del proceso de ósmosis inversa para remover As del agua:

- a) los operadores deben acreditar una calificación media;
- b) el agua afluyente requiere tratamiento previo de filtración, y, probablemente, de oxidación, solo para el As(III);
- c) la calidad óptima del agua afluyente es: libre de partículas;
- d) el agua tratada tiene una ρ_{As} 95% menor que la del agua afluyente;
- e) la pérdida de agua cruda es alta (15% a 75%);
- f) genera residuos, como el agua de rechazo; y
- g) el costo del tratamiento centralizado es alto y el del PoU, medio.

1.2.4. Los árboles de decisión

Los árboles de decisión (USEPA, 2003: 41-52) y su adaptación nacional, el Modelo de Intervención para el Abatimiento de Arsénico en Aguas de Consumo (INTI, 2009), es una metodología para elegir entre las opciones al tratamiento de la fuente de agua de consumo humano y las tecnologías convencionales. La metodología exige, en una etapa preliminar, conocer la calidad química del agua de alimentación y su variación en el tiempo, una característica que determina, en mayor o menor grado, el rendimiento de las tecnologías. Los parámetros principales, como el As total, el As(III), el As(V), el Cl^- , el F^- , el Fe, el Mn, el NO_3^- , el NO_2^- , el PO_4^{3-} , el pH, el SiO_2 ,

³³ AySA inauguró la planta de ósmosis inversa Virrey del Pino en 2010. En tanto, en febrero de 2014, inauguró su segunda planta con esta tecnología, ubicada en el barrio La Celia, Ezeiza, Provincia de Buenos Aires. Hoy día, la empresa extendió la ósmosis inversa en el conurbano bonaerense a las plantas 9 de Abril, en Esteban Echeverría; Santa Catalina, en Lomas de Zamora e Ituzaingó, en el partido homónimo (AySA, n.d., 2014).

³⁴ *Aigües Ter Llobregat* (ATLL), hoy *Ens d' Abastament d' Aigua Ter-Llobregat* (ATL) provee agua potable al área de Barcelona.

los SDT y el COT, deben monitorearse varias veces durante un intervalo de semanas o, mejor aún, de meses. En cambio, los parámetros accesorios, como el Al, el Ca, el Mg, la turbidez y la dureza deben medirse al menos una vez. Concomitantemente, la metodología exige averiguar si están funcionando otros tratamientos, cuál es la legislación de alcance local y cuál es la concentración de As especificada para el agua tratada. Finalmente, la metodología exige evaluar la conveniencia (\Rightarrow *supra* 1.4.2.6.), la cantidad de agua (\Rightarrow *supra* 1.4.1.1.), a partir de los caudales máximo y promedio de la obra de captación, y la solidez ambiental (\Rightarrow *supra* 1.4.1.5.), a partir de las cantidades aceptadas de agua de rechazo (o de retro-lavado) y de residuos sólidos.

La USEPA (2003: 42) desarrolló los árboles de decisión sobre la base de cuatro conjeturas:

- La optimización de los procesos de tratamiento preexistentes es preferible a las nuevas instalaciones, desde el punto de vista económico.
- La construcción de sistemas nuevos convencionales de coagulación-filtración o ablandamiento con cal no es apropiada para el solo propósito de remover el As.
- Los sistemas de abastecimiento de agua potable pequeños (para menos de 10 mil personas) optarían por los lechos de adsorción descartables en vez de llevar a cabo regeneraciones en el lugar.
- Los sistemas de abastecimiento de agua potable pequeños optarían por no generar desechos peligrosos, que deberían tratarse en el lugar o disponerse.

La figura 1-4 muestra el diagrama descriptivo de los árboles de decisión. La metodología concatena una serie de tres árboles: el árbol 1, opciones al tratamiento de la fuente principal de agua; el árbol 2, mejora de una tecnología preexistente; y el árbol 3, selección de una tecnología nueva. A su vez, los árboles 2 y 3 se subdividen en tres árboles cada uno, a saber: el árbol 2, en los árboles 2A, coagulación mejorada seguida de filtración; 2B, ablandamiento con cal mejorado; y 2C, control de Fe y Mn; el árbol 3, por su parte, en los árboles 3A, intercambio iónico; 3B, adsorción; y 3C, procesos de membrana.

Los árboles de decisión sintetizan el modo lógico en que una población debe seleccionar un sistema de abastecimiento de agua potable que supla, complemente o trate su fuente de agua de consumo humano enriquecida con As. En primer término, como ya se anticipó, la población buscará una fuente de agua de consumo humano alternativa a la primaria, bien sea para reemplazarla a esta (un acueducto, por ejemplo) o para modificarle su régimen de producción (mezclarla con la fuente alternativa o restringirla para el aseo y cosechar agua de lluvia para consumo humano). En segundo término, si preexisten tecnologías de coagulación seguida de filtración, ablandamiento con cal o control de Fe y Mn, intentará mejorarlas. Y, recién en tercer término, una vez agotadas las instancias anteriores, seleccionará una tecnología nueva. Si no está

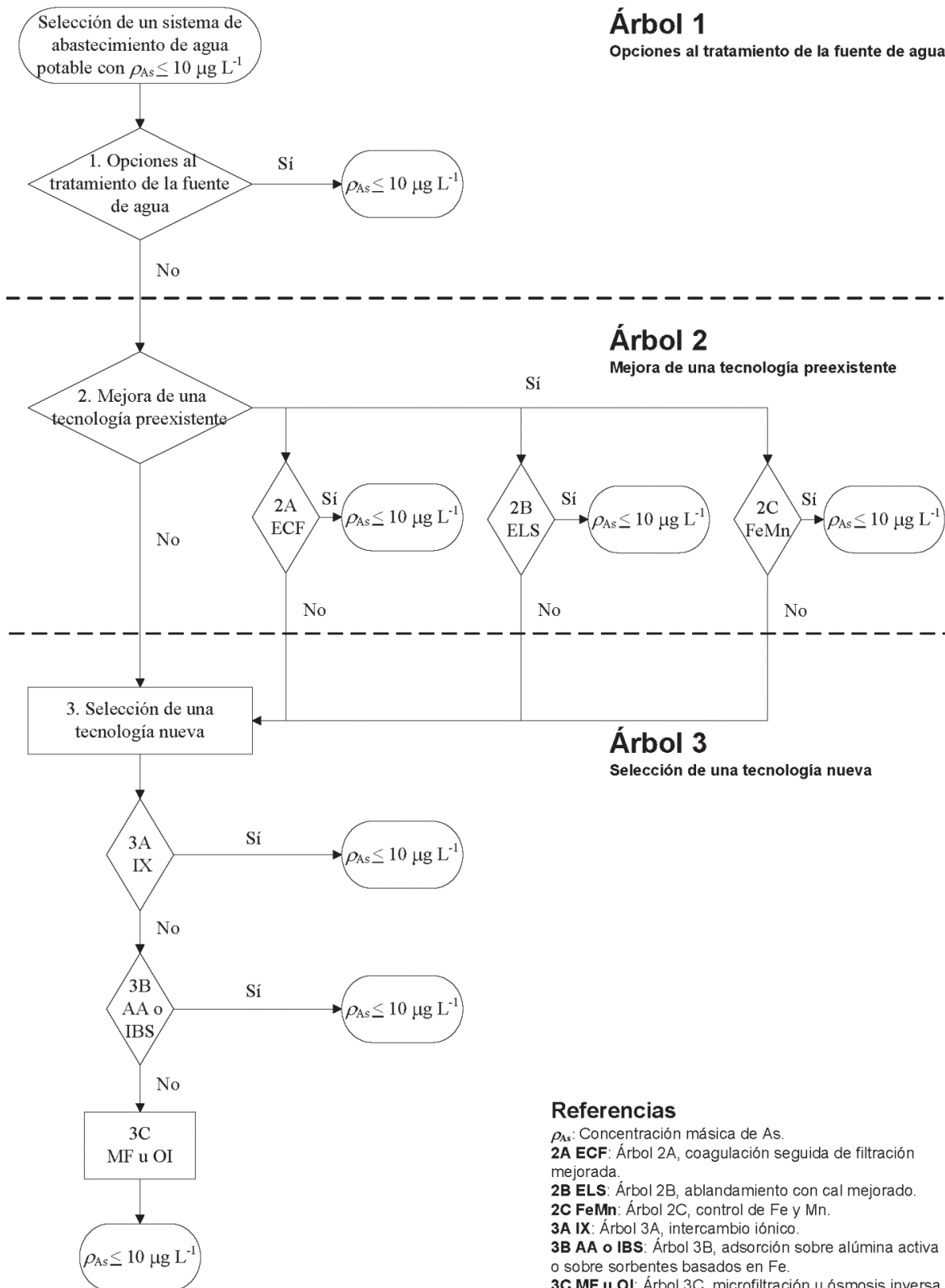


Figura 1-4. Diagrama descriptivo de los árboles de decisión.

dispuesta a regenerar salmueras o disoluciones cáusticas y tratar con residuos peligrosos y pasivos ambientales, desestimaré el intercambio iónico y elegirá la adsorción sobre alúmina activa o

los adsorbentes basados en Fe. Elegirá la primera si el agua de la fuente satisface los siguientes requisitos de calidad: $\rho_{\text{Cl}^-} < 250 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{\text{F}^-} < 2 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{\text{SiO}_2} < 30 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{\text{SO}_4^{2-}} < 360 \text{ mg L}^{-1}$; $\rho_{\text{SDT}} < 1000 \text{ mg L}^{-1}$ y $\rho_{\text{CO}_T} < 4 \text{ mg L}^{-1}$. Elegirá los adsorbentes basados en Fe, en cambio, si no satisface alguno de estos requisitos y, además, la concentración másica de PO_4^{3-} es menor de 1 mg L^{-1} . Finalmente, si tampoco satisface este requisito, podrá optar por la ósmosis inversa si la población es menor de 500 personas. Si no, seleccionará la microfiltración, si las concentraciones másicas de Fe, Mn o H_2S son mayores de 15 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} o 5 mg L^{-1} , respectivamente, o, de lo contrario, el control de Fe y Mn; en ambos casos, si la relación Fe:As es menor de veinte, con adición de coagulantes de Fe.

1.3. TECNOLOGÍAS EMERGENTES

Como se vio hasta el momento, de todas las tecnologías convencionales —coagulación seguida de filtración alimentada por gravedad, coagulación mejorada, coagulación asistida por microfiltración, control de hierro y manganeso, ablandamiento con cal, intercambio iónico, adsorción sobre alúmina activa y ósmosis inversa—, solo la adsorción sobre alúmina activa y la ósmosis inversa, pueden aplicarse a escala PoU en sistemas públicos de agua potable no comunitarios (por ejemplo, escuelas, fábricas o edificios de oficinas) de más de veinticinco (25) personas. Sin embargo, los costos altos, fundamentalmente, las tornan inasequibles para los habitantes rurales dispersos a campo abierto (\Rightarrow *infra* § 1.4.2.1.), quienes, además, dependen en grado extremo de los materiales exógenos y, a menudo, no disponen de agua corriente, ni siquiera de suministro eléctrico. Por ello, algunas tecnologías emergentes intentan zanjar esa brecha. Estas se cimientan en las innovaciones científicas, motivo por el cual, poseen potencial para desarrollar procesos futuros de remoción de As. Bhattacharya *et al.* (2002: 193-201); Johnston *et al.* (2001: 25-54) y UNICEF (2008: 98-132) las recopilaron y describieron en general. Por otra parte, Bundschuh *et al.* (2010); Litter y Bundschuh (2010); Litter, Morgada y Bundschuh (2010) y Litter *et al.* (2012) propusieron tecnologías emergentes de aplicación factible en Latinoamérica. Y, más recientemente, Litter, Ingallinella, Olmos, Savio, Difeo, Botto, Torres *et al.* (2019) expusieron el estado de la cuestión sobre las tecnologías emergentes (y convencionales) instaladas en comunidades medianas, pequeñas, rurales y periurbanas de la República Argentina.

Como se explicó en § 1.1.2., el As se moviliza hacia el agua desde los sedimentos no consolidados o desde el suelo. Por esta razón, algunas tecnologías emergentes contemplan directamente a estos o, al menos, al agua subterránea en la fuente, como objeto de la remediación. Es decir, actúan más cerca de donde reside la causa principal del enriquecimiento o la contaminación del agua de consumo humano, y no aguas debajo de la obra de captación. Su objetivo es inmovilizar

el As y, de ese modo, impedir que el agua lo transporte. Se las llama, según su grado de evolución, tecnologías emergentes de segunda generación (2G), o de aplicación en el sitio. En esta sección, se describen de modo sucinto, pues también resultan prohibitivas para los habitantes rurales que habitan dispersos a campo abierto. En cambio, entre las tecnologías emergentes de primera generación (1G), o de aplicación fuera del sitio, como las convencionales (\Rightarrow *supra* § 1.2.), la adsorción sobre materiales de costo bajo, entre ellos la HAb (\Rightarrow *infra* § 2.1.3.), es la única alternativa promisoría para estos seres humanos.

1.3.1. De aplicación en el sitio

1.3.1.1. Barreras reactivas permeables

Las barreras reactivas permeables (BRP) son estructuras del tamaño de un contenedor rellenas con un sólido reactivo que reemplaza al material del acuífero. Están soterradas de modo perpendicular a la dirección del flujo del agua subterránea para favorecer el contacto entre las fases y, de este modo, transformar o inmovilizar los contaminantes que esta transporta desde fuentes de emisión puntuales. La naturaleza de las interacciones define cuatro tipos de barreras reactivas permeables: la tipo I promueve la precipitación y el control de la acidez; la tipo II, la reducción química con control de la acidez y la precipitación de sulfuros (S^{2-}); la tipo III, la reducción biológica de SO_4^{2-} con control de la acidez y la precipitación de S^{2-} ; y por último, la tipo IV, solo le añade a la anterior la reducción química de SO_4^{2-} .

Litter, Cortina, Fiúza, Futuro y Tsakiroglou (2015: 1-22) expusieron el estado de la cuestión sobre las barreras reactivas permeables para remover As. Esta tecnología encuentra su aplicación principal en el tratamiento de agua subterránea contaminada con agua ácida de las minas de pirita. El As se remueve mediante el pasaje continuo de agua a través de una barrera reactiva permeable rellena con excipientes de sílica y calcita y un elemento activo, los óxidos de hierro o el hierro metálico [Fe(0)]. Cada elemento inmoviliza el As según distintos mecanismos: los óxidos de hierro propician la transferencia de masa de las especies aniónicas del As desde el seno de la disolución hacia la superficie del sólido, donde finalmente se adsorben; en cambio, el Fe(0) induce la reducción de aquellas y la formación posterior de una fase sólida, el As(0) o los sulfuros de As, si el S, además, estuviera presente dentro de la barrera reactiva permeable.

1.3.1.2. Electrocinética

La tecnología electrocinética comprende a varios fenómenos de transporte, que tienen lugar de modo simultáneo, cuando se aplica electricidad a un medio poroso húmedo como el suelo, para removerle contaminantes. Entre aquellos, los más significativos son la electromigración y la

electroósmosis. El primero refiere al movimiento de los contaminantes catiónicos y aniónicos a través del agua de poro, desde el suelo hacia el cátodo y el ánodo, respectivamente; el segundo, a la advección del agua de poro desde el ánodo hacia el cátodo. Otros fenómenos, despreciables frente a los anteriores, son la electroforesis o cataforesis y la difusión. La electroforesis alude al transporte de las partículas de arcillas cargadas y de los coloides ejercido por la atracción electrostática de uno de los electrodos y la repulsión del otro; la difusión, en cambio, al transporte de contaminantes iónicos o moleculares propulsado por un gradiente de concentración.

Kim, Lee y Kim (2015) expusieron el estado de la cuestión sobre la tecnología electrocinética para remover As. Esta encuentra su principal aplicación en el tratamiento de los suelos contaminados de los sitios donde funcionaron plantas de tratamiento de madera, que usaban compuestos de As como preservadores (Bhattacharya *et al.*, 2002: 181). El As se remueve mediante la aplicación de corriente directa de baja intensidad (DC) sobre el sistema suelo-agua-electrolitos, que genera un campo eléctrico. En consecuencia, las especies aniónicas del As disueltas en el agua de poro migran hacia el ánodo, donde permanecen en la disolución que se separa del suelo.

1.3.1.3. Tratamiento químico del acuífero

El tratamiento químico del acuífero consiste en inyectarle a este un reactivo químico, aguas arriba del sitio contaminado. En consecuencia, el reactivo reacciona con el contaminante y lo transforma en una sustancia inocua. Puede estar acompañado de la recarga artificial del acuífero para aumentar la disponibilidad de agua subterránea. Esta metodología se aplicó en agua subterránea para mejorar su calidad, remover Fe, remover NO_3^- y reducir la concentración de F^- en Finlandia, Suecia, Dinamarca e India, respectivamente. Sin embargo, este enfoque requiere estudios geológicos e hidrogeológicos muy exhaustivos y específicos de cada sitio, para garantizar el diseño y la efectividad del sistema (Bhattacharya *et al.*, 2002: 195).

Krüger *et al.* (2015) y Litter *et al.* (2015: 25-26) estudiaron la tecnología de tratamiento químico del acuífero para remover el As. Esta encuentra su principal aplicación en la remediación de los suelos cuya contaminación con As tuvo origen antrópico; por ejemplo, en los sitios donde se realizaron actividades militares, o también, en los que se aplicó arsenito de sodio (NaAsO_2) u óxido de As(III) (As_2O_3), como herbicidas. En estos casos, el As se remueve del agua prácticamente como en una deferrificación y demanganización subterránea (\Rightarrow *supra* § 1.2.1.4.): dentro del acuífero se introducen de modo secuencial una disolución de H_2O_2 , que oxida el As(III) a As(V), y después otra de FeCl_3 , que estabiliza al As(V) por coprecipitación en la forma de arseniato férrico (FeAsO_4) y otros precipitados insolubles.

1.3.1.4. Biorremediación

La biorremediación comprende un conjunto de tecnologías para remover metales y metaloides del agua y del suelo, a través de la acción de la biomasa, que los sorbe (biosorción), los acumula (bioacumulación) o los volatiliza hacia la atmósfera (biovolatilización), donde se eliminan como gases. Tanto la biovolatilización como la bioacumulación son de naturaleza fisiológica intracelular y se realizan a través del transporte metabólico. En cambio, en la biosorción no interviene el metabolismo celular; solo las interacciones fisicoquímicas entre los contaminantes y los grupos funcionales de las bacterias, los hongos o las algas, vivos o muertos. Entre las tecnologías de biorremediación, se destacan las de bioacumulación con plantas o fitotecnologías; en particular, la fitoextracción y la fitoestabilización. Ambas se distinguen por la parte de la planta donde acumulan el contaminante: la primera, en los tejidos cosechables; la segunda, en las raíces.

Algunos autores han estudiado las tecnologías de biorremediación para remover As del suelo y del agua. Entre otros trabajos, se destacan un resumen de la biorremediación (Singh, Srivastava, Tripathi, Srivastava y Vaish, 2015), un análisis de la fitoextracción con hiperacumuladores de As y especies tolerantes (Wang y Ma, 2015) y una exposición del estado de la cuestión sobre la fitoestabilización (Bergqvist y Greger, 2015). También, los experimentos a escala de laboratorio para remover As del agua con plantas macrófitas (Pérez Carrera, Cayla, Fabre, y Fernández Cirelli, 2010). En palabras de los autores, esta tecnología “sería aplicable a escala domiciliar para permitir la provisión de agua segura para bebida y producción de alimentos en estas localidades³⁵” (Pérez Carrera *et al.*, 2010: 227). La biorremediación remueve As del agua y del suelo a través de mecanismos como la exclusión, la sorción, la biometilación, la complejación, y la co-precipitación, entre otros.

1.3.2. De aplicación fuera del sitio

1.3.2.1. Fotoquímicas y solares

Las tecnologías fotoquímicas y solares para remover As del agua son tres. La primera, una alternativa al pretratamiento de oxidación del agua para convertir el As(III) en As(V), prescribe la acción combinada de la luz y de los oxidantes químicos, como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Por otra parte, la tecnología SORAS (acrónimo formado a partir de *Solar Oxidation and Removal of Arsenic*) (Hug, Canonica, Wegelin, Gechter y Von Gunten, 2001), como su nombre lo indica, establece la oxidación inducida por radiación UV – A de As(III) a As(V) y de Fe(II) a Fe(III); seguida de la hidrólisis del As(V) para formar aniones, que se movilizan hacia la superficie del HFO, donde se adsorben, y así, se remueven de la disolución. La práctica consiste en recoger

³⁵ Las localidades aludidas corresponden a zonas de población rural dispersa a campo abierto.

agua, con cierta cantidad de Fe natural, en botellas de PET incoloras, transparentes a la radiación UV – A (como en el método SODIS); añadirles a estas unas gotas de jugo de limón; exponerlas durante horas a la radiación solar; dejarlas decantar durante la noche; y, a continuación, filtrar el agua. Por último, la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2), un semiconductor, promueve, una vez que este absorbe radiación UV, la oxidación $[\text{As}(\text{III}) \rightarrow \text{As}(\text{IV})]$ o la reducción $[\text{As}(\text{V}) \rightarrow \text{As}(\text{IV}) \rightarrow \text{As}(\text{III}) \rightarrow \text{As}(\text{II}) \rightarrow \text{As}(0)(\text{s}) \rightarrow \text{AsH}_3(\text{g})]$ de los iones presentes en la interfase entre la disolución y el TiO_2 . Las condiciones de la reacción deben controlarse de modo tal de favorecer la formación de $\text{As}(0)$ sólido en detrimento de la arsina (AsH_3) gaseosa, para facilitar, en consecuencia, la separación del As de la disolución.

Morgada y Litter (2010) y Litter (2017) expusieron, respectivamente, los estados de la cuestión sobre la capacidad para remover As del agua de las tecnologías fotoquímicas y solares, en general, y de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , en particular. La SORAS fue verificada con agua sintética (Jorge, Nieto, Ponce, Solís, y Estrada, 2003), y validada con agua natural de poblaciones rurales dispersas, como Los Pereyra, Tucumán, Argentina (García, del Valle Hidalgo, Litter, y Blesa, 2003) y Camarones, Arica, Chile (Mansilla *et al.*, 2003). García *et al.* (2004) concluyeron que, a menudo, los cambios en la matriz química del agua natural (por ejemplo, la concentración de Fe baja) afectan de modo impredecible la eficacia de la SORAS. Por lo tanto, se estudiaron fuentes de Fe exógeno; entre las cuales, el alambre de enfardar resultó la mejor opción (Cornejo, Acarapi, Lienqueo y Arenas, 2010: 240; d'Hiriart, del Valle Hidalgo, García, Litter, y Blesa, 2009: 623). En consecuencia, d'Hiriart *et al.* (2009: 623) concluyeron que la SORAS modificada según la composición química del agua local puede ser viable para las poblaciones rurales dispersas. La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 fue ensayada de modo preliminar con agua natural de Las Hermanas, Santiago del Estero (Litter, Morgada, Lin *et al.*, 2010: 198).

1.3.2.2. Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie, pues el sorbato se adsorbe sobre el sorbente, y no dentro de este como sucede en la absorción, según se explicó en § 1.2.2. Las tecnologías de adsorción remueven los aniones que forma el As disuelto en el agua (el adsorbato) a partir de dos procesos fisicoquímicos en serie: el transporte del adsorbato desde el seno de la fase líquida hasta la interfase que limita con la superficie de una fase condensada (el adsorbente), y la fisiadsorción o la quimiadsorción del adsorbato sobre el adsorbente. Para favorecer el contacto entre las fases, ambos procesos se desarrollan dentro de un reactor químico, discontinuo, continuo o semicontinuo (\Rightarrow *infra* § 3.1.2.). Mohan y Pittman (2007) recopilaron los adsorbentes capaces de remover As del agua. Los clasificaron en tres categorías: carbones activos —comerciales y sinté-

ticos—, adsorbentes comerciales y adsorbentes de bajo costo —productos y subproductos de la agricultura, subproductos industriales y desechos, suelos, óxidos, hidrotalcitas, metales y bioadsorbentes—.

Tan solo hace unos años, en un país desarrollado como Estados Unidos de América, en sitios con sistemas de abastecimiento de agua potable pequeños (para menos de 10 mil personas; un caudal comprendido entre 10 y 640 gpm³⁶), donde la gente consumía agua con una concentración de As mayor de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, USEPA validó el rendimiento de los adsorbentes comerciales basados en:

- óxidos de hierro, como el óxido férrico sintético ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$) (Chen, Coonfare, Wang y Wang, 2008; Chen, Condit, Wang y Wang, 2008; Chen, Lewis, Wang y Wang, 2008; Coonfare, Chen y Wang, 2010; Mc Call, Chen y Wang, 2007, 2009; Paolucci, Chen y Wang, 2011; Stowe, Chen y Wang, 2011; Wang, Chen y Wang, 2010; Williams, Chen, Wang y Paolucci, 2009; Williams, Chen y Wang, 2010) y el Fe_2O_3 mezclado con el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Chen *et al.*, 2011; Vagliore, Chen y Wang, 2008);
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en sustrato de diatomita calcinada (Mc Call, Chen y Wang, 2008);
- Alúmina modificada con Fe (Vagliore *et al.*, 2008) o con un ión complejo patentado (Lipps, Chen, Mc Call y Wang, 2008);
- resina de intercambio iónico híbrida impregnada con nanopartículas de HFO (A. Wang, Chen y Wang, 2010);
- TiO_2 (Darlington, Chen, Condit y Wang, 2011; L. Wang, Chen, Lal y Cumming, 2011) y
- óxido de zirconio (A. S. C. Chen, Lewis y Wang, 2010).

Entre todos estos adsorbentes, solo los basados en Fe_2O_3 , en TiO_2 y en óxido de Zr alcanzaron la certificación de la Fundación de Sanidad Nacional (NSF, por sus siglas en inglés: *National Sanitation Foundation*) y el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI, por sus siglas en inglés: *American National Standards Institute*). Estos adsorbentes satisfacen los requisitos regulatorios acerca de los efectos sobre la salud de las personas en los Estados Unidos de América y en Canadá, cuando se exponen de modo continuo con agua a temperatura ambiente —sistemas de agua fría; no de agua caliente— y se usan exclusivamente en plantas de tratamiento centralizado de agua de consumo humano —no se analizaron a escala PoU— (NSF International y ANSI, 2016; NSF International, n.d.).

Los adsorbentes basados en Fe_2O_3 , además, fueron desplazando a la adsorción sobre alúmina activa en casi 200 reactores químicos comunitarios que remueven el As del agua subterránea en Bengala Occidental desde 1997 (S. Sarkar, Blaney, Gupta, Ghosh y Sengupta, 2008; S. Sarkar *et*

³⁶ gpm : En inglés, galones (1galón = 3,785 L) por minuto. En consecuencia, 1 gpm equivale a 3,785 L min^{-1} o 227,1 L h^{-1} .

al., 2005, 2010; S. Sarkar, Gupta *et al.*, 2008). Westerhoff, Benn, Chen, Wang y Cumming (2008) y Chen, Lal y Wang (2011), respectivamente, validaron el rendimiento del Fe_2O_3 a escalas piloto y PoU. Sin embargo, a esta escala y en poblaciones rurales dispersas se destaca el reactor químico familiar que desarrollaron Hussam y Munir (2007, 2008) en Bangladés, dentro del cual, a medida que un lecho de $\text{Fe}(0)$ se corroe, forma HFO, sobre el que se adsorbe el As. Cerca de 30 mil reactores químicos instalados en 16 distritos de este país removieron As del agua de consumo humano durante ocho años de funcionamiento en condiciones reales (Neumann *et al.*, 2013). Por este motivo, la Academia Nacional de Ingeniería de Estados Unidos de América (NAE, por sus siglas en inglés: *National Academy of Engineering*) otorgó el premio *Grainger Challenge* a su inventor (NAE, 2007).

En la República Argentina, Triszcz, Porta y García Einschlag (2009) y Meichtry, De Seta, Reina, Mugarabi y Domingo (2015) estudiaron reactores basados en el mismo principio a escala de laboratorio; Cáceres, Aguirre y Cáceres (2010), por su parte, los validaron en escuelas de El Encón, en la Provincia de San Juan, y de San José y Laguna del Rosario, en la Provincia de Mendoza; en tanto, Berardozi, Ortigoza, García Einschlag y Lucino (2017) los verificaron en la Cooperativa de provisión de aguas de Castelli, en la Provincia de Buenos Aires. Asimismo, Soto, González, Thomas, Schalamuk y Botto (2013), a partir de un geoadsorbente de arcilla rico en Fe, natural de los depósitos minerales de las sierras septentrionales de esta provincia, instalaron tres plantas en escuelas de zonas rurales bonaerenses, una de ellas en el partido de Punta Indio. Esta planta funcionó en condiciones reales, sin repostar el adsorbente, durante al menos dos años, en los que trató 400 mil L de agua subterránea enriquecida con As, a la que le disminuyó la concentración másica del elemento desde $200 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Los adsorbentes de bajo costo constituyen, definitivamente, la opción más promisoría de los habitantes rurales dispersos para remover el As del agua de consumo humano a escala PoU. En particular, los subproductos industriales y los desechos, más específicamente los carbones, que, por abundantes, baratos y disponibles en el lugar, pueden ser buenos sustitutos de los carbones activos (Mohan y Pittman, 2007). Alkurdi *et al.* (2019) expusieron el estado de la cuestión sobre los biocarbones empleados para remover As inorgánico del agua de consumo humano. Pertenecen a esta subcategoría, las cenizas de bagazo de biodisel, modificadas con Fe (Yadav, Mishra, Kumar y Paul, 2014), y de briqueta de panal, modificada con Fe y Mn (Zhu *et al.*, 2015); los carbones de hierro esponja (Yadav *et al.*, 2014) y de leonardita (Chammui, Sooksamiti, Naksata, Thiansem y Arqueropanyo, 2014) y los biocarbones: de residuos sólidos urbanos (Jin *et al.*, 2014); de fango de planta depuradora (Agrafioti, Kalderis y Diamadopoulou, 2014); de cascarilla de arroz sin modificar (Samsuri, Sadegh-Zadeh y Seh-Bardan, 2013; Sari,

Ishak y Bakar, 2014) y modificada con Fe (Cope, Webster y Sabatini, 2014; Samsuri *et al.*, 2013); de paja de arroz, maní o soja modificados con Al (Qian, Zhao y Xu, 2013); de tallos vacíos de fruto de aceite de palma sin modificar (Samsuri *et al.*, 2013; Sari *et al.*, 2014) y modificados con Fe (Samsuri *et al.*, 2013); de camalote (Zhang, Wang, Xionghui y Ma, 2016), *Kans Grass* (Baig, Zhu, Muhammad, Sheng y Xu, 2014) y pasto varilla (Bakshi, Banik, Rathke y Laird, 2018) modificados con Fe y de madera de nogal americano (Hu, Ding, Zimmerman, Wang y Gao, 2015), de roble japonés (Niazi *et al.*, 2018), de álamo de Norteamérica modificado con Al (M. Zhang y Gao, 2013), de pino modificado con Fe (S. Wang *et al.*, 2015; S. Wang, Gao, Li, Creamer y He, 2017), de pino taeda modificado con Ni y Mg (S. Wang, Gao y Li, 2016) y de roble rojo modificado con Fe (Bakshi, Banik, Rathke y Laird, 2018).

También son carbones, por supuesto, el carbón de hueso y la HAb, cuya interacción con el As investigaron Bellack (1971); Sneddon, Garelick y Valsami-Jones (2005); Czerniczyniec, Farías, Magallanes y Cicerone (2007); Chen, Chai y Shu (2008); Czerniczyniec (2008); Brunson y Sabatini (2009); Liu, Talley, Na, Larson y Wolfe (2010); Mlilo, Brunson y Sabatini (2010); Islam, Mishra y Patel (2011); Raghav, Shan, Sáez y Ela (2013); Liu, Cheng, Zhao, Dong y Frost (2013); Liu *et al.* (2014); Begum, Golam Hyder y Vahdat (2016); Liu, He, Dong y Hudson-Edwards (2016) y Rouff, Ma y Kustka (2016). Se discuten con sus trabajos, por supuesto, uno de los usos de la hidroxapatita, la remoción de As (\Rightarrow *infra* § 2.1.4.5.), y la reacción química entre esta y el As (\Rightarrow *infra* § 4.1.2.1.). Sin embargo, como todos estos autores limitaron el alcance de sus investigaciones a los reactores químicos a escala de laboratorio, tanto las oportunidades de mejora del reactor químico de HAb (\Rightarrow *infra* §4.3.3.3.) como los resultados de la evaluación de las características técnicas accesorias (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.), es decir, los efectos colaterales de la interacción entre el adsorbente y el As, se discuten con los trabajos de Chen, Lal *et al.* (2011) y de Hussam y Munir (2007), los únicos autores que validaron de modo extenso en campo el rendimiento de los reactores PoU. En tanto, los resultados de la evaluación de las demás características socioeconómicas (\Rightarrow *infra* § 5.3.3.) se discuten solo con los de Hussam y Munir (2007), quienes llevaron a cabo la validación en poblaciones rurales dispersas.

Chen, Lal *et al.* (2011: 35 y ss.) evaluaron la efectividad de los dos reactores PoU que muestran las figuras 1-5 y 1-6, uno fabricado por Kinetico[®] (<https://www.kinetico.com/>) y el otro por AdEdge[®] (<https://adedgetech.com/>). Especificaron que el reactor Kinetico[®] mide 0,42 m de altura, 0,15 m de ancho, 0,10 m de diámetro y 5,0 Kg de masa; consta de un armazón de polipropileno y un cartucho de polietileno grado FDA, de 600 cm³ de volumen, relleno de 453 g de una mezcla de Fe₂O₃ y Fe(OH)₃, de una densidad comprendida entre 0,72 y 0,80 g cm³ y un diámetro de partícula comprendido entre 425 y 1700 μm; y funciona a una

velocidad volumétrica de flujo mínima de 159 L h^{-1} , si la presión es de 1,4 bar, y máxima de 227 L h^{-1} , si la presión es de 8,3 bar. La mezcla de Fe_2O_3 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es el adsorbente de As comercial que Engelhard Corporation, luego adquirida por BASF (<https://www.basf.com>), desarrolló como ARM200 y Kinetico® promociona como Ultasorb-F. Asimismo, especificaron que el reactor AdEdge® mide 0,33 m de altura, 0,17 m de diámetro y 1,8 Kg de masa; consta de un armazón de polipropileno y un cartucho de polietileno grado FDA, de 2541 cm^3 de volumen, relleno de 1309 g de Fe_2O_3 granular, de una densidad comprendida entre $0,47$ y $0,56 \text{ g cm}^3$ y un diámetro de partícula comprendido entre 500 y $2000 \mu\text{m}$, y funciona a una velocidad

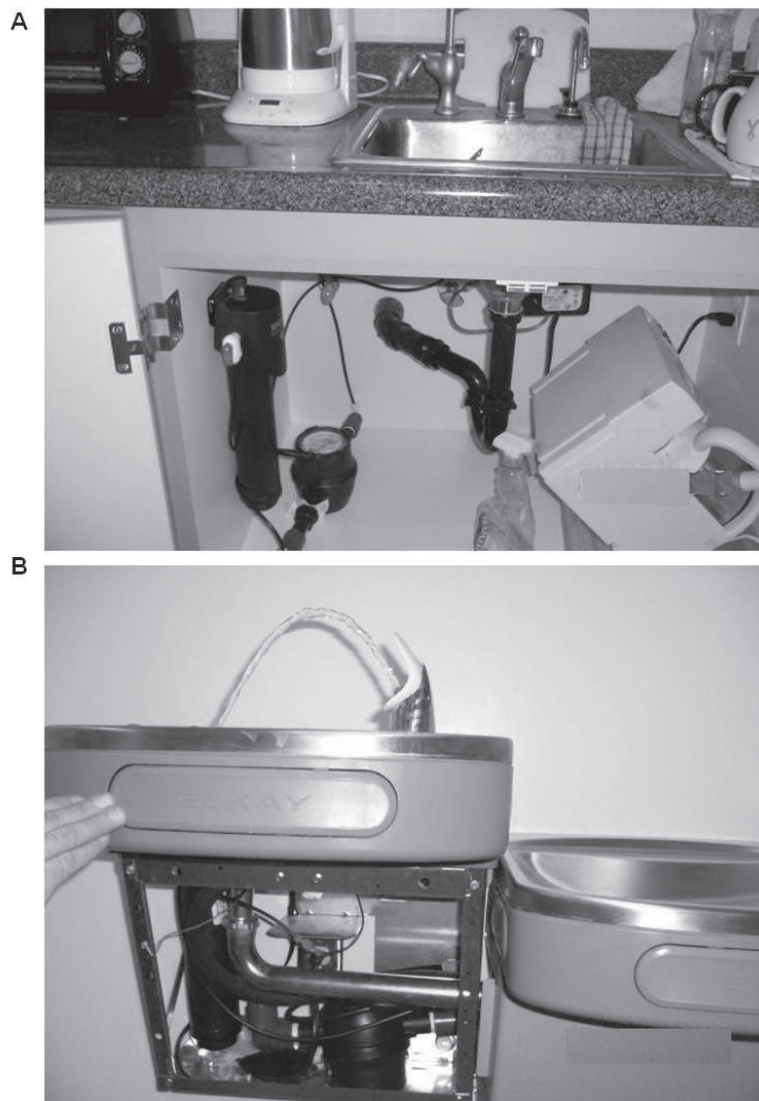


Figura 1-5. Reactor Kinetico® instalado debajo de una piletta de cocina (A) y dentro de un bebedero (B). Adaptado de Chen, A. S. C., Lal, V. y Wang, L. *Arsenic Removal from Drinking Water by Point of Entry/Point of Use Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Oregon Institute of Technology at Klamath Falls, OR. Final Performance Evaluation Report (EPA/600/R-11/035)*. Copyright 2011. U.S. Environmental Protection Agency.

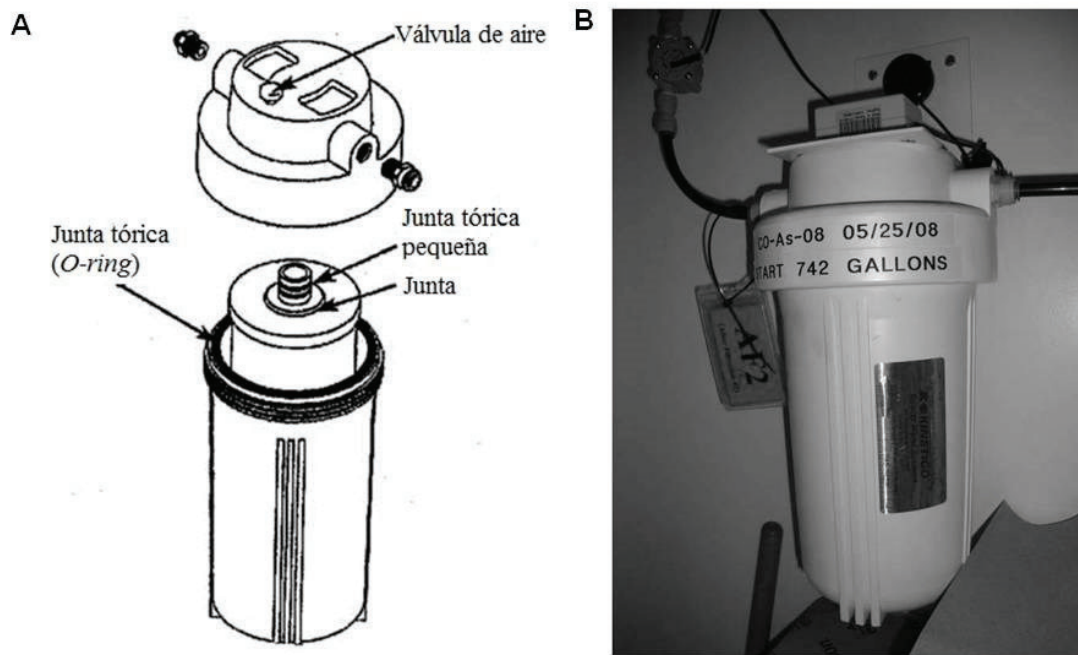


Figura 1-6. Reactor AdEdge[®], armazón (A) y cartucho (B). Adaptado de Chen, A. S. C., Lal, V. y Wang, L. *Arsenic Removal from Drinking Water by Point of Entry/Point of Use Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Oregon Institute of Technology at Klamath Falls, OR. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-11/035). Copyright 2011. U.S. Environmental Protection Agency.

volumétrica de flujo de 227 L h^{-1} , si la presión es de 4,1 bar. El Fe_2O_3 granular es el adsorbente de As comercial que Lanxess (<https://lanxess.com/>), una escisión de Bayer AG, desarrolló como Bayoxide[®] E33 – S y AdEdge[®] promociona como AD – 33.

Hussam y Munir (2007) inventaron el reactor continuo SONO, que hoy fabrica la organización no gubernamental bangladesí Manob Sakti Unnyan Kendro (<http://www.msukbd.org/>) y muestra la figura 1-7. Funciona a una velocidad volumétrica de flujo comprendida entre 20 y 30 L h^{-1} y consta de dos baldes de polipropileno de alta densidad de grado alimenticio (HDPP, por sus siglas en inglés: *Hight Density Polypropylene*) conectados en serie: uno superior de color rojo, $0,46 \text{ m}$ de diámetro, $0,44 \text{ m}$ de altura, 45 L de capacidad, $1,5 \text{ Kg}$ de masa, relleno de capas estratificadas de 10 Kg de arena gruesa de río (filtro de partículas y estabilizador de flujo), entre 5 y 10 Kg de una matriz de Fe compuesta (CIM, por sus siglas en inglés: *Composite Iron Matrix*), otros 10 Kg de la misma arena y $2,5 \text{ Kg}$ de trocitos de ladrillo (barreras de protección de la válvula de control de caudal); otro inferior de color verde, $0,38 \text{ m}$ de diámetro, $0,36 \text{ m}$ de altura, 23 L de capacidad, $1,0 \text{ Kg}$ de masa, relleno de capas estratificadas de 10 Kg de arena, carbón de madera (adsorbe compuestos orgánicos, muchos de ellos que le confieren olor desagradable al agua), 9 Kg de arena de río fina (filtro de partículas residuales) y $3,5 \text{ Kg}$ de trocitos de ladrillo (estabilizador de flujo). La matriz de Fe compuesta es un

adsorbente de As comercial fabricado mediante un proceso patentado a partir de virutas de hierro fundido obtenidas de fundiciones y talleres mecánicos locales.

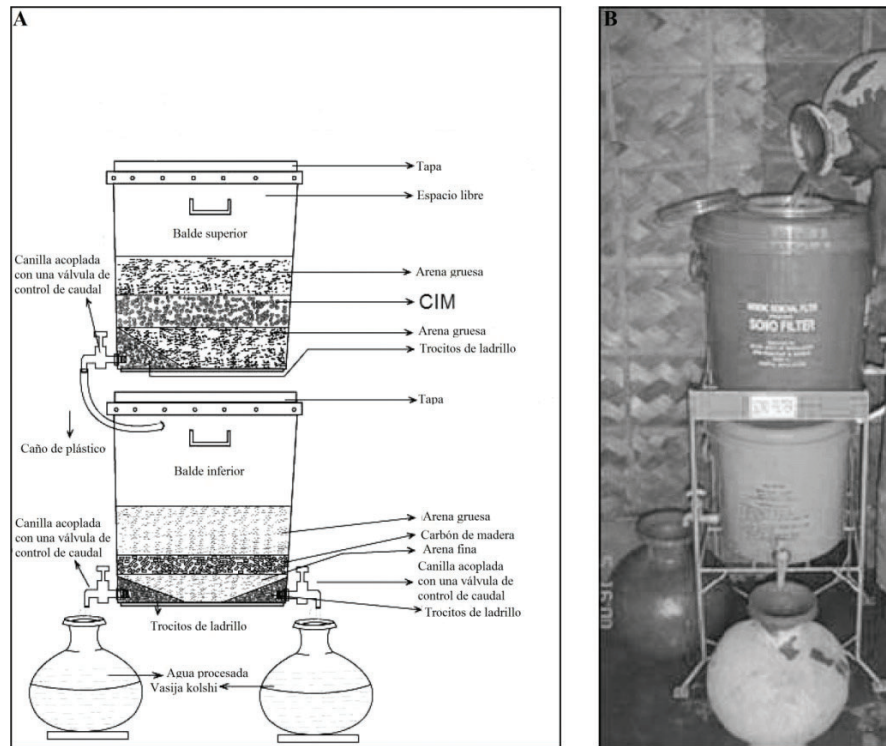


Figura 1-7. Reactor SONO, esquema (A) y en funcionamiento en una choza de una aldea bangladesí (B). Adaptado de Hussam, A., y Munir, A. K. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 2007 42, 1869-1878. Copyright 2007 Taylor & Francis Group.

1.4. RENDIMIENTO DE LOS SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE

La evaluación del rendimiento de los sistemas de abastecimiento de agua potable se realiza mediante la consideración de características técnicas y socioeconómicas. La mayoría de las cuales se basa en las guías para la calidad del agua de consumo humano (WHO, 2017), y fueron recopiladas en un protocolo para la provisión de agua de consumo humano libre de As (Johnston *et al.*, 2001: 54-61). Entre las características técnicas se destacan la calidad y la cantidad de agua, que determinan la idoneidad del sistema de abastecimiento; también, la robustez, la operación segura y la solidez ambiental. Entre las socioeconómicas, las económicas, la localización de la comunidad, las institucionales, las de género, las de comunicación, las de conveniencia y la aceptación social. Cabe señalar que la consideración rigurosa de las características socioeconómicas adquiere mayor relevancia cuando se elige una opción al tratamiento de la fuente principal de agua de consumo humano o un tratamiento a nivel domiciliario o de las comunidades pequeñas.

La consideración individual de las doce características nombradas revela que no existe la opción perfecta para abastecer de agua potable libre de As a cada comunidad. Por este motivo, las

características técnicas y las socioeconómicas deben evaluarse de modo simultáneo en el marco de una metodología. Entre estas se destacan los árboles de decisión (\Rightarrow *supra* § 1.2.4.) y el análisis de los criterios múltiples (MCA, por sus siglas en inglés: *Multicriteria Analysis*) (Ellis y Garelick, 2008). Ambas permitirían, en principio, seleccionar la opción correcta para cada comunidad. Sin embargo, se diferencian entre sí porque la primera sirve para evaluar las características técnicas y solo la característica económica de las opciones al tratamiento de la fuente principal de agua y de las tecnologías convencionales; en cambio, el análisis de los criterios múltiples escudriña todas las características socioeconómicas e incluye en el alcance a las tecnologías emergentes. Las líneas que completan este apartado enuncian las características.

1.4.1. Características técnicas

1.4.1.1. Cantidad de agua

Sobre la base de las necesidades de hidratación de una mujer adulta lactante que realiza una actividad física moderada en temperaturas superiores al promedio, Howard y Bartram (2003: 9)³⁷ estimaron en $7,5 \text{ L p}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ³⁸ la cantidad mínima de agua para cubrir las necesidades de consumo —bebida y preparación de alimentos— de la mayoría de las personas en casi todas las condiciones promedio. En consecuencia, el caudal de diseño del reactor químico de HAb (Q) para una familia tipo de cuatro personas equivale a cuatro veces ese valor de referencia, es decir, 30 L d^{-1} . Por otra parte, la cantidad de agua que recogen y utilizan las familias es principalmente una función de la distancia a la fuente de captación o del tiempo total que necesitan para recogerla, por lo tanto, ambos factores integran un indicador más completo que la cantidad de agua: el nivel del servicio. La tabla 1-5 muestra las necesidades atendidas, de consumo y de higiene, y el riesgo para la salud pública de los niveles de servicio sin acceso, básico, intermedio y óptimo. Los saltos desde el primer nivel hasta el básico y desde este hasta el intermedio pueden mejorar la salud de las personas; además, el acceso al nivel óptimo probablemente provoque el mismo beneficio (WHO, 2017: 84).

³⁷ Documento de apoyo de las guías para la calidad del agua potable (WHO, 2017: 84)

³⁸ $\text{L p}^{-1} \text{ d}^{-1}$: litros por persona y por día.

Tabla 1-5. Riesgo para la salud pública en función del nivel de servicio.

| Nivel del servicio | | | Necesidades atendidas | | Riesgo para la salud pública |
|--------------------|--|--|-----------------------------------|---|------------------------------|
| Tipo de acceso | Volumen (L p ⁻¹ d ⁻¹) | Distancia o tiempo ^a | Consumo | Higiene | |
| Sin acceso | < 5 | Mayor de 1000 m o mayor de 30 min | No puede garantizarse | No es posible (salvo que se ejecute fuera de la parcela, en la fuente de captación) | Muy alto |
| Básico | ≤ 20 | Entre 100 m y 1000 m o entre 5 min y 20 min | Debería estar asegurado | El lavado de las manos y la higiene básica de los alimentos son posibles El agua para el baño y para lavar la ropa es difícil de garantizar (salvo que las acciones se ejecuten fuera de la parcela) | Alto |
| Intermedio | 20 | Agua suministrada a través de una canilla, en la parcela, o a menos de 100 m (o hasta 5 min) | Está asegurado | La higiene básica personal y de los alimentos está asegurada El agua para el baño y para lavar la ropa estaría asegurada | Bajo |
| Óptimo | ≥ 100 | Agua abastecida de manera continua a través de varias canillas dentro de la casa | Se atienden todas las necesidades | Todas las necesidades deberían estar atendidas | Muy bajo |

^a La distancia es la que existe desde la casa hasta la fuente de agua, en tanto que el tiempo es el que le insume a una persona recorrer el trayecto de ida y vuelta entre ambos puntos. Adaptado de Howard, G. y Bartram, J. Copyright 2003 World Health Organization.

1.4.1.2. Calidad del agua

La calidad del agua debe asegurarse desde dos puntos de vista. En primer término, cada tecnología de remoción de As exige características fisicoquímicas óptimas de la fuente de agua —pluvial, superficial o subterránea—; las cuales, de ser necesario, se alcanzan mediante la adición de productos químicos. Por otra parte, una opción de abastecimiento de agua libre de As debe proveer agua potable que satisfaga los aspectos que, a continuación, se nombran en orden de prelación: microbiológicos, de la desinfección, químicos, radiológicos y de la aceptabilidad (gusto, olor y apariencia). En otras palabras, el agua tratada por una tecnología debe, en principio, ser segura desde el punto de vista microbiológico y, luego, poseer concentraciones máximas de As y de otras sustancias químicas, presentes en la fuente alternativa de agua o introducidas a través del tratamiento, que satisfagan la legislación: en la República Argentina, el Código Alimentario Argentino (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2, 2012: art. 1), como se anticipó en § 1.1.1.

1.4.1.3. Robustez y fiabilidad

La robustez de un sistema de abastecimiento de agua potable, en general, y de una tecnología de remoción de As, en particular, es su capacidad para amortiguar cambios pequeños de los parámetros de funcionamiento y proveer, en consecuencia, agua potable de la calidad y la cantidad es-

pecificadas por el diseño, aún en condiciones de funcionamiento por debajo de las óptimas. La continuidad del servicio, entonces, radica en la capacidad de un sistema de abastecimiento de agua potable para amortiguar cortes de energía, averías, fugas en los sistemas de distribución o limitaciones del volumen de la fuente de abastecimiento —por causas naturales o por competencia con el riego—; y, también, en la capacidad de una tecnología de remoción de As para amortiguar oscilaciones de las variables de diseño y de la composición química del agua afluente. Por cierto, una opción robusta es más fiable, porque disminuye el riesgo de un funcionamiento deficiente. Las tecnologías deben poseer indicadores que permitan a los usuarios darse cuenta cuándo es el tiempo para iniciar las tareas de mantenimiento. Entre esos indicadores se destacan los medidores de la descarga de agua, que permiten el funcionamiento de la tecnología hasta el volumen de agua tratada óptimo; también, los dispositivos portátiles que miden, en el campo, la concentración de As del agua efluente. La matriz de riesgos del reactor (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.6.) es una herramienta útil para evaluar esta característica.

1.4.1.4. Funcionamiento seguro

El funcionamiento seguro de los sistemas de abastecimiento de agua potable alude principalmente a dos tipos de riesgos: los inherentes a la producción, el funcionamiento y el mantenimiento de las tecnologías, y los de la exposición, principalmente de los niños, a los productos químicos peligrosos durante el almacenamiento, el traslado, el transporte y la dosificación. Por cierto, una tecnología funciona de modo más seguro cuanto menores sean ambos riesgos. El funcionamiento seguro del reactor químico de HAb está garantizado de antemano, pues ni la producción, ni el funcionamiento y el mantenimiento de la tecnología requieren manipular productos químicos ni métodos ajenos a los usos y costumbres de un habitante rural disperso. La ausencia de productos químicos peligrosos, lógicamente, excluye el riesgo de exposición de los seres humanos.

1.4.1.5. Solidez ambiental

Un sistema de abastecimiento de agua potable es sólido desde el punto de vista ambiental cuando sus riesgos ambientales fueron identificados en la etapa de diseño; asimismo, solo estos y sus efectos ecológicos previstos se manifiestan durante la producción, el funcionamiento y el mantenimiento de aquel. Los efectos ecológicos podrían ser causados por la extracción, el transporte y la disposición del agua. También, por los productos químicos, como los oxidantes, los ajustadores de pH y los coagulantes; y por los residuos generados, entre los cuales se destacan el agua de rechazo o de retro-lavado, las salmueras gastadas y los sólidos, como las resinas y los lechos gastados. El impacto ambiental negativo de las tecnologías para remover el As del agua de con-

sumo humano debería medirse en perspectiva relativa a la contaminación ambiental que producirían otros usos posibles del agua natural con As, como la irrigación (Johnston *et al.*, 2001: 57). La matriz de Leopold (Leopold, Clarke, Hanshaw, y Balsley, 1971) o el análisis del ciclo de vida de un producto, proceso o servicio a lo largo de su ciclo de vida (ISO, 2006) constituyen herramientas para evaluar la solidez ambiental. En el caso del reactor, en concreto, esta característica se evaluó con un método cualitativo basado en esta última herramienta (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.7.).

1.4.2. Características socioeconómicas

1.4.2.1. Económicas

Las características económicas de los sistemas de abastecimiento de agua potable son dos. La primera, la asequibilidad del agua, que en conjunto con la calidad, la cantidad y la accesibilidad califican la idoneidad de un sistema de abastecimiento de agua potable. Los hogares con los menores niveles de acceso al suministro de agua potable suelen pagar más por el agua que los que disponen de una conexión a la red de distribución de agua (WHO, 2017: 85). La asequibilidad se evalúa a través de la comparación con los costos del agua de muchas otras fuentes posibles, en particular, la de los vendedores ambulantes. Respecto de lo que sería asequible para la población pobre, el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) señala que “aunque existe posibilidad de debate, un límite del 3% del ingreso familiar podría ser un parámetro aproximado” (PNUD 2006: 97).

La otra característica económica es el costo de las tecnologías, de capital y de funcionamiento y mantenimiento (OyM, por sus iniciales en inglés). El costo de capital (K_e) incluye los costos de proceso (equipamiento, hormigón, acero, materiales eléctricos e instrumentación, caños y válvulas), los de construcción (trabajo al pie de la obra, excavación, estudios sub-superficiales, energía eléctrica de emergencia y fondos para las contingencias) y los de ingeniería (gastos del contratista y tarifas ingenieriles, legales, fiscales y administrativas). Otros factores, como la calidad del agua de la alimentación y los asuntos de la manipulación y la disposición de los residuos, pueden aumentar los costos de capital. El costo de funcionamiento y mantenimiento (K_{OyM}) corresponde a los materiales, los productos químicos, la energía, la mano de obra, el muestreo y los análisis de laboratorio. La USEPA (2000: 3.1-3.61) evalúa los costos de capital y de funcionamiento y mantenimiento con diferentes modelos matemáticos, que dependen del tamaño del sistema. Finalmente, integra los resultados en gráficos similares al que muestra la figura 1-8 para la tecnología de adsorción sobre alúmina activa (\Rightarrow *supra* § 1.2.2.2.) a escala PoU. Un gráfico de esta clase suministra los costos de las tecnologías expresados en dólares estadounidenses al año 1998, por lo tanto, urge la necesidad de escalarlos al tiempo presente.

En este sentido, para escalar el costo de capital, la USEPA (2003: 56) utiliza los índices del costo de la construcción (CCI, por sus siglas en inglés) publicados por la revista estadounidense *Engineering News Record* (ENR, por sus siglas en inglés) en la siguiente fórmula:

$$K_{e,actual} = K_{e,1998} \left(\frac{CCI_{actual}}{CCI_{1998}} \right) \quad (1-6)$$

Para escalar el costo de funcionamiento y mantenimiento, en cambio, utiliza el índice de inflación anual (i) y el año actual (A_{actual}) en la siguiente fórmula:

$$K_{OyM,actual} = K_{OyM,1998} (1+i)^{(A_{actual}-1998)} \quad (1-7)$$

En ambas fórmulas, los subíndices 1998 y *actual* refieren a los valores de las magnitudes en 1998 y en la actualidad, respectivamente. De esta manera, $K_{e,1998}$ es el costo de capital y $K_{OyM,1998}$, el de funcionamiento y mantenimiento, en el año 1998, tomados, en el caso de la adsorción sobre alúmina activa a escala PoU, de la figura 1-8; en tanto que $K_{e,actual}$ y $K_{OyM,actual}$ son los costos en la actualidad (A_{actual}).

Si un habitante rural disperso hubiera usufructuado la adsorción sobre alúmina activa a escala PoU durante diez años, de acuerdo con el gráfico de la figura 1-8, habría pagado, en 1998, de capital, 297 USD, y de funcionamiento y mantenimiento anual, 413 USD (4130 USD en los diez años). El índice CCI para los años 1998 y 2018 es 5920 y 11185,51 (USDA, 2019)³⁹, respectivamente. Luego, el costo de capital total en 2018 se estima, con la ecuación (1-6), en 561 USD. Con un índice de inflación anual de 1,9% — $i = 0,019$ — (USDA, 2019), el costo de funcionamiento y mantenimiento en 2018 se estima, con la ecuación (1-7), en 6012 USD. Por lo tanto, hoy día, el habitante pagaría 6573 USD. Como el dólar estadounidense billete de tipo vendedor cotizó a 57,5000 ARS el 13 de septiembre de 2019 (Banco de la Nación Argentina, 2019), en la República Argentina, pagaría un total de 377941 ARS, o lo que es lo mismo, doce cuotas mensuales de 3150 ARS durante diez años. Si el habitante, además, sustentara a su familia con el salario mínimo vital y móvil, fijado en 15625 ARS (CNEPYSMVYM#MPYT, 2019; Poder Ejecutivo Nacional, 2019)⁴⁰ y dedicara hasta un 3% para procurarse su agua potable, dispondría solo de 468,75 ARS, un valor que le tornaríase inasequible la adsorción sobre alúmina activa a escala PoU. También le sería inasequible, si conformara una cooperativa de 5

³⁹ El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América (USDA, por sus siglas en inglés: *United States Department of Agriculture*) recopila un listado de índices económicos, entre los que se encuentran el CCI, cuyos valores la revista ENR solo provee para sus suscriptores, y el índice de precios al consumidor, a partir del cual se calcula el índice de inflación anual.

⁴⁰ En la República Argentina, la institución que fija el salario mínimo vital y móvil es el Consejo Nacional del Empleo, la Productividad y el Salario Mínimo, Vital y Móvil (CNEPYSMVYM), que funciona en el Ministerio de Producción y Trabajo (MPYT).

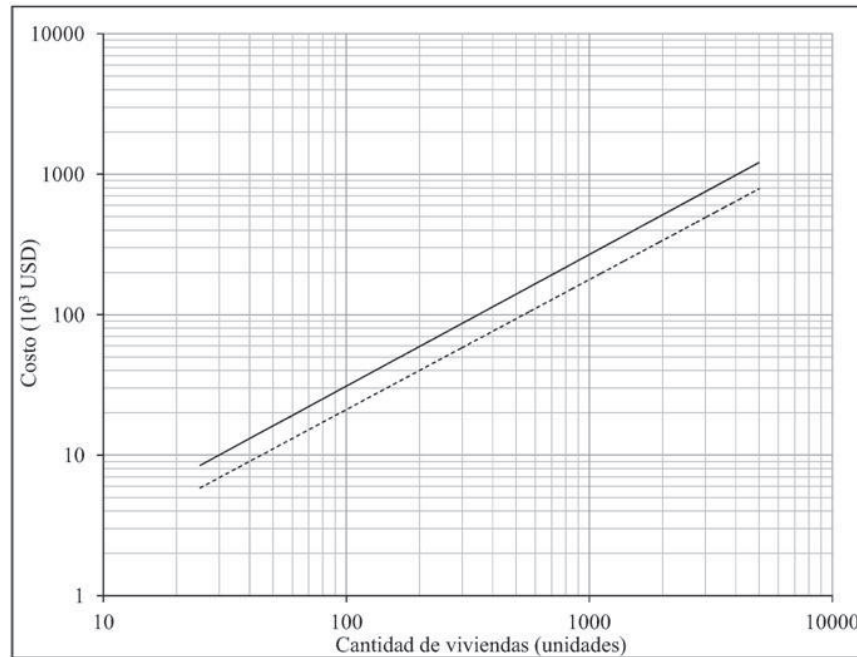


Figura 1-8. Costo de capital total (trazo discontinuo) y costo de funcionamiento y mantenimiento anual (trazo continuo) de la tecnología de adsorción sobre alúmina activa a escala PoU, modelados según las ecuaciones $y = 296,9 x^{0,9257}$ e $y = 412,6 x^{0,9376}$, respectivamente. En estas, x es la cantidad de viviendas e y , el costo en miles de dólares estadounidenses (USD) en 1998. Ambos cálculos contemplan las siguientes suposiciones: a) En una vivienda promedio habitan tres individuos que consumen $2,0 \text{ L p}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (una cantidad que solo cubre la necesidad de bebida), un total anual por cada vivienda de 2190 L; b) la vida útil de cada unidad PoU es de cinco años; d) la duración del estudio de costos es de diez años, lo que equivale a dos dispositivos PoU por cada vivienda; c) los costos del medidor de agua y de la válvula de corte están incluidos, no así los gastos de envío; e) rige un programa de descuentos para la venta minorista por cantidad, de 10% para diez o más unidades y de 15% para más de cien unidades; e) el tiempo de instalación equivale a 1 h de mano de obra no cualificada; f) el trabajo cualificado que se requiere es mínimo (de un costo de $14,50 \text{ USD h}^{-1}$, si la población no supera los 3300 individuos, o de 28 USD h^{-1} , si excede esa cantidad). Adaptado de USEPA. *Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems*. EPA 816-R-03-014. Copyright 2003. United States Environmental Protection Agency.

mil habitantes que suscribiera otros tantos servicios, pues el costo individual se reduciría solo a 1836 ARS, un valor aún mayor que el que podría pagar. Mediante el mismo análisis, se verifica que a un habitante rural disperso, asimismo, le resultaría inasequible la ósmosis inversa a escala PoU (el costo sería de 2646 ARS para el usuario individual y de 1573 ARS para cada uno de los 5 mil cooperativistas); y mucho más aún comprar en el almacén 900 L de agua mineral, la canti-

dad mensual que necesita la familia tipo (11250 ARS, es decir, $30 \text{ L d}^{-1} \times 30 \text{ d} \times 12,5 \text{ ARS L}^{-141}$).

1.4.2.2. Localización de la comunidad

El grado de desarrollo de un sistema de abastecimiento de agua potable está correlacionado con las condiciones económicas y sociales que prevalecen en el ámbito local. Por este motivo, el diseño de un sistema nuevo debe considerar a qué tipo de población se dirige. Esta es urbana, si reside en áreas de 2 mil o más habitantes; o rural, si está agrupada en localidades de menos de 2 mil habitantes o dispersa en campo abierto. Sobre el hábitat disperso, el Banco Mundial (2007: 31) define que “está constituido por viviendas rurales y las instalaciones de apoyo a la actividad agropecuaria”, especifica que “se distribuye en forma heterogénea en todo el territorio nacional, y tanto su distribución como su densidad dependen de la estructura agraria sobre la cual se apoya”, y aclara que “en áreas de grandes explotaciones agropecuarias la densidad de las viviendas es mucho menor que en las áreas bajo riego o de pequeñas explotaciones agropecuarias.” En la República Argentina, 2.292.063 personas habitan dispersas en campo abierto (INDEC, 2010), de las cuales 1.655.680⁴² lo hacen en las provincias donde hay documentadas fuentes de agua de consumo humano enriquecidas naturalmente con As (Buenos Aires, Córdoba, Chaco, Chubut, Jujuy, La Pampa, La Rioja, Mendoza, Neuquén, Salta, San Juan, San Luis, Santa Fe, Santiago del Estero y Tucumán): son estas personas el sujeto de estudio de la tesis.

1.4.2.3. Institucionales

En cuanto a la asignación de las funciones y responsabilidades en la gestión de la seguridad del agua, intervienen varios actores cuyas responsabilidades están claramente establecidas. Así pues, el *comité de cuenca* gestiona los recursos hídricos y regula los usos de la tierra en la cuenca; el *ministerio de salud pública o la oficina de salud ambiental*⁴³ vigila (audita, analiza e inspecciona, desde el punto de vista sanitario) la fuente de agua, las actividades en la cuenca, las infraestructuras de conducción, las plantas de tratamiento, los embalses de almacenamiento y los sistemas de distribución; los *organismos de certificación* validan las reivindicaciones que formulan los fabricantes de materiales y métodos domésticos de captación, tratamiento y almacenamiento;

⁴¹ El costo por litro de agua del bidón retornable de 20 L de agua elaborada bajo normas IVESS (Instituto Verificador de Elaboración de Soda en Sifones) es de 11 ARS L⁻¹ (IVESS Reggieri S.A., 2019).

⁴² Este número es tan solo un estimador de la población rural dispersa que consume agua enriquecida con As por encima de los 10 µg L⁻¹. Es válido en ausencia de otro mejor pues sobreestima el valor verdadero, dado que no necesariamente todo habitante rural disperso que vive en estas provincias consume agua de este tipo.

⁴³ En la República Argentina no hay una única institución central, sino varias de alcance provincial. En la Provincia de Buenos Aires, por ejemplo, dos instituciones comparten la responsabilidad de la vigilancia: el Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible (OPDS) y la Autoridad del Agua (ADA).

los *proveedores de agua potable* controlan y garantizan la calidad del agua y, por último, tanto los *vendedores ambulantes de agua potable* como los *consumidores individuales* evitan que sus acciones (p. ej., transportar agua en envases inadecuados o realizar conexiones domésticas de plomería) deterioren la calidad del agua (WHO, 2017: 8-17).

Por otra parte, el acceso a una fuente mejorada de agua de consumo humano representa un cambio social. Para asegurar que este cambio sea sostenible, resulta crucial identificar y convocar a las instituciones con predicamento en cada comunidad. Entre ellas, la *escuela*, la *iglesia* y las *asambleas vecinales* se destacan por el respeto que les profesan los individuos. Estas instituciones cumplen tres acciones fundamentales: la primera, capacitar acerca de la operación y el mantenimiento de las tecnologías y las buenas prácticas de higiene y de saneamiento, que luego las personas propagarán, en especial, hacia los integrantes mayores de sus hogares que podrían manifestarse reticentes; la segunda, establecer las redes de abastecimiento de los reactivos y de gestión de los residuos y monitorear periódicamente la calidad del agua afluyente, para aquellas tecnologías que lo requieran; por último, albergar los dispositivos de tratamiento de agua de consumo humano a escala comunitaria, puesto que las instalaciones donde se erigen congregan a muchas personas durante intervalos de tiempo significativos.

1.4.2.4. Consideraciones de género

En un sistema de abastecimiento de agua potable óptimo, las personas, independientemente del género, comparten la sobrecarga de trabajo que genera su funcionamiento y mantenimiento. Las tareas que demandan un esfuerzo físico y una inversión de tiempo mayores, como la recogida y el transporte del agua desde la fuente hasta el lugar de almacenamiento, no deben recaer de modo exclusivo en la mujer. Sin embargo, UNICEF (2017: 35-37), citando a M. G. Farley (2018) y Sommer, Ferron, Cavill y House (2015), señala que las mujeres y las niñas del planeta consumen, en promedio, 200 millones de horas diarias recogiendo agua para sus hogares, y ejemplifica que en Etiopía gastan, a menudo, hasta ocho horas diarias (8 h d^{-1}). Este estilo de vida, sin dudas, priva a las mujeres y a las niñas de su educación, su esparcimiento y su descanso y las transforma en víctimas potenciales de violencia sexual, psicológica, física y sociocultural. También, la división del trabajo entre los géneros debe contemplar que las mujeres adquieran un liderazgo mayor en las tareas de gestión. La participación de la mujer incrementa la efectividad de los proyectos vinculados con el agua (Narayan, 1995); sin embargo, el Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP, por sus siglas en inglés: *World Water Assessment Programme*) asegura que la inclusión de ellas en la toma de decisiones sobre el desarrollo y la gestión del agua todavía está un tanto demorada (WWAP, 2015: 22).

1.4.2.5. Comunicación

La comunicación sobre el riesgo que infunde la contaminación microbiológica y química del agua de consumo humano sobre la salud humana empodera a las personas para influir sobre las decisiones que afectan sus vidas. La iniciativa de comunicación más relevante acerca de la contaminación del agua de consumo humano con As fue abordada por el gobierno de Bangladés con la asistencia de UNICEF para cuatro áreas rurales a finales del año 1999 (Galway, 2001: 1). El proceso de comunicación que se empleó en aquel momento, y que continúa aplicando UNICEF en eventos similares, es la comunicación para el desarrollo (CPD o C4D, por sus siglas en inglés: *Communication for development*): se trata de un proceso social que fomenta el diálogo entre las comunidades y los responsables de la adopción de las decisiones locales, nacionales y regionales; está basado en la teoría del modelo ecológico social (SEM, por sus siglas en inglés: *Social Ecological Model*); y se apoya en la recopilación de evidencia para promover cambios de comportamiento y sociales, positivos y mensurables.

La misma perspectiva de la comunicación para el desarrollo fundamenta los Planes de Seguridad del Agua (PSA) que difunde la OMS (WHO, 2017: 22-25). Los elementos de los PSA se basan en el principio de las barreras múltiples (tratamientos redundantes que incrementan la confiabilidad de un proceso) y en los del análisis de peligros y puntos de control críticos (HACCP, por sus siglas en inglés: *Hazard Analysis and Critical Control Points*), tan popular en la industria de los alimentos. Por otra parte, constituyen una herramienta para gestionar la calidad del agua desde la cuenca hasta las instalaciones del usuario, en especial, en las poblaciones rurales dispersas a campo abierto, donde la ausencia de los servicios centralizados y del personal especialmente capacitado obliga a los habitantes a participar de modo más activo en la gestión del recurso. La OMS publicó sendos manuales para que los grandes proveedores de agua potable (Bartram *et al.*, 2009) o las comunidades pequeñas (WHO, 2012) desarrollen e implementen los planes de seguridad del agua. A partir de este último documento y de los materiales y los métodos que se describen en § 5.2.1., los moradores de dos viviendas de dos poblaciones rurales dispersas de la República Argentina participaron de la elaboración de los planes de seguridad del agua de sus sistemas de abastecimiento de agua potable.

1.4.2.6. Conveniencia y Aceptación social

Además de satisfacer todas las características técnicas y socioeconómicas presentadas hasta el momento, los sistemas de abastecimiento de agua potable adecuados para cada comunidad deberán poseer dos características adicionales: la conveniencia y la aceptación social. Serán convenientes cuando requieran un tiempo y un esfuerzo razonables para obtener agua potable a partir

de ellos; sino, los usuarios que los adviertan tediosos, podrían abandonarlos y retornar a las fuentes de agua de consumo humano inseguras. Los sistemas de abastecimiento convenientes tendrán cierto grado de aceptación social, puesto que esta característica está, en gran medida, implícita en las anteriores. Sin embargo, el sistema óptimo será, entre todos los convenientes, el que requiera materiales que le resulten familiares a cada comunidad (Johnston *et al.*, 2001: 61). En este sentido, los materiales y los métodos que emplea la tecnología que propone este trabajo de investigación, huesos vacunos y destilación seca en un horno de barro a leña, en la extracción de la HAb (\Rightarrow *infra* §§§ 2.2.1., 2.3.1. y 2.3.3.); y artículos usados en riego, instalación de sanitarios o conducción de agua y de gas, en la construcción del reactor químico (\Rightarrow *infra* § 3.2.3.), contemplan la identidad del habitante rural que vive disperso a campo abierto.

Además de reconocer a Abul Hussam, el inventor del reactor SONO (figura 1-7) por haber desarrollado, verificado en campo y diseminado una técnica efectiva para reducir el contenido de As en el agua de consumo humano, la Academia Nacional de Ingeniería de Estados Unidos de América fundamentó el premio *Grainger Challenge* de oro 2007 por la robustez, la facilidad de mantenimiento, la solidez ambiental, la asequibilidad y, por supuesto, la aceptación social del reactor (NAE, 2007).

1.5. ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS

1.5.1. Proceso de diseño y desarrollo de un servicio

Es preciso desentrañar el marco conceptual que establece el Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM), representante de la República Argentina en la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés: *International Organization for Standardization*). Por un lado, IRAM-ISO (2015) define un *proceso* como el “conjunto de actividades mutuamente relacionadas que utilizan las entradas para proporcionar un resultado previsto (*salida, producto o servicio*, según el contexto de la referencia)”. Añade que una *salida* es el “resultado de un proceso”; un *producto*, la “salida de una *organización* que puede producirse sin que se lleve a cabo ninguna transacción entre la organización y el *cliente*”; y un *servicio*, la “salida de una *organización* con al menos una actividad, necesariamente llevada a cabo entre la organización y el *cliente*”. Y aclara que “el concepto de *organización* incluye, entre otros, un trabajador independiente, compañía, corporación, firma, empresa, autoridad, asociación, organización benéfica o institución, o una parte o combinación de estas, ya estén constituidas o no, públicas o privadas”; y el concepto de *cliente* incluye “el consumidor, el usuario final, el minorista, el receptor de un producto o servicio de un proceso interno, el beneficiario y el comprador”.

Por otro lado, IRAM-ISO (2015: 17 y 19) define *diseño y desarrollo* como el “conjunto de procesos que transforman los *requisitos* para un *objeto* en requisitos más detallados para ese *objeto*”. Añade que un *requisito* es una “necesidad o expectativa establecida, generalmente implícita u obligatoria”, y un *requisito especificado* “es aquel que está establecido, por ejemplo, en información documentada”. Y aclara que el concepto *objeto* puede extenderse a “producto, servicio, proceso, persona, organización, sistema o recurso”. Señala IRAM-ISO (2015b: 11-13) que en todo proceso de diseño y desarrollo, la organización debe determinar las entradas; aplicar controles al proceso, es decir, revisarlo, verificarlo y validarlo; determinar las salidas e identificar, revisar y controlar los cambios. Debe, asimismo, planificar esas cuatro etapas y conservar información documentada sobre cada una de ellas.

La figura 1-9 muestra el proceso de diseño y desarrollo de un servicio, el reactor químico de HAb para la remoción de As del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas. Se distinguen, como en todo proceso de diseño y desarrollo, las entradas, las salidas y, entre los controles, la verificación, la validación y las revisiones. En este caso, el cliente es un beneficiario, el habitante rural disperso, y la organización, una combinación de instituciones, la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM). El requisito del beneficiario es una necesidad: su derecho al agua potable.

El consorcio CNEA-UNSAM determinó las entradas del diseño y desarrollo. En primer lugar, transformó este requisito en requisitos legales, considerando no solo que el As, y a veces el F, enriquecen las fuentes primarias de agua de consumo humano de los beneficiarios, sino también que el Ca y el P, elementos que forman la HAb, son subproductos del tratamiento para remover As y F, el cual, además, debe satisfacer los aspectos microbiológicos. En segundo lugar, añadió los requisitos técnicos, socioeconómicos y funcionales⁴⁴ del reactor químico de HAb, que, en conjunto con los requisitos legales, agrupa la tabla 1-6. La inclusión de los requisitos socioeconómicos determina que el reactor químico de HAb se trate de un servicio, más que de un producto, pues garantizar la satisfacción de estos exige realizar actividades necesariamente llevadas a cabo entre el consorcio CNEA-UNSAM y los beneficiarios. Finalmente, el consorcio CNEA-UNSAM completó la determinación de las entradas del diseño y desarrollo. En este sentido, recopiló la información sobre los usos medioambientales de la hidroxapatita (\Rightarrow *infra* § 2.1.4.4.), en particular la remoción de As (\Rightarrow *infra* § 2.1.4.5.); sobre la extracción de HAb (\Rightarrow *infra* § 2.1.5.2.) y sobre el equilibrio de adsorción del As sobre esta (\Rightarrow *infra* § 4.1.3.4.).

⁴⁴ De acuerdo con el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), el adjetivo funcional significa “perteneciente o relativo a la función o a las funciones”; en tanto que el sustantivo función significa “capacidad de actuar propia de los seres vivos y de sus órganos, y de las máquinas o instrumentos”. Un requisito funcional del reactor químico de hidroxapatita biológica, entonces, es una necesidad de este para funcionar correctamente.

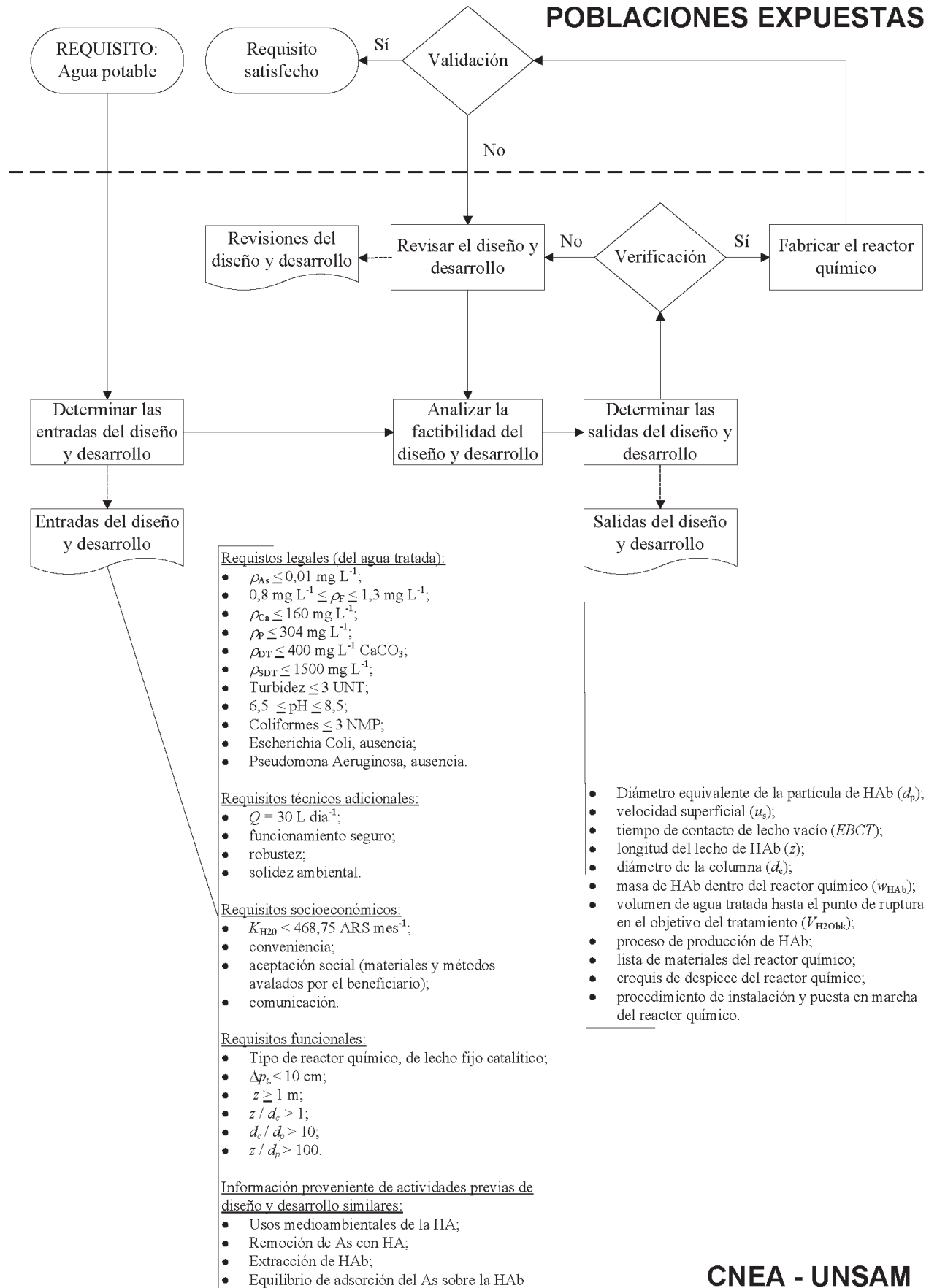


Figura 1-9. Proceso de diseño y desarrollo de un servicio, el reactor químico de HAB para la remoción de As del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas.

Tabla 1-6. Requisitos del agua tratada y del reactor químico de hidroxiapatita biológica.

| Magnitud | | Valor de referencia | Referencia |
|---|--------------|--|--|
| Nombre | Símbolo | | |
| Requisitos legales | | | |
| Concentración másica de As | ρ_{As} | 0,01 mg L ⁻¹ | ⇒ <i>infra</i> § 4.3.2.1. |
| Concentración másica de F | ρ_F | (0,8 – 1,3) mg L ⁻¹ | ⇒ <i>infra</i> § 4.3.2.2. |
| Concentración másica de Ca | ρ_{Ca} | 160 mg L ⁻¹ | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.5. |
| Concentración másica de P | ρ_P | 304 mg L ⁻¹ | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.5. |
| Concentración másica de dureza total | ρ_{DT} | 400 mg L ⁻¹ CaCO ₃ | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.4. |
| Concentración másica de SDT | ρ_{SDT} | 1500 mg L ⁻¹ | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.2. |
| Turbidez | ... | 3 UNT | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.2. |
| pH | pH | 6,5 – 8,5 | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.3. |
| Coliformes | ... | ≤ 3 NMP | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.1. |
| <i>Escherichia Coli</i> en 100 mL | ... | Ausencia | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.1. |
| <i>Pseudomona Aeruginosa</i> en 100 mL | ... | Ausencia | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.1. |
| Requisitos técnicos adicionales | | | |
| Cantidad de agua: Caudal de diseño | Q | 30 L d ⁻¹ | ⇒ <i>supra</i> § 1.4.1.1. |
| Funcionamiento seguro | ... | Cumple x diseño | ⇒ <i>supra</i> § 1.4.1.4. |
| Robustez | ... | Sí | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.6. |
| Solidez ambiental | ... | Sí | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.2.7. |
| Requisitos socioeconómicos | | | |
| Económicos: Costo del agua tratada | K_{H_2O} | < 468,75 ARS mes ⁻¹ | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.3.1. |
| Conveniencia | ... | Sí | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.3.2. |
| Aceptación social: Materiales y métodos avalados por beneficiario | ... | Cumple x diseño | ⇒ <i>infra</i> §§§ 2.2.1., 2.3.1., 2.3.3. y 5.3.3.2. |
| Comunicación | ... | Sí | ⇒ <i>infra</i> § 5.3.1. |
| Requisitos funcionales | | | |
| Tipo de reactor químico | ... | Lecho fijo catalítico | ⇒ <i>infra</i> §§ 3.1.2. y 3.1.4.2. |
| Caída de presión | Δp_t | < 10 cm | ⇒ <i>infra</i> § 3.2.1.3. |
| Longitud del lecho | z | ≥ 1 m | ⇒ <i>infra</i> § 3.2.1.5. |
| Relación entre z y d_c | z/d_c | > 1 | ⇒ <i>infra</i> § 3.2.1.5. |
| Relación entre d_c y d_p | d_c/d_p | > 10 | ⇒ <i>infra</i> § 3.2.1.5. |
| Relación entre z y d_p | z/d_p | > 100 | ⇒ <i>infra</i> § 3.2.1.5. |
| Composición química de agua afluyente | ... | ... | ⇒ <i>infra</i> § 4.2.1.2. |

SDT: Sólidos Disueltos Totales. UNT: Unidad Nefelométrica de Turbidez. NMP: Número Más Probable. ARS: Pesos argentinos.

Asimismo, identificó los requisitos legales y reglamentarios de los materiales del reactor químico de HAb (⇒ *infra* § 3.2.3.1.) y de los residuos que este genera (⇒ *infra* § 5.2.2.7.).

IRAM-ISO (2015: 25-26) distingue claramente entre los términos *verificación* y *validación*. Ambos controles al proceso de diseño y desarrollo son la “confirmación, mediante la aportación de evidencia objetiva” “de que se han cumplido los requisitos especificados”, en el primer caso, y “de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación prevista”, en el caso de la validación. La verificación se realizó en las instalaciones de la organización, a escala de laboratorio. Comprendió la determinación del perfil térmico del horno de barro (\Rightarrow *infra* § 2.3.1.1.), el control de calidad visual (\Rightarrow *infra* § 2.3.1.2.) y la caracterización fisicoquímica (\Rightarrow *infra* § 2.3.2.) del carbón de hueso y la medición de la capacidad de adsorción de As de la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.1.2.). Los dos primeros resultados confirman que un habitante rural disperso puede producir HAb tan solo con huesos, leña y un horno de barro; el tercer resultado, en tanto, confirma a la HAb como el compuesto químico principal del carbón de hueso; finalmente, el último resultado confirma la aptitud de la HAb para remover As en condiciones dinámicas.

En virtud de que la aplicación prevista del reactor químico de HAb es proveer de agua potable a los beneficiarios, fueron estos, como parte del sistema en estudio, quienes en definitiva validaron el reactor químico de HAb, en las poblaciones rurales donde habitan y con agua enriquecida naturalmente con As o F. La validación comprendió la evaluación, en relación con los requisitos formulados en las entradas del diseño y desarrollo, de las concentraciones máxicas de As o F en el agua tratada (\Rightarrow *infra* §§ 4.3.2.1. y 4.3.2.2.) y de otras características de la tecnología, como las hidrodinámicas (\Rightarrow *infra* §§ 3.3.2. y 3.3.3.), las de la comunicación (\Rightarrow *infra* § 5.3.1.), las socioeconómicas (\Rightarrow *infra* § 5.3.3.) y las técnicas accesorias (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.). Las revisiones del diseño y desarrollo sirvieron para controlar los cambios y sus efectos en este proceso, identificar en él oportunidades de mejora, corregir problemas, y evaluar los logros de las metas de verificación y validación.

Las salidas del diseño y desarrollo comprendieron el diámetro equivalente de la partícula de HAb (\Rightarrow *infra* § 3.3.3.2.); la velocidad superficial (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.1.); el tiempo de contacto de lecho vacío (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.2.); la longitud del lecho de HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.3.2.); el diámetro interno de la columna (\Rightarrow *infra* § 4.3.3.2.); la masa de HAb, el volumen de agua tratada y la autonomía del reactor químico de HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.3.3.); el proceso de producción de HAb (\Rightarrow *infra* § 2.3.3.); la lista de materiales y el despiece del reactor químico de HAb (\Rightarrow *infra* § 3.2.3.); y el procedimiento de construcción, puesta en servicio, funcionamiento y mantenimiento del reactor químico de HAb (\Rightarrow *infra* § 3.2.3.2.). Conforme transcurre el ciclo de verificación, validación y revisión, las salidas del diseño y desarrollo van perfeccionándose hasta cumplir, finalmente, los requisitos de las entradas. Cuando las salidas del diseño y desarrollo cumplen los requisitos de las entradas, el requisito original del beneficiario habrá sido satisfecho.

1.5.2. Objetivo general y objetivos específicos

El objetivo general de esta tesis doctoral es diseñar y desarrollar un reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb, que sirva para remover el As del agua que consumen los habitantes rurales dispersos.

Los objetivos secundarios o específicos son:

- **OE₁**. Establecer un método de producción —extracción y reducción del tamaño de las partículas— de HAb granular para los habitantes rurales dispersos, sobre la base de los materiales y los métodos a su alcance.
- **OE₂**. Diseñar y desarrollar un reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb que garantice un contacto eficiente entre esta y el agua afluyente, también, sobre la base de los materiales y los métodos que poseen los habitantes rurales dispersos.
- **OE₃**. Validar el rendimiento del reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb respecto de la idoneidad para tratar agua de consumo humano enriquecida naturalmente con As y suministrarla con una concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ —valor de referencia en el agua potable que rige en las regiones de la República Argentina cuyos suelos no tienen alto contenido de As— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2, 2012: art. 1).
- **OE₄**. Validar el rendimiento del reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb respecto de las características técnicas accesorias (calidad del agua, robustez, fiabilidad, funcionamiento seguro y solidez ambiental) y las características socioeconómicas (económicas, comunicación, conveniencia y aceptación social).

1.5.3. Hipótesis de investigación

Para alcanzar los objetivos específicos **OE₁**, **OE₂**, **OE₃** y **OE₄**, a excepción del estudio de las características sociales (comunicación, conveniencia y aceptación social), se diseñó y desarrolló una investigación⁴⁵ de enfoque cuantitativo y de alcance, principalmente, explicativo y en menor

⁴⁵ Hernández Sampieri, Fernández Collado y Baptista Lucio (2010: 4-7) definen la *investigación* como "un conjunto de procesos sistemáticos, críticos y empíricos que se aplican al estudio de un fenómeno". Señalan que una investigación puede realizarse desde los *enfoques cuantitativo y cualitativo*. Y aclaran que el *enfoque cuantitativo* de la investigación "usa la recolección de datos para probar hipótesis, con base en la medición numérica y el análisis estadístico, para establecer patrones de comportamiento y probar teorías"; en cambio, el *enfoque cualitativo* "utiliza la recolección de datos sin medición numérica para descubrir o afinar preguntas de investigación en el proceso de interpretación". Hernández Sampieri *et al.* (2010: 78-81), por otra parte, revelan que el enfoque cuantitativo de la investigación admite cuatro alcances, que de ningún modo constituyen tipos de investigación, sino más bien "un continuo de causalidad de un estudio". En este sentido, especifican que la *investigación exploratoria*, por lo general, antecede a los demás alcances, y "se realiza cuando el objetivo consiste en examinar un tema poco estudiado"; la *investigación descriptiva* "busca especificar propiedades, características y rasgos importantes de cualquier fenómeno que se analice y describe tendencias de un grupo o población"; la *investigación correlacional* "asocia variables mediante un patrón

medida descriptivo. Para el estudio de las características sociales, en cambio, se aplicó el enfoque cualitativo, en particular, un diseño mediante el cual los beneficiarios se desempeñan como investigadores: el diseño de investigación-acción participativo —o cooperativo— (\Rightarrow *infra* § 5.1.2.). La parte cuantitativa de la tesis doctoral expone un plan de investigación experimental, guiado por las siguientes hipótesis de investigación, cada una de ellas en correspondencia biunívoca con el objetivo específico de subíndice de igual numeración:

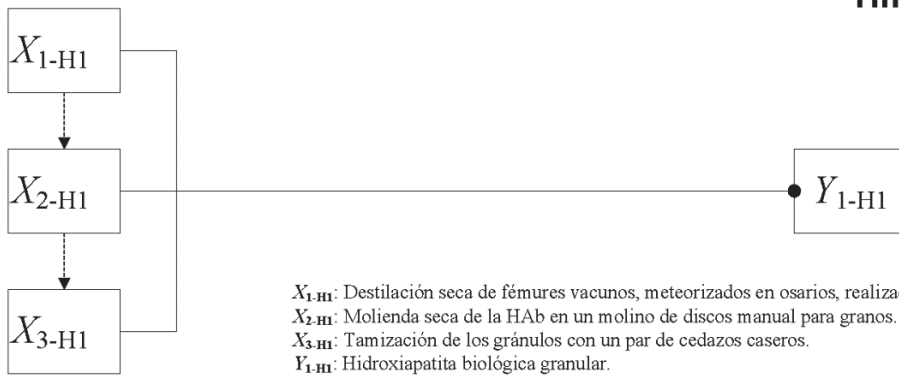
- **H₁**. Un habitante rural disperso produce HAb granular si aplica tres operaciones unitarias sucesivas: en primer lugar, la destilación seca de fémures vacunos, meteorizados en osarios, realizada en un horno de barro a leña, cuyo perfil de temperatura permite extraerles la HAb a los huesos; en segundo lugar, la molienda seca de esta en un molino de discos manual para granos, para reducir su tamaño de partícula; y, por último, la tamización de los gránulos con un par de cedazos caseros, para aislar la fracción milimétrica.
- **H₂**. El reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb se construye en el hábitat rural disperso con el material adquirido, a lo sumo, en una ferretería. Y facilita el contacto eficiente entre el adsorbente y el agua de consumo humano enriquecida con As, impulsada solo por la gravedad, cuando la relación entre la longitud del lecho de HAb y el diámetro interno de la columna es mayor de 1 y, en simultáneo, las relaciones entre el diámetro interno de la columna o la longitud del lecho de HAb y el diámetro medio del gránulo de HAb son mayores de 10 y de 100, respectivamente.
- **H₃**. En el reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb instalado en el hábitat rural disperso, dadas la caída de presión y la composición química del agua afluyente constantes, el mínimo diámetro medio del gránulo de HAb; el tiempo de contacto de lecho vacío razonable, determinado por la velocidad superficial mínima y la longitud del lecho de HAb máxima; y el diámetro interno de la columna máximo aumentan el volumen de agua tratada con una concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$.
- **H₄**. El reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb, instalado en el hábitat rural disperso, produce agua tratada que cumple los requisitos legales (concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$; concentración másica de F comprendida entre 0,8 y $1,3 \text{ mg L}^{-1}$; concentración másica de Ca menor o igual que 160 mg L^{-1} ; concentración másica de P menor o igual que 304 mg L^{-1} ; concentración másica de dureza total menor o igual que $400 \text{ mg L}^{-1}\text{CaCO}_3$; concentración másica de SDT menor o igual que 1500 mg L^{-1} ; turbidez menor o igual que 3 UNT; pH comprendido entre 6,5 y 8,5; Coli-

predecible para un grupo o población”; y, finalmente, la *investigación explicativa* “pretende establecer las causas de los eventos, sucesos o fenómenos que se estudian”.

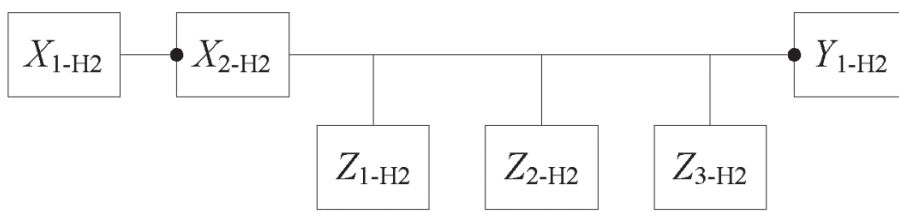
formas menor o igual que 3 NMP; *Escherichia Coli* en 100 mL: ausencia y *Pseudomona Aeruginosa* en 100 mL: ausencia) y cumple los requisitos técnicos adicionales (cantidad de agua igual que 30 L d⁻¹, funcionamiento seguro, robustez, fiabilidad, solidez ambiental) y económicos (costo del agua tratada menor o igual que 468,75 ARS mes⁻¹).

Explican Hernández Sampieri, Fernández Collado y Baptista Lucio (2010: 96) que las *hipótesis de investigación*, también llamadas hipótesis de trabajo, son “proposiciones tentativas sobre la o las posibles relaciones entre dos o más variables”. Los autores destacan que las hipótesis de trabajo, a su vez, pueden ser *descriptivas* (de un valor o dato pronosticado), *correlacionales*, *de diferencia de grupos* y *causales* (o *explicativas*). Y, por último, que serán *direccionales* o *no direccionales*, según añadan o no, a la existencia de una relación entre las variables, la dirección esperada de esta relación. Las hipótesis de trabajo, entonces, relacionan variables (X_{i-H_i} e Y_{i-H_i}). Ninguna de estas es antecedente o consecuente en una correlación; en cambio, si la relación es causal, las causas supuestas son las variables independientes (X_{i-H_i}) y anteceden a los efectos, las variables dependientes (Y_{i-H_i}). Así las cosas, las hipótesis **H₁**, **H₂** y **H₃** son causales y la hipótesis **H₄** es descriptiva; mientras que las cuatro son, además, direccionales. Más específicamente, **H₁**, **H₂** y **H₃** son hipótesis causales multivariadas; las dos últimas, además, con presencia de variables intervinientes (Z_{i-H_i}), es decir, variables que modifican la relación. La figura 1-10 muestra el esquema de estas relaciones causales. Finalmente, las variables que relacionan las hipótesis de investigación **H₁**, **H₂** y **H₃** y **H₄** se identifican y definen en el próximo subapartado.

HIPÓTESIS 1 (H₁)



HIPÓTESIS 2 (H₂)



HIPÓTESIS 3 (H₃)

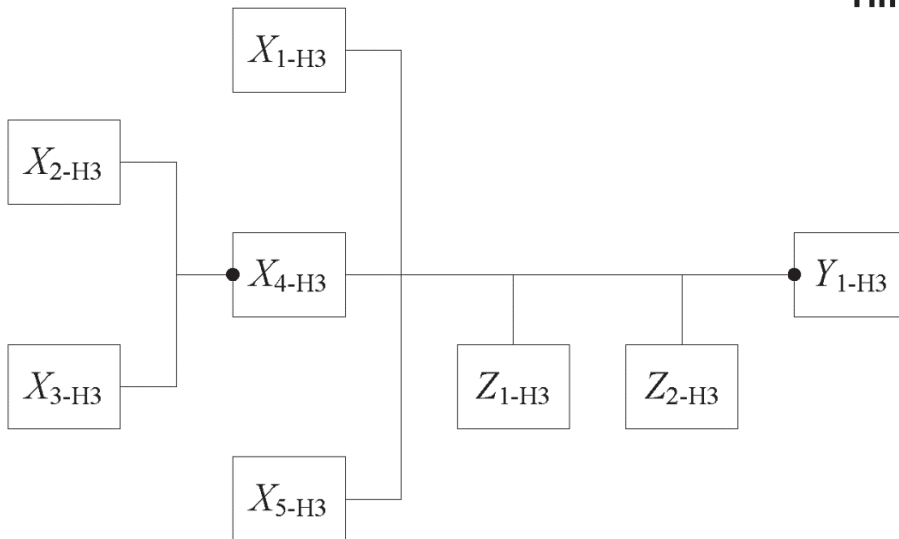


Figura 1-10. Esquema de las relaciones causales que formulan las hipótesis de investigación **H₁** **H₂** y **H₃**.

1.5.4. Definiciones reales y operacionales de las variables de las hipótesis

Es necesario definir las variables de las hipótesis, y demás términos incluidos en ellas, para homogeneizar su significado, asegurarse de que pueden ser “medidas, observadas, evaluadas o inferidas” (Hernández Sampieri *et al.*, 2010: 109); evaluar los resultados de la investigación en su contexto y confrontar la investigación con otras similares. Es necesario definir las de forma conceptual y operacional. Una *definición conceptual* es una definición de diccionarios o de publicaciones especializadas, la que si se adecua a los requerimientos prácticos de la investigación, describiendo la esencia o las características de una variable, se denomina *definición real*. En tanto, una *definición operacional* es “el conjunto de procedimientos y actividades que se desarrollan para medir una variable” (Hernández Sampieri *et al.*, 2010: 111). Las definiciones reales (DR) y operaciones (DO) de las variables de las hipótesis se listan a continuación:

X_{1-H₁}: Destilación seca de fémures vacunos meteorizados realizada en un horno de barro a leña.

DR. Proceso de descomposición, por medio del calor, de los huesos del muslo vacuno fragmentados o degradados de forma total o parcial, que conduce a una separación de sus componentes, entre ellos la HAb; realizado en una construcción para caldear hecha de arcilla, agua y ladrillo, abovedada y provista de chimenea y de una boca por donde se introducen la parte de los árboles que, cortada y hecha trozos, se emplea como combustible y, sucesivamente, el material que se procesa (“Barro [Def. 1]”, 2018; “Destilación seca”, 2014; “Fémur [Def. 1]”, 2018; “Horno [Def. 1]”, 2018; “Leña [Def. 1]”, 2018; “Meteorizar [Def. 1]”, 2018).

DO. Temperatura del horno barro en función del tiempo (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.3.); color del carbón de hueso (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.4.) y análisis gravimétrico de la etapa de destilación seca de los fémures vacunos (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.5.).

X_{2-H₁}: Molienda seca de la HAb en un molino de discos manual para granos.

DR. Reducción del tamaño de la HAb en una máquina para moler la semilla o el fruto de los cereales, compuesta de un disco de acero fijo, la solera; otro disco de acero que se hace girar rápidamente alrededor de un eje y sobre la solera, la muela; y una manivela, para transmitir y regularizar el movimiento producido por la fuerza humana (“Grano [Def. 1]”, 2018; “Molienda seca”, 2014; “Molino [Def. 1]”, 2018; “Molino de discos”, 2014).

DO. Análisis gravimétrico de la etapa de molienda seca (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.5.).

X_{3-H₁}: Tamización de los gránulos con un par de cedazos caseros.

DR. Separación mecánica de una mezcla de partículas de HAb de varios y pequeños tamaños mediante dos utensilios consistentes en aros con sus respectivas mallas de tamaños diferentes

fijadas en estos; el de malla más gruesa, encajado encima del de malla más fina, a través de los cuales pasa la HAb en polvo y entre los cuales queda retenida la HAb granular (“Cedazo [Def. 1]”, 2018; “Criba [Def. 1]”, 2018; “Cribado”, 2014; “Cribar [Def. 1]”, 2018; “Gránulo [Def. 1]”, 2018; “Tamiz [Def. 1]”, 2014; “Tamización [Def. 2]”, 2018).

DO. Análisis gravimétrico de la etapa de tamización (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.5.).

Y_{1-H1}: Hidroxiapatita biológica granular.

DR. Sal mixta formada por calcio (Ca), hidrógeno (H), oxígeno (O) y fósforo (P), enlazados como cationes (Ca^{2+}) y aniones (PO_4^{3-} y OH^-), según la fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; de nombre IUPAC, hidróxido (tris) ortofosfato de pentacalcio; indexada en el *Chemical Abstracts Service Registry Number* (CAS RN o CAS, a secas); originada por un ser vivo; con aspecto de partículas de pequeño tamaño.

DO. Análisis elemental cuantitativo (\Rightarrow *infra* § 2.2.2.1.); microscopía de barrido de electrones y microanálisis (\Rightarrow *infra* § 2.2.2.2.); espectroscopia de absorción en el infrarrojo (\Rightarrow *infra* § 2.2.2.3.); difracción de rayos X (\Rightarrow *infra* § 2.2.2.4.); termogravimetría y análisis térmico diferencial (\Rightarrow *infra* § 2.2.2.5.).

X_{1-H2}: Material adquirido, a lo sumo, en una ferretería.

DR. Conjunto de máquinas, herramientas u objetos de cualquier clase, necesario para el funcionamiento del reactor químico de lecho fijo de HAb, comprado, cuando más, en una tienda donde se venden diversos objetos de metal o de otras materias (“A lo sumo [Def. 1]”, 2018; “Adquirir [Def. 1]”, 2018; “Ferretería [Def. 1]”, 2018; “Material [Def. 8]”, 2018; “Tienda [Def. 4]”, 2018).

DO. Apresto de las materias primas (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.1.) y de los materiales (\Rightarrow *infra* § 3.2.3.1.).

X_{2-H2}: Reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb instalado en el hábitat rural disperso.

DR. Aparato colocado en viviendas o instalaciones de apoyo a la actividad agropecuaria distribuidas en parcelas; diseñado para que en el interior de la columna, un recipiente con forma tubular, relleno de una capa firme de HAb granular, se produzca la reacción química entre esta y el As que transporta el agua afluyente (Banco Mundial, 2007: 8; “Fijo [2. Def. 1]”, 2018; “Lecho”, 2014; “Reactor [Def. 3]”, 2018; “Reactor de lecho fijo”, 2014; “Reactor químico”, 2014).

DO. Procedimiento de inspección y puesta en marcha del reactor químico de HAb (\Rightarrow *infra* § 3.2.3.2.).

Z_{1-H2}: Relación entre la longitud del lecho de HAb y el diámetro interno de la columna.

DR. Resultado de comparar los números que resultan de las medidas de la distancia mayor entre el comienzo y el final de la capa firme de HAb y la anchura interior —que está en la parte de adentro— máxima del recipiente con forma tubular que contiene a la susodicha capa (“Cantidad [Def. 6]”, 2018; “Diámetro [Def. 2]”, 2018; “Fijo [2. Def. 1]”, 2018; “Interior [Def. 1]”, 2018;

“Interno [Def. 1]”, 2018; “Longitud [Def. 1]”, 2018; “Reactor [Def. 3]”, 2018; “Reactor de lecho fijo”, 2014; “Reactor químico”, 2014; “Relación [Def. 9]”, 2018).

DO. Medición de las dimensiones de la columna (\Rightarrow *infra* §§ 3.2.1.5. y 3.2.4.1.) con una cinta métrica de acero.

Z_{2-H₂}: Relación entre el diámetro interno de la columna y el diámetro medio del gránulo de HAb.

DR. Resultado de comparar los números que resultan de las medidas de la anchura interior — que está en la parte de adentro— máxima del recipiente con forma tubular que contiene a la capa firme de HAb, y la media aritmética de la anchura máxima de la partícula de HAb —calculada como la media aritmética del tamaño de las mallas de los tamices entre los cuales quedan retenidas las partículas— (“Cantidad [Def. 6]”, 2018; “Diámetro [Def. 2]”, 2018; “Gránulo [Def. 1]”, 2018; “Interior [Def. 1]”, 2018; “Interno [Def. 1]”, 2018; “Medio [Def. 33]”, 2018; “Partícula [Def. 1]”, 2018; “Reactor [Def. 3]”, 2018; “Reactor de lecho fijo”, 2014; “Reactor químico”, 2014; “Relación [Def. 9]”, 2018).

DO. Medición con una cinta métrica de acero (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.5.) y análisis del tamaño de partículas por tamización (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.5.).

Z_{3-H₂}: Relación entre la longitud del lecho de HAb y el diámetro medio del gránulo de HAb.

DR. Resultado de comparar los números que resultan de las medidas de la distancia mayor entre el comienzo y el final de la capa firme de HAb y la media aritmética de la anchura máxima de la partícula de HAb —calculada como la media aritmética del tamaño de las mallas de los tamices entre los cuales quedan retenidas las partículas— (“Cantidad [Def. 6]”, 2018; “Diámetro [Def. 2]”, 2018; “Fijo [2. Def. 1]”, 2018; “Gránulo [Def. 1]”, 2018; “Lecho”, 2014; “Longitud [Def. 1]”, 2018; “Medio [Def. 33]”, 2018; “Partícula [Def. 1]”, 2018; “Relación [Def. 9]”, 2018).

DO. Medición con una cinta métrica de acero (\Rightarrow *infra* § 3.2.4.1.) y análisis del tamaño de partículas por tamización (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.5.).

Y_{1-H₂}: Contacto eficiente entre el adsorbente y el agua de consumo humano enriquecida con As, impulsada solo por la gravedad.

DR. Acción y efecto de acercarse dos cosas, el agua de consumo humano con concentración de As alta de origen natural, empujada únicamente por la fuerza de gravedad, y la HAb granular; de modo de conseguir que esta le remueva a aquella el As que transporta y, además, lo inmovilice (“Contacto [Def. 1]”, 2018; “Eficiencia”, 2018; “Eficiente”, 2018; “Enriquecer [Def. 2]”, 2018; “Gravedad [Def. 2]”, 2018; “Impulsar [Def. 1]”, 2018; “Tocar [Def. 8]”, 2018).

DO. Presión, caída de presión y longitud del lecho de HAb en función del tiempo (\Rightarrow *infra* § 3.2.4.1.); velocidad superficial en función del gradiente hidráulico (\Rightarrow *infra* § 3.2.4.2.) y experimentos con trazador artificial (\Rightarrow *infra* § 3.2.5.).

X_{1-H_3} : Diámetro medio del gránulo de HAb.

DR. Media aritmética de la anchura máxima de la partícula de HAb, calculada como la media aritmética del tamaño de las mallas de los tamices entre los cuales quedan retenidas las partículas (“Diámetro [Def. 2]”, 2018; “Gránulo [Def. 1]”, 2018; “Medio [Def. 33]”, 2018; “Partícula [Def. 1]”, 2018).

DO. Análisis del tamaño de partículas por tamización (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.5.).

X_{2-H_3} : Velocidad superficial.

DR. Velocidad volumétrica de flujo (F) (\Rightarrow *infra* § 3.2.2.4.) dividida entre el área de la sección transversal del tubo, o columna, del reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb (A_c) (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.1.).

DO. Cociente entre la masa de agua que efluyó durante un intervalo, medidos con una balanza y un cronómetro, respectivamente, y el producto entre el resultado de medida del intervalo, el área de la sección transversal de la columna —la cuarta parte del producto entre π y el cuadrado del diámetro interno de la columna— y la densidad del fluido a la temperatura de funcionamiento, que se asumió constante e igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ (\Rightarrow *infra* §§ 3.2.1.1. y 3.2.2.4.).

X_{3-H_3} : Longitud del lecho de HAb.

DR. Medida de la distancia mayor entre el comienzo y el final de la capa firme de HAb (“Fijo [2. Def. 1]”, 2018; “Gránulo [Def. 1]”, 2018; “Lecho”, 2014; “Longitud [Def. 1]”, 2018).

DO. Medición con una cinta métrica de acero (\Rightarrow *infra* §.3.2.4.1.).

X_{4-H_3} : Tiempo de contacto de lecho vacío.

DR. Longitud del lecho de HAb (z) dividida entre la velocidad superficial (u_s) (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.2.).

DO. Cociente entre la longitud del lecho de HAb, medida con una cinta métrica de acero (\Rightarrow *infra* § 3.2.4.1.), y el resultado del cociente entre la masa de agua que efluyó durante un intervalo, medidos con una balanza y un cronómetro, respectivamente, y el producto entre el resultado de medida del intervalo, el área de la sección transversal de la columna —la cuarta parte del producto entre π y el cuadrado del diámetro interno de la columna— y la densidad del fluido a la temperatura de funcionamiento, que se asumió constante e igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ (\Rightarrow *infra* §§ 3.2.1.1. y 3.2.2.4.).

X_{5-H_3} : Diámetro interno de la columna.

DR. Anchura interior —que está en la parte de adentro— máxima del recipiente con forma tubular relleno de una capa firme de HAb (“Diámetro [Def. 2]”, 2018; “Interior [Def. 1]”, 2018;

“Interno [Def. 1]”, 2018; “Reactor [Def. 3]”, 2018; “Reactor de lecho fijo”, 2014; “Reactor químico”, 2014).

DO. Medición con una cinta métrica de acero (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.5.).

Z_{1-H_3} : Caída de presión.

DR. Diferencia de presión total entre dos puntos de una instalación causada normalmente por la resistencia por fricción del flujo en un conducto o componente (“Caída de presión”, 2014: \Rightarrow *infra* § 3.2.1.3.).

DO. Medición con una cinta métrica de acero (\Rightarrow *infra* § 3.2.4.1.).

Z_{2-H_3} : Composición química del agua afluente.

DR. Componentes identificados y sus cantidades determinadas mediante análisis químico en el agua que fluye hacia el reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb (“Afluente [Def. 1]”, 2018; “Afluir [Def. 3]”, 2018; “Análisis químico [Def. 1]” 2018).

DO. Composición química y muestreo de las aguas enriquecidas con As o F (\Rightarrow *infra* § 4.2.1.2.).

Y_{1-H_3} : Volumen de agua tratada cuya concentración másica de As es menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

DR. Extensión tridimensional de agua que ha sufrido tratamiento en el reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb, cuya masa de As dividida entre dicha extensión es menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (“Agua tratada”, 2014; “Extensión [Def. 3]”, 2018; “*Mass concentration*”, 2014; “Volumen [Def. 2]”, 2018; BIPM, 2008: 27).

DO. Medición del volumen de agua tratada con un tanque aforado (\Rightarrow *infra* § 3.2.2.3.), y de la concentración másica de As con espectrometrías de emisión atómica o de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES o ICP-MS, por sus siglas en inglés: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* o *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) (\Rightarrow *infra* § 4.2.1.3.).

X_{1-H_4} , X_{2-H_4} , X_{3-H_4} , X_{4-H_4} , X_{5-H_4} y X_{6-H_4} : Concentraciones másicas de As, F, Ca, P, dureza total y SDT.

DR. Masa de As, F, Ca, P, dureza total o SDT dividida entre el volumen de la mezcla (BIPM, 2008: 27; “*Mass concentration*”, 2014).

DO. As: ICP-AES o ICP-MS (\Rightarrow *infra* § 4.2.1.3.); F: potenciometría con electrodo selectivo de fluoruro (\Rightarrow *infra* § 4.2.1.4.); Ca y P: ICP-AES (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.5.); dureza total: titulación complejométrica (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.4.); SDT: conductividad (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.2.).

X_{7-H_4} : Turbidez.

DR. Absorbancia aparente de la radiación incidente debida a la dispersión, es decir, la redirección de un rayo de luz debido a la interacción con aerosoles (disolución en la cual la fase disper-

sa es un sólido, un líquido o una mezcla de ambos y la fase continua es un gas, generalmente aire) (“*Aerosol*”, 2014; “*Light scattering*”, 2014; “*Turbidity*”, 2014).

DO. Nefelometría (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.2.).

X_{8-H_4} : pH.

DR. Inversa del logaritmo decimal de la actividad de los iones hidrógeno(1 +) (“pH”, 2014).

DO. Potenciometría con electrodo de pH (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.3.).

X_{9-H_4} , X_{10-H_4} y X_{11-H_4} : Bacterias Coliformes, *Escherichia Coli* en 100 mL y *Pseudomonas aeruginosa* en 100 mL.

DR. Bacterias Coliformes: Variedad de bacilos aerobios y anaerobios facultativos, gramnegativos y no esporulados capaces de crecer en presencia de concentraciones relativamente altas de sales biliares que fermentan la lactosa y producen ácido o aldehído en 24 horas a 35-37 °C. *Escherichia Coli*: Bacteria del grupo de las coliformes totales, miembro del subgrupo de las coliformes termotolerantes (las que son capaces de fermentar lactosa a 44-45 °C), que se distingue por su capacidad para producir indol a partir de triptófano o por la producción de la enzima β -glucuronidasa. *Pseudomonas aeruginosa*: Bacilo gramnegativo aerobio con un flagelo polar; cuando se cultiva en medios adecuados, produce piocianina (pigmento azulado no fluorescente) y, en algunos casos, también pioverdina (pigmento verde fluorescente); al igual que otras pseudomonas fluorescentes, produce catalasa, oxidasa y NH_3 a partir de la arginina; y puede crecer en citrato como única fuente de C (OMS, 2018b: 290 y 342-344).

DO. Aislamiento y enumeración de Bacterias coliformes, *Escherichia Coli* y *Pseudomonas aeruginosa* (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.1.).

X_{12-H_4} : Cantidad de agua.

DR. Porción de una magnitud, en este caso, el volumen de agua (“Cantidad [Def. 1]”, 2018).

DO. Volumen de agua diario medido con un tanque aforado (\Rightarrow *infra* § 3.2.2.3.).

X_{13-H_4} : Robustez y fiabilidad.

DR. De funcionamiento estable y que ofrece seguridad o buenos resultados (“Fiabilidad [Def. 1]”, 2018; “Fiable [Def. 2]”, 2018; “Firme [Def. 1]”, 2018; “Robustez”, 2018; “Robusto [Def. 1]”, 2018).

DO. Matriz de riesgos del reactor (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.6.).

X_{14-H_4} : Solidez ambiental.

DR. No genera impactos ambientales —cambios en el medio ambiente— adversos (“Impacto ambiental”, 2014).

DO. Análisis del ciclo de vida del reactor (\Rightarrow *infra* § 5.2.2.7.).

X_{15-H_4} : Costo del agua tratada.

DR. Cantidad que se paga por el agua que ha sufrido tratamiento (“Agua tratada”, 2014; “Costo [Def. 1]”, 2018).

DO. Costos de la tecnología y asequibilidad del agua (\Rightarrow *infra* § 5.2.3.1.).

Luego de esta introducción general, el trabajo de tesis se completa con otros cuatro capítulos. El segundo capítulo ofrece las consideraciones sobre la elección del material adsorbente; el tercero fundamenta la razón por la cual se diseñó y desarrolló un reactor químico de lecho fijo catalítico; el cuarto explica la identidad del adsorbato y su interacción con el adsorbente; por último, el quinto capítulo desarrolla la etapa de validación del proceso de diseño y desarrollo del reactor químico de HAb en dos sitios de la República Argentina donde habita población rural dispersa: el sitio Médanos, en el sudoeste de la Provincia de Buenos Aires y el sitio Los Pereyra, en el este de la Provincia de Tucumán.

2. LA HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. Objetivo específico OE₁ e hipótesis de investigación H₁

En este capítulo se desarrolla el objetivo específico OE₁ y se contrasta la hipótesis de investigación H₁, cuyos enunciados se transcriben a continuación:

- OE₁. Establecer un método de producción —extracción y reducción del tamaño de las partículas— de HAb granular para los habitantes rurales dispersos, sobre la base de los materiales y los métodos a su alcance.
- H₁. Un habitante rural disperso produce HAb granular si aplica tres operaciones unitarias sucesivas: en primer lugar, la destilación seca de fémures vacunos, meteorizados en osarios, realizada en un horno de barro a leña, cuyo perfil de temperatura permite extraerles la HAb a los huesos; en segundo lugar, la molienda seca de esta en un molino de discos manual para granos, para reducir su tamaño de partícula; y, por último, la tamización de los gránulos con un par de cedazos caseros, para aislar la fracción milimétrica.

2.1.2. La hidroxiapatita

2.1.2.1. Consideraciones generales

El nombre común hidroxiapatita (HA)¹ y su equivalente IUPAC, hidróxido (tris) ortofosfato de pentacalcio, son las denominaciones de una sal mixta formada por Ca, H, O y P, enlazados como

¹ En este trabajo, como en las referencias bibliográficas modernas, la hidroxiapatita se abrevia HA, y no HAP (o HAp), como era usual hace algunos años, puesto que esta abreviatura se utiliza en español para referir a los hidrocarburos aromáticos poliiinsaturados.

cationes (Ca^{2+}) y aniones (PO_4^{3-} y OH^-), según la fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. El compuesto químico está indexado en el *Chemical Abstracts Service Registry Number* (CAS RN o CAS, a secas) con el identificador numérico 1306-06-5. Algunas propiedades físicas de la HA, relevantes para este trabajo, se compilan en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Algunas propiedades físicas de la hidroxiapatita.

| Propiedad física | Unidad | Valor |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|
| Fórmula molecular | ... | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ |
| Masa molar | g mol^{-1} | 502,31 |
| Relación molar Ca/P | adim | 1,67 |
| Estado de agregación | ... | Sólido |
| Aspecto | ... | Polvo |
| Color | ... | Blanco |
| Dureza | Mohs | 5 |
| Tenacidad | ... | Quebradiza |
| Punto de fusión | $^{\circ}\text{C}$ | 1100 |
| Solubilidad en agua | g L^{-1} | 0,3 |

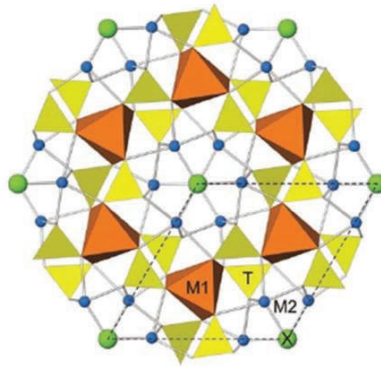
Los datos se recolectaron de “CAS 1306-06-5: Hydroxyapatite” (n.d.).

La HA, además de un compuesto químico, es un mineral. Se originó tanto de modo abiótico, en la tierra o en los meteoritos, como mediada por la biología, a partir del guano o de la orina, o directamente como un biomineral, la hidroxiapatita biológica (HAb). Es así que está presente en las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y, además, la generan algunos seres vivos (RRUFF Project e IMA, 2017). La palabra hidroxiapatita deriva de la evolución del léxico mineralógico. Werner (1788) denominó apatita, voz griega que significa engañar, a los fosfatos con fórmula simplificada del tipo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (donde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ u OH), debido a que el mineral es fácil de confundir con otras especies. Damour (1856) descubrió en Suiza la HA y la llamó *hydro-apatite*, nombre que Schaller (1912) cambió por *hydroxyapatite*. Más recientemente, Burke (2008) la nombró *apatite-(CaOH)*, para mejorar la búsqueda en las bases de datos. Finalmente, Pasero *et al.* (2010) desambiguaron la nomenclatura: renombraron el mineral como *hydroxylapatite*, y llamaron *hydroxylapatite-M* a su isomorfo, la *apatite-(CaOH)-M*.

Mills, Hatert, Nickel y Ferraris (2009) estandarizaron las jerarquías de los grupos minerales, y ubicaron a la HA dentro de la clase de los fosfatos, puesto que su anión complejo principal es el PO_4^{3-} . No integra subclases —solo los boratos y los silicatos lo hacen—, ni familias. Pertenece al supergrupo de las apatitas (sus grupos coordinados son el *hedyphane*, la *belovite*, la

britholite y la *ellestadite*), que se caracteriza por la fórmula cristalográfica genérica y la estructura cristalina que presentan la ecuación (2-1) y la figura 2-1, respectivamente.

A



B

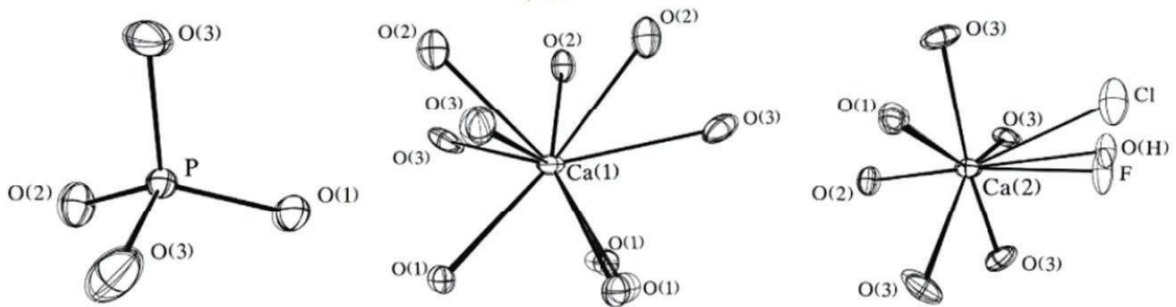
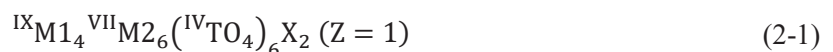


Figura 2-1. Estructura cristalina de la apatita. (A) Vista a lo largo del eje c. La celda unitaria está delimitada. Los poliedros centrados M1 (naranja/marrón) se representan como seis pliegues coordinados de metaprismas (solo los enlaces a O(1) y a O(2) se incluyen en esta representación poliédrica). Dos de los siete enlaces del M2 (azul) se solapan en esta proyección, por lo tanto, solo cinco están visibles, entre ellos el enlace con el X (verde). (B) Dibujos del tetraedro T (izquierda) y de los poliedros M1 (centro) y M2 (derecha) para los tres miembros terminales del grupo de las apatitas (T = P; M1 = M2 = Ca y X = F⁻, Cl⁻ u OH⁻). Cada capa es la superposición de los poliedros análogos para la fluorapatita, la clorapatita y la HA. Se aprecia que el P, el Ca1 y el Ca2 están coordinados a cuatro, nueve y siete átomos, respectivamente; asimismo, en función de los diferentes entornos que circundan los átomos, se distinguen tres tipos de O, enlazados a los dos tipos de Ca y al P [O(1), O(2) y O(3)]. Fuentes: (A) Reimpreso de Pasero, M., Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J. y White, T. J. *European Journal of Mineralogy* 2010, 22(2), 163–179. Copyright 2010 E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. (B) Reimpreso de Kohn M., Rakovan, J. F. y Hughes, J. M. (eds.). *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*, 1.^a ed. Copyright 2002. Mineralogical Society of America.



Donde IX, VII y IV, los superíndices izquierdos, indican los números de coordinación ideales y M1, M2, T y X son los sitios principales. Ocupan los sitios M1 y M2, especies catiónicas [Ca²⁺, plomo(2+) (Pb²⁺), bario(2+) (Ba²⁺), estroncio(2+) (Sr²⁺), Mn²⁺, Na⁺, cerio(3+) (Ce³⁺), lantano(3+) (La³⁺), itrio(3+) (Y³⁺) o bismuto(3+) (Bi³⁺)], el sitio T, especies formadoras de

aniones (Z) [fósforo(5+) (P^{5+}), vanadio(5+) (V^{5+}), arsénico(5+) (As^{5+}), silicio(4+) (Si^{4+}), azufre(6+) (S^{6+}) y boro(3+) (B^{3+})] y el sitio X, especies aniónicas monovalentes [F^- , Cl^- y OH^-].

Finalmente, al igual que la fluorapatita y la clorapatita, la HA es uno de los miembros terminales del grupo de las apatitas. En estos tres compuestos, un mismo catión metálico, el Ca^{2+} , ocupa los sitios M1 y M2 de la ecuación (2-1); el P^{5+} hace lo propio con el sitio T; mientras que el F^- , el Cl^- o el OH^- ocupan, en cada caso, el sitio X. De este modo, la fórmula cristalográfica que representa el modelo estequiométrico de la HA es la siguiente:



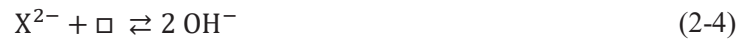
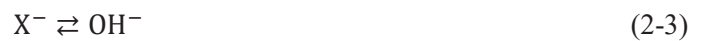
2.1.2.2. *Propiedades químicas*

La HA, como las demás apatitas, se adaptan a la sustitución química y a la distorsión de la estructura de un modo muy notable. Pasteris (2016) destaca que esta adaptabilidad químico-estructural de la HA se revela, como bien afirman Pan y Fleet (2002: 39), Ewing y Wang (2002: 692), Knudsen y Gunter (2002: 363 y ss.) y Elliott (2002: 442 y ss.), respectivamente, en su capacidad para:

- aceptar en disolución sólida hasta casi la mitad de los elementos de la tabla periódica;
- retener o recuperar su cristalinidad una vez que los elementos radiactivos (U, por ejemplo) incorporados a su estructura decaen y la dañan;
- formar depósitos de apatita de grandes volúmenes por precipitación acuosa a baja temperatura o por cristalización ígnea a altas temperaturas; y
- constituir dos tipos de HAB.

En relación con la capacidad de la HA para aceptar otros elementos químicos en su red cristalina, Pan y Fleet (2002: 19-33), no solo expusieron el estado de la cuestión sobre el tema, sino también clasificaron las sustituciones químicas y propusieron los mecanismos de compensación de las cargas en estas reacciones, en particular, los que rigen la adsorción de las tierras raras (REE, por sus siglas en inglés: *Rare Earth Elements*), elementos que por su presencia en los residuos de la industria nuclear suscitan un interés particular. En concreto, los autores recolectaron datos sobre estudios en apatitas naturales y sintéticas, con o sin equivalentes naturales; discutieron los resultados, respecto a la fluorapatita, el mineral y compuesto más estudiado del grupo; y, finalmente, concluyeron que las apatitas, entre ellas la HA, incorporan elementos químicos a su estructura a partir de reacciones de sustitución del OH^- en el sitio X por aniones, moléculas o vacantes; del PO_4^{3-} en el sitio TO_4 por aniones y del Ca^{2+} en los sitios metálicos M1 y M2 por cationes.

En primer lugar, pueden sustituir al OH^- , otros aniones monovalentes (X^-), como el fluoruro (F^-), el yoduro (I^-), el superóxido (O_2^-), el ozono (O_3^-), el metaborato (BO_2^-), el cianato (NCO^-), el NO_3^- y el NO_2^- ; los aniones divalentes (X^{2-}), como el óxido (O^{2-}), el carbonato (CO_3^{2-}), el peróxido (O_2^{2-}), el sulfuro (S^{2-}), el cianamida (NCN^{2-}) y el dioxidonitrato (NO_2^{2-}); las moléculas neutras, como el H_2O , el O_2 , el CO_2 y el argón (Ar); las moléculas orgánicas, como la glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), el acetato y el amino 2 etilfosfato; las vacantes (\square) y los grupos de vacantes. Cada una de estas sustituciones del OH^- en el sitio X de la HA así como la conservación de la neutralidad de la carga se explican a partir de alguna de las siguientes reacciones químicas de sustitución:

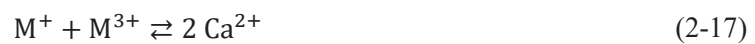


En segundo lugar, pueden sustituir al PO_4^{3-} , los aniones tetraédricos: bivalentes, como el sulfato (SO_4^{2-}), el selenato (SeO_4^{2-}), el cromato (CrO_4^{2-}) y el tetrafluoroberilato (BeF_4^{2-}); trivalentes, como el arseniato (AsO_4^{3-}), el ortovanadato (VO_4^{3-}), el (MnO_4^{3-}) y el cromato (CrO_4^{3-}); tetravalentes, como el ortosilicato (SiO_4^{4-}), el ortogermanato (GeO_4^{4-}) y el fluorotrioxoantimoniato(III) ($\text{SbO}_3\text{F}^{4-}$) y pentavalentes, como el nitrurotrioxosilicato(IV) ($\text{SiO}_3\text{N}^{5-}$) y el borato (BO_4^{5-}); y los aniones poliédricos, como el CO_3^{2-} , el ortoborato (BO_3^{3-}) y el pentaóxoreniato(VII) (ReO_5^{3-}). Cada una de estas sustituciones del PO_4^{3-} en el sitio T de la HA así como la conservación de la neutralidad de la carga se explican a partir de la ecuación (2-7) o de alguna de las siguientes reacciones químicas:





Por último, pueden sustituir al Ca^{2+} , otros cationes divalentes, como el Sr^{2+} , el Pb^{2+} , el Cd^{2+} , el Mg^{2+} , el Mn^{2+} y el Ba^{2+} ; los cationes monovalentes, como el Na^+ y el NH_4^+ ; los cationes trivalentes de los REE, como el Ce^{3+} , el disprosio(3+) (Dy^{3+}), el erbio(3+) (Er^{3+}), el europio(3+) (Eu^{3+}), el gadolinio(3+) (Gd^{3+}), el holmio(3+) (Ho^{3+}), el La³⁺, el lutecio(3+) (Lu^{3+}), el neodimio(3+) (Nd^{3+}), el praseodimio(3+) (Pr^{3+}), el prometio(3+) (Pm^{3+}), el samario(3+) (Sm^{3+}), el escandio(3+) (Sc^{3+}), el terbio(3+) (Tb^{3+}), el tulio(3+) (Tm^{3+}), el iterbio(3+) (Yb^{3+}) y el Y^{3+} ; los cationes tetravalentes, como el torio (Th^{4+}) y el uranio(4+) (U^{4+}) y los cationes hexavalentes, como el uranio(6+) (U^{6+}). Cada una de estas sustituciones del Ca^{2+} en los sitios M1 y M2 de la HA así como la conservación de la neutralidad de la carga se explican a partir de las ecuaciones (2-5), (2-6), (2-8), (2-10), (2-11), (2-13), (2-14); o de alguna de las siguientes reacciones químicas:



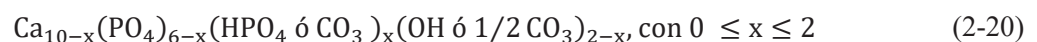
Esta notable aptitud para incorporar otros iones a su estructura constituye, sin dudas, la principal propiedad química de la HA, en la cual se basan sus aplicaciones geológicas, arqueológicas, paleoambientales, industriales y ambientales, entre estas, por supuesto, la que justifica estudiar cómo la hidroxiapatita biológica interactúa con los iones H_2AsO_4^- y $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ disueltos en el agua natural cuando el pH está comprendido entre 6 y 9.

2.1.3. La hidroxiapatita biológica

2.1.3.1. Diferencias con la hidroxiapatita sintética

La HAb es uno de los ciento veintiún (121) biominerales aprobados por la Asociación Mineralógica Internacional (IMA, por sus siglas en inglés: *Internacional Mineralogical Association*) (RRUFF Project e IMA, n.d.), que integran el reino mineral, de acuerdo con la definición de biomineral de Skinner (2005), un complemento de la de mineral de Nickel (1995), aceptada en un principio por la IMA, que solo consideraba mineral a una especie si en su génesis habían intervenido procesos geológicos. Desde el punto de vista cuantitativo, la HAb representa la única fuente significativa de HA mineral, en virtud de que la fluorapatita constituye la fase mineral principal en las rocas ígneas (Piccoli y Candela, 2002: 255) y metamórficas (Spear y Pyle, 2002: 295) y la fluorapatita carbonatada, en las rocas sedimentarias (Knudsen y Gunter, 2002: 363). Este biomineral lo generan, asociado a matrices orgánicas, los animales vertebrados, en los que forma parte de los tejidos duros, como los huesos, la dentina, el esmalte, los cuernos, las escamas y las espinas. Combes, Cazalbou y Rey (2016) expusieron el estado de la cuestión sobre la estructura y la composición de los biominerales apatíticos —entre ellos, la HAb—, describieron cómo se forman, sus singularidades evolutivas y madurativas; y, finalmente, resumieron cómo influyen sobre las propiedades de los tejidos, y sobre los comportamientos biológicos de estos.

La HAb presenta diferencias respecto de la HA en cuanto a la estructura y a la fórmula química: cristaliza en el grupo espacial hexagonal $P6_3/m$ (la HA lo hace en el monoclinico $P2_1/b$), forma nanocristales, de cristalinidad menor que la HA, en los que el CO_3^{2-} sustituye parcialmente al PO_4^{3-} (apatita carbonatada tipo B) o al OH (apatita carbonatada tipo A) y el hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) hace lo propio con el PO_4^{3-} . De este modo, la fórmula química de la HAb se aparta del modelo estequiométrico y toma la siguiente forma:



Como todas las sustituciones, estas en que intervienen los iones bivalentes exigen, también, una compensación de la carga para mantener la neutralidad eléctrica de la celda unitaria. Por ejemplo, cuando x moles de HPO_4^{2-} , bivalente, reemplazan a x moles de PO_4^{3-} , trivalente, la celda adquiere una carga neta de +1; en consecuencia, la compensación de la carga se manifiesta cuando x moles de Ca^{2+} , bivalente, y x moles de OH^- , monovalente, migran hacia la disolución dejando dos lugares vacantes en la red cristalina. De esta manera, la HAb resulta deficiente en Ca y OH respecto a la HA.

En la actualidad, la fórmula cristalográfica que propone la ecuación (2-2) es la más exacta, sin embargo, aún exige una adecuación al modelo superficial de las apatitas de Rey, Combes,

Drouet, Sfihi y Barroug (2007), que presenta la figura 2-2; ciertamente, el que representa mejor a la HAb. Este modelo postula la existencia de una capa superficial hidratada, donde el Ca^{2+} está

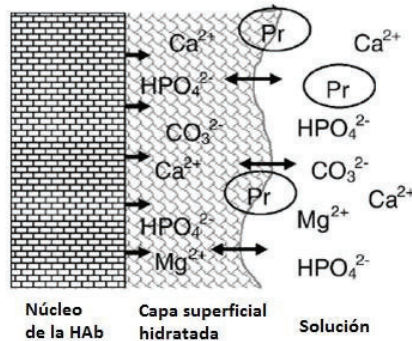
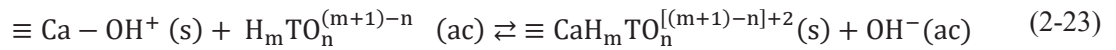
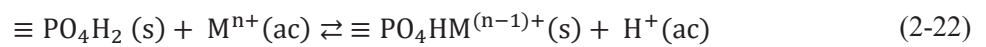
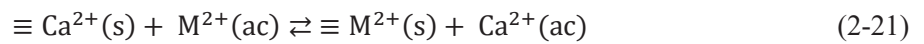


Figura 2-2. Esquema de las reacciones que involucran a la capa superficial hidratada. La estructura de la capa hidratada consiste de un grupo de iones débilmente enlazados, los cuales pueden incorporarse a la HAb en crecimiento o intercambiarse por especies de la disolución, como otros iones o grupos cargados de las proteínas (Pr). Adaptado de Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H. y Barroug, A. *Materials Science and Engineering C* **2007**, 27(2), 198–205. Copyright 2007 Elsevier.

disuelto junto con el CO_3^{2-} y el HPO_4^{2-} , dos iones ajenos a la estructura de la HA estequiométrica, que crean, en consecuencia, un ambiente no apatítico. Estos iones están débilmente enlazados, o lo que es lo mismo, son relativamente móviles; por lo tanto, pueden incorporarse al núcleo de la HAb, ambiente apatítico en crecimiento, o bien intercambiarse por especies de la disolución, como los iones disueltos o los grupos cargados de las proteínas. En la capa hidratada, interfase entre la HAb y los alrededores, ocurren numerosas funciones de los tejidos duros; sin embargo, el núcleo de esta es más reactivo en algunos procesos, entre ellos el de envejecimiento (maduración, para el caso de los huesos). De este modo, un tejido duro evoluciona lentamente mientras se consume la capa superficial hidratada, aunque la dirección hacia donde lo hace depende de la composición de la disolución. Así, la HAb nueva, rica en HPO_4^{2-} , se forma de un ambiente no apatítico (durante la regeneración ósea, por ejemplo), y evoluciona hacia una HAb estequiométrica, como la del esmalte, si la disolución no posee CO_3^{2-} , o hacia una apatita carbonatada, como la de la dentina, si la disolución es rica en CO_3^{2-} .

La HAb, como la HA, experimenta incorporaciones de iones a la red cristalina mediante reacciones de sustitución como las que describen las ecuaciones (2-13) a (2-19). Sin embargo, su cristalinidad, menor que la de la HA, le confiere un área superficial mayor y, por ende, una solubilidad también mayor, que la torna más reactiva. En consecuencia, a diferencia de esta, experimenta en mayor grado reacciones químicas superficiales como las descritas en § 1.2.2. Estas reacciones heterogéneas ocurren en la interfase entre el sólido y el agua circundante.

Cuando se suspende en un medio acuoso, la HAb libera, hasta satisfacer su producto de solubilidad, iones Ca^{2+} , OH^- y, también, PO_4^{3-} y CO_3^{2-} , que se hidrolizan, en el intervalo de pH de las aguas naturales, hasta HPO_4^{2-} y HCO_3^- . Tanto los iones que proceden de la HAb, como los propios del medio acuoso (H^+ y OH^-) y los complejos que se forman entre ellos se adsorben sobre esta y generan, de este modo, sitios superficiales reactivos, entre ellos, $\equiv \text{Ca}^{2+}$, $\equiv \text{PO}_4\text{H}_2$ (hidrogenofosfato protonado) y $\equiv \text{Ca} - \text{OH}^+$, sobre los cuales los cationes metálicos y los aniones se adsorben según las reacciones que describen las siguientes ecuaciones químicas:



Las ecuaciones (2-21) y (2-22) representan dos procesos de adsorción de cationes metálicos sobre sitios superficiales de la HAb; la primera describe un intercambio iónico y la segunda, una adsorción específica, como la ecuación (A-19). Por su parte, la ecuación (2-23) representa un proceso de adsorción de aniones, como la ecuación (A-22), específicamente la adsorción de un oxoanión. En cada caso, $\equiv \text{M}^{2+}$, $\equiv \text{PO}_4\text{HM}^{(n-1)+}$ y $\equiv \text{CaH}_m\text{TO}_n^{[(m+1)-n]+2}$ representan los complejos superficiales que se forman.

2.1.3.2. El hueso

La HAb que se utilizó en el reactor químico sobre el que trata esta investigación la genera el ganado vacuno, ampliamente diseminado sobre el hábitat disperso de la llanura chaco pampeana, en el hueso, más exactamente en el fémur. Según el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), el hueso se define como “cada una de las piezas duras que forman el esqueleto de los vertebrados”, y el fémur, como “el hueso del muslo, que se articula por uno de sus extremos con el coxis y por el otro con la tibia y el peroné”. Para la histología, el tejido óseo es un tejido conectivo especializado; es decir, no solo brinda sostén y nutrición a los demás tejidos, sino también realiza funciones específicas, entre ellas, interviene en los procesos metabólicos, como depósito de Ca y P. Está compuesto, como todo tejido conectivo, por las células y por la sustancia intercelular, en este caso, la matriz ósea, formada de fibras y de sustancia fundamental. Constituyen las fibras y la sustancia fundamental, en las primeras, solo el colágeno tipo I y, en la segunda, los proteoglicanos y, en mayor proporción, la HAb. Esta asociación entre el colágeno y la HAb es responsable de la resistencia y la dureza características del tejido óseo.

Según su morfología, los huesos se clasifican en planos, cortos y largos, como el fémur. Estos, a su vez, se dividen en tres porciones: la diáfisis, parte intermedia, delgada y larga, donde se aloja la médula ósea; la epífisis, parte distal, más gruesa y redondeada; y la metáfisis, rica en cartílago, intermedia entre las anteriores (Bloom y Fawcett, 1995).

2.1.4. Usos de la hidroxiapatita

2.1.4.1. Geológicos, arqueológicos y paleoambientales

La roca apatítica y el hueso incorporan elementos traza, algunos de ellos radiactivos (U y Th), característicos del compartimento ambiental donde residen. Esta singularidad permite que la HA, entre otros fosfatos, se utilice como geocronómetro isotópico, para datar fenómenos que ocurrieron a temperaturas altas² y enfriamientos, a partir de los análisis de las series U-Th-Pb (Harrison, Catlos y Montel, 2002: 549-550) y (U – Th)/He (Farley y Stockli, 2002: 559), respectivamente. El hueso incorpora los elementos traza desde la dieta, si está vivo, o desde el agua de poro del lugar de entierro, si está fosilizado; en ambos casos, a partir de mecanismos diferentes, y en cantidades, también, diferentes. En el análisis de la composición de estos elementos en los huesos antiguos estriban los usos arqueológicos y paleoambientales de la HA. Trueman y Tuross (2002: 506-512) destacan, entre los primeros, la datación de los huesos mediante la serie del U y el análisis de la dieta de los seres humanos ancestrales³; y, entre los usos paleoambientales, el análisis en los detritus de los peces (ictiolitos) de los REE (se concentran en el hueso *post mortem*), del Ce, de los patrones de REE y de los isótopos de Nd, para reconstruir, al momento en que se enterraron los huesos, la composición química del agua de mar, el ambiente *redox*, los mecanismos de transporte a gran escala y la historia de la circulación de los océanos, respectivamente.

2.1.4.2. Biomédicos

Un biomaterial es un material artificial de metal, de cerámica, de polímero o compuesto que se utiliza para reparar, asistir o reemplazar un tejido o un órgano dañado o perdido. Para la medicina y la odontología, la HA es un biomaterial cerámico —cemento, sinterizado o revestimiento de metales— que se implanta en los huesos o los dientes. Por otra parte, los implantes se clasifican, según cómo interactúan con el organismo receptor, en inertes, bioactivos y reabsorbibles. Un implante inerte es insoluble, solo induce una respuesta fisiológica en el cuerpo, que forma una cápsula fibrosa para aislar el objeto; uno bioactivo, en cambio, mientras se disuelve lentamente,

² La cristalización de las rocas ígneas, la cadencia del metamorfismo prógrado y las huellas de fisión.

³ Mientras los animales marinos ingirieron los elementos traza, principalmente, desde el agua de mar, muy amortiguada, poco susceptible a las variaciones de su composición química, los animales terrestres lo hicieron esencialmente desde la comida; por lo tanto, en estos pueden asociarse distintos patrones de los elementos traza con distintas fuentes de alimentación.

promueve la formación de una capa de HAb, que constituye la interfaz con el tejido; un implante reabsorbible, además de bioactivo, eventualmente puede ser reemplazado por tejido nuevo *in vivo*, idealmente a tasas de reabsorción y reemplazo similares. Un implante de HA debe ser bioactivo y reabsorbible. Gross y Berndt (2002) y Pasteris (2016) expusieron el estado de la cuestión sobre los usos biomédicos de la HA, entre los cuales, los más frecuentes son: los implantes otorrinolaringológicos (HA) y dentales (HA y revestimiento de HA), la reconstrucción maxilofacial (HA y compuesto de HA- polímero), el aumento del reborde alveolar mandibular (compuestos HA-hueso autógeno e HA-polímero), la obliteración de la bolsa periodontal (HA y compuesto de HA-polímero), los dispositivos de acceso percutáneo (HA) y ortopédicos portantes (HA), las articulaciones (HA) y la cirugía de la columna (HA).

2.1.4.3. Industriales

En los vacunos, los fémures y los huesos de la cabeza forman los huesos de faena, únicos de la especie que no integran cortes de carne de relevancia comercial; en consecuencia, constituyen un subproducto de la industria frigorífica. En la República Argentina, hoy en día se extrudan y se prensan, de modo que se obtienen dos subproductos elaborados, el sebo⁴ y el *expeller* bovino, o harina de carne y hueso (*bone meal*, en inglés). Este último se usa en la formulación de alimento balanceado para aves, porcinos y animales domésticos, como fuente de proteínas; asimismo, se usa como materia prima en la manufactura de fertilizantes (Suparo, 2016). Otros usos industriales de la HA se asocian a dos productos que surgen de la destilación seca de los huesos, el negro de hueso (también, el negro de marfil) y el carbón de hueso (*bone char*, en inglés), o carbón activo de hueso, si es producto de la activación física (www.bonechar.com.br). Si bien los artistas (y los restauradores) usan el primero como pigmento negro, probablemente desde la época de los romanos (Mayer, 1985: 51-52), aún hoy se fabrican los pigmentos *Ivory black* y *Bone black* (<https://shop.kremerpigments.com/en>) y las tintas de grabado *Bone black* (<https://graphicchemical.com>; <https://gamblincolors.com>), *Black F66* y *Carbon Black* (www.charbonnelshop.fr). En cambio, el carbón de hueso, debido a su capacidad para remover contaminantes, encontró su uso industrial principal en la refinación del azúcar (Casamajor, 1879; Morton, 1914), probablemente la primera aplicación de la HA como adsorbente.

⁴ También el sebo se usa en la formulación de alimento balanceado para aves, porcinos y animales domésticos, en este caso, como fuente de energía; asimismo, se usa como materia prima en la fabricación de barnices, de ácidos grasos, de gliceras y de biodiesel (Suparo, 2016).

2.1.4.4. Medioambientales

La versatilidad química de la HA determinó su uso en la restauración ambiental de sitios contaminados con desechos nucleares o industriales: como material en repositorios radiactivos (Ewing y Wang, 2002); como enmienda de los sedimentos, de acuíferos o de suelos, para fijar (o estabilizar) *in situ* los contaminantes y como barrera reactiva permeable (\Rightarrow *supra* § 1.3.1.1.), para removérselos al agua. Como enmienda, en reactores químicos de laboratorio, la HA fijó, en sedimento contaminado con desechos radiactivos del sitio Savannah River (Estados Unidos de América), U y Ni (además, Al, Ba, Cd, Co, Mn y Pb) (Seaman, Arey y Bertsch, 2001); en suelo contaminado con escombros de una mina de Pb en Nenthead (Inglaterra), Pb, Cd y Zn (Sneddon, Orueetxebarria, Hodson, Schofield y Valsami-Jones, 2006) y, en suelo de un vertedero de residuos sólidos, industriales y municipales (Suecia), Cr, Fe, Hg, Mn y Sr (además, Al, Ca, Cu, Mo, Ni, Pb y Zn) (Modin, Persson, Andersson y van Praagh, 2011). Como BRP, en aguas ácidas de mina, a escala de laboratorio, la HAb removió $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{90}Sr del agua del sitio Mortandad Canyon (Estados Unidos de América) (Conca *et al.*, 2002) y Mn del efluente de una mina de U en Minas Gerais (Brasil) (Sicupira, Tolentino Silva, Leão y Mansur, 2014). En cambio, a escala real, removió, en el sitio de re-enriquecimiento de U de Fry Canyon (Estados Unidos de América), 270 g de U durante 3 años (Naftz *et al.*, 2002) y, en el distrito minero de Silver Valley (Estados Unidos de América), 45 Kg de Cd, 91 Kg de Pb y 4550 Kg de Zn (además, SO_4^{2-} y NO_3^-) durante 5 años (Conca y Wright, 2006).

En la República Argentina, algunos autores, solo a escala de laboratorio, exploraron estos usos medioambientales de la HA —y de la HAb—. Leyva *et al.* (2001) y Gómez del Río, Morando y Cicerone (2004), a partir de reactores discontinuos, estudiaron la capacidad de la HA para removerle al agua sintética, respectivamente, un metaloide formador de aniones, el Sb, y tres metales formadores de cationes, el Cd, el Co y el Zn. Los autores afirmaron que la HA es un muy buen adsorbente de estos elementos; asimismo, en el segundo caso, cuando compararon su rendimiento con el de la calcita, ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas, concluyeron que es más eficiente que esta, pues inmoviliza mayores cantidades de los metales, al tiempo que revela una solubilidad menor en el intervalo de pH de las aguas naturales ($6 < \text{pH} < 9$). Gómez del Río, Sanchez, Morando y Cicerone (2006) replicaron los experimentos con el Cd, el Co y el Zn, aunque en este caso en reactores continuos, y añadieron que sus resultados son muy promisorios para aplicar este material en sistemas de purificación de aguas. Por último, Verdú *et al.* (2012), como parte del diseño de una BRP para un sitio donde se explotó una mina de uranio, observaron, en reactores continuos y discontinuos, que la HAb le removió el F, el U y el Mn a un agua sintética de composición química similar a la del agua ácida de mina del sitio.

Finalmente, la HA se utiliza a escala real en la desfluoración parcial del agua de consumo humano. Entre varias plantas centralizadas, la más renombrada, la de Britton (*South Dakota, USA*), desde 1948, con HA sintética, y a partir de 1953, con carbón de hueso (Maier, 1971: 229-230), funcionó hasta 1971, cuando discontinuó el adsorbente, desde este año más costoso que la alúmina⁵ (Rubel, 1984: 8). La OMS considera al carbón de hueso como una tecnología apropiada para desfluoridar agua (Fawell *et al.*, 2006). Esta institución promovió, en cien hogares de Tailandia, el uso de un dispositivo semejante a un filtro desarrollado en Nueva Zelanda (Roche, 1968), que suministró agua parcialmente desfluorada entre uno y tres meses (Phantumvanit, Songpaisan y Möller, 1988). Más aún, en 1997 introdujo la tecnología en el gran Valle del Rift, uno de los cinco cinturones globales de F: en Tanzania se comercializaron 800 filtros y el ministerio del agua no solo lo diseminó entre otras 2 mil familias, sino que construyó varias plantas en escuelas (Dahi, 2016); asimismo, en colaboración con el EAWAG, la diócesis católica de Nakuru, en Kenya, desde 1998, y la *Oromia Self Help Organization*, en Etiopía, desde 2007, desarrollaron reactores químicos que benefician a *c.a.* 100 mil personas (J. Kubai, comunicación personal, 8 de marzo de 2017)⁶ y *c.a.* 20 mil personas (Addis Ababa University, UK Aid y MetaMeta Research, 2014), respectivamente. Actualmente, los tres países prefieren el carbón de hueso al método Nalgonda (alúmina y cal), importado desde India en 1990 (Dahi, 2016).

2.1.4.5. Remoción de arsénico

Bellack (1971) evaluó el carbón de hueso como adsorbente potencial para remover As del agua de consumo humano. Señaló que debe reemplazarse después del uso, mientras que puede regenerarse si remueve F en ausencia de As. Sneddon *et al.* (2005); Chen *et al.* (2008); Czerniczyniec (2008); Brunson y Sabatini (2009); Mlilo *et al.* (2010) y Begum *et al.* (2016) concluyeron que la HAb obtenida de la calcinación de *expeller* bovino, de huesos de vaca o de espinas de pescado remueve As(V) del agua. Sneddon *et al.* (2005) añadieron que es más eficiente que la HA sintética y el carbón activo granular. Czerniczyniec (2008) afirmó que la temperatura óptima de calcinación es de 500 °C, porque la HAb adsorbe más As(V) que si se la produce a 900 °C, pues logra un área superficial mayor, o sea, más sitios que reaccionan con el As del agua. Brunson y Sabatini (2009) coincidieron con la afirmación, aunque argumentaron que a esa temperatura, se satisfacen simultáneamente aspectos funcionales del adsorbente y estéticos

⁵ Probablemente el carbón de hueso, en ese momento, se volvió más costoso que la alúmina porque las refinerías de azúcar habían dejado de usarlo y su producción a gran escala dejó de ser rentable.

⁶ Julius Kubai, CEO de la diócesis católica de Nakuru, hoy *Nakuru Defluoridation Company Ltd.*, añadió que la compañía ha instalado hasta el momento 5 mil reactores domiciliarios, 80 institucionales, 250 comunitarios y 30 para áreas remotas.

del agua tratada. Czerniczyniec *et al.* (2007) identificaron que la salinidad, la dureza y el pH del agua afectan la remoción de As, que se optimiza para valores altos de las primeras y bajos del pH. Sobre una hipotética aplicación práctica, Sneddon *et al.* (2005) destacaron dos fortalezas de la HAb: su capacidad de amortiguación del pH, que la torna insensible a las oscilaciones de esta variable en la alimentación, y su naturaleza física —densidad y tamaño de partícula—, que exige un tratamiento mínimo para separarla del agua tratada.

La HAb podría utilizarse en tecnologías emergentes de aplicación en el sitio para tratar efluentes industriales, ácidos o básicos, y removerles el As para impedir que contamine las aguas subterráneas y llegue finalmente al agua de consumo humano. Se lograría este objetivo si se interpone, aguas abajo de un efluente de agua ácida de mina, una barrera reactiva permeable, cuyo tiempo de vida, función de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, debe optimizarse. Si bien Liu *et al.* (2013) y Liu *et al.* (2014) consideraron que el carbón de hueso muestra un buen potencial para usarse como adsorbente en un dispositivo de este tipo, otros autores trabajan para mejorarle aún más a la HA su capacidad para retener As. En este sentido, Liu *et al.* (2010), Islam *et al.* (2011) y Liu *et al.* (2016) estudiaron HA modificadas (HA dopada con Cu, un nano compuesto de HA carbonatada-celulosa y carbón de hueso revestido con Mg, respectivamente), y concluyeron que la capacidad de adsorber As(V) se incrementa significativamente, debido, probablemente, al aumento del área superficial de los adsorbentes. Por otro lado, Rouff *et al.* (2016) concluyeron que la HA sintética adsorbe As(V) a pH alcalino en aguas artificiales que simulan desechos alcalinos con contenido alto de fosfato.

2.1.5. Métodos de obtención de hidroxiapatita

2.1.5.1. Síntesis

Solo los usos biomédicos y, en menor extensión, la investigación con el compuesto justifican el desarrollo de los métodos de síntesis de la HA, que Pasteris (2016) recopiló, y, a continuación, se presentan de modo sucinto:

- *Reacciones de estado sólido*: el hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ y el fosfato dicálcico anhidro (DCP, CaHPO_4)⁷ o tricálcico [α – TCP o β – TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] reaccionan por difusión iónica, a una temperatura mayor de 950 °C, para formar HA estequiométrica, altamente cristalina, y liberar H_2O .
- *Mecanosíntesis*: los reactivos, también en estado sólido, reaccionan dentro de un molino de bolas de alta energía, a temperatura ambiente, para formar HA nanoparticulada.

⁷ Corresponden a las siglas en inglés de los compuestos, las siguientes abreviaturas que aparecen en esta sección: DCP, α – TCP, β – TCP, DCPD, TTCP, OCP y ACP.

- *Procesos de vía húmeda a baja temperatura:* dos disoluciones de sendas sales solubles de Ca —cloruro (CaCl_2), nitrato [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] o acetato (AcCa)— y de P —hidrogenofosfato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$]— se mezclan, en presencia de hidróxido de amonio (NH_4OH) (para asegurar un pH alto), a una presión de 1 atm y una temperatura comprendida entre 25 y 95 °C, para precipitar químicamente HA. También precipita HA, la adición gota a gota de una disolución de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) sobre una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Una alternativa consiste en estimular la precipitación a partir de una sola disolución, de composición química similar a la del fluido corporal. Otra reacción de esta clase es la hidrólisis de una fase sólida ácida de Ca y P: el CaHPO_4 , el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ o los fosfatos dicálcico dihidratado (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tetracálcico [TTCP, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$], octacálcico [OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] o de calcio amorfo [ACP, $(\text{Ca}, \text{X})_x(\text{PO}_4, \text{Y})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{X} = \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$; $\text{Y} = \text{CO}_3^{2-}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$]. Tanto por precipitación como por hidrólisis se obtiene una HA no estequiométrica, más soluble y más biomimética que la estequiométrica.
- *Hidrotermales:* es una técnica por vía húmeda que transcurre en recipientes de presión, a un valor de esta magnitud comprendido entre 20 y 85 MPa, y a una temperatura mayor de 100 °C. Así, por ejemplo, el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ o el $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se transforman en HA. También, el CaCO_3 biológico de los corales o los huesos de sepia reacciona con el CaHPO_4 o el $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para formar una HA carbonatada más biomimética, que conserva la porosidad alta del reactivo biológico. Por el contrario, se forma una HA carbonatada de porosidad baja cuando reaccionan la calcita o el yeso ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con el $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ o el hidrogenofosfato de sodio (Na_2HPO_4).
- *Procesos sol-gel:* el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y un compuesto de fosfato (en una relación molar exacta Ca/P de 1,67) se disuelven en etanol, a una temperatura menor de 100 °C, para producir un precipitado amorfo de Ca y P. Este se sinteriza a varios cientos de grados Celsius para transformarse en HA estequiométrica cristalina. El proceso sol-gel, si se compara con los demás métodos de síntesis de HA, ofrece las ventajas de una temperatura baja, una pureza alta y la capacidad de producir nanopartículas sin molienda.

2.1.5.2. Extracción

La HAb, desde el punto de vista cuantitativo, representa la única fuente significativa de HA mineral (\Rightarrow *supra* § 2.1.3.1.). Por ello, no es la explotación minera su método extractivo por excelencia, sino el reciclado de los tejidos duros de los animales vertebrados, principalmente la recolección de los huesos de cabra, de camello, de cerdo, de oveja, de pescado, de pollo, de vaca,

entre otros. Son los usos industriales y medioambientales los que justifican el desarrollo de este método de obtención, pues exigen la producción de cantidades relativamente grandes de HA. En la restauración ambiental de sitios contaminados con desechos nucleares o industriales, basta el reciclado a secas. Así, por ejemplo, las espinas de pescado conservan, junto con la HA, la materia orgánica, que mediada por microorganismos anaeróbicos, reduce el SO_4^{2-} a S^{2-} en el agua ácida de mina. De este modo, el SO_4^{2-} se elimina de la corriente, al mismo tiempo que los metales se inmovilizan, no solo adsorbiéndose sobre la HA, sino también precipitando como sulfuros metálicos (Conca y Wright, 2006). En cambio, la HAb para tratar el agua de consumo humano exige una pureza superior, pues debe mantener las propiedades organolépticas (color, olor y gusto) del agua o, en lo posible, mejorarlas. Este grado de pureza se logra a partir de la destilación seca (carbonización) de los huesos. Jacobsen y Dahi (1997) y Korir *et al.* (2007) propusieron sendos hornos cerámicos y los métodos para obtener HAb, apta para la desfluoración parcial del agua de consumo humano: en lotes de hueso de 80 kg, durante 25 h, o de 10 t, durante al menos 10 d, respectivamente, a una temperatura máxima comprendida entre 400 y 500 °C.

Este trabajo propone la extracción de HAb a partir de la destilación seca de fémures vacunos. Estos deben ser, en primer término, seguros desde el punto de vista microbiológico. Una de las preocupaciones en este aspecto es el agente causal de la Encefalopatía Espongiforme Bovina (EEB) o “mal de la vaca loca”, un prion que degenera el sistema nervioso central de los bovinos, y puede transmitirse a los seres humanos a través del consumo de animales infectados. En este sentido, cabe destacar que la Organización Mundial de la Sanidad Animal (OIE)⁸ clasificó a la República Argentina en la categoría de países en que el riesgo de EEB es insignificante (OIE, 2019). En segundo término, los fémures deben ser accesibles y asequibles. Dos cualidades que ciertamente reúnen, pues constituyen un subproducto de la industria frigorífica y abundan en los osarios de las viviendas de los habitantes rurales dispersos en campo abierto. Esta prosperidad y la seguridad microbiológica hacen de la utilización de huesos vacunos nacionales para producir HAb una práctica segura; y califican, por ende, a los frigoríficos y a estos osarios como proveedores de la materia prima.

En la República Argentina, en el período comprendido entre los años 2007 y 2016, se faenaron en promedio 13 millones de cabezas de ganado vacuno anuales (SENASA, 2017); teniendo en consideración, además, que la masa de hueso de un animal vivo mide aproximadamente 50 Kg (Garriz, 2000), solo en el circuito comercial formal se generó durante ese período un promedio anual de 650 mil t de hueso, de las cuales 143 mil t correspondieron a los huesos de faena, y de estos, 26 mil t, exclusivamente a los fémures. En concreto, 143 mil t año⁻¹ consti-

⁸ OIE: Antes de 2003, Oficina Internacional de Epizootias.

tuye un índice de la masa de hueso vacuno que, en la República Argentina, supera una vigilancia sanitaria, y no llega a los hogares de los consumidores de carne. Hoy en día esta cantidad no constituye un residuo, pues la procesa la industria (\Rightarrow *supra* § 2.1.4.3.). Ciertamente, si esta se reconvirtiera y destinara una parte a la producción de HAb, se afrontaría el problema del As y el F en el agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas de nuestro país (\Rightarrow *infra* § 4.3.3.3.).

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1. Extracción de la hidroxiapatita biológica

2.2.1.1. Apresto de las materias primas

Los fémures vacunos, la materia prima fundamental para obtener HAb por destilación seca, procedieron de distinto origen: el osario de la finca rural del sitio Médanos y un frigorífico de la ciudad de Buenos Aires. Los fémures del sitio Médanos estaban meteorizados, no así los del frigorífico. Por ello, estos recibieron una meteorización acelerada: con una sierra, se les cortaron las epífisis y las metáfisis, que se desecharon, mientras se conservaron las diáfisis, que se descarnaron a cuchillo y, a continuación, se alojaron dentro de un simulador de intemperie⁹, donde permanecieron durante diez días. Tres grupos de veinte, dieciocho y trece fémures, meteorizados en el simulador, los del primer grupo, y, de modo natural, los de los otros dos, formaron los lotes de producción I, II y III, respectivamente. A continuación, en orden de número de lote ascendente, cada uno de estos se colocó, sucesivamente, dentro de un contenedor plástico, previamente tarado, y, en seguida, el conjunto, sobre la balanza Top House EB9011, donde se midieron, en cada caso, estas masas: 5,1 kg; 5,0 kg y 5,0 kg. A su tiempo, cada lote se dispuso simétricamente sobre una parrilla y se reservó hasta el inicio de la destilación seca. Estos tres lotes conservaron la trazabilidad no solo durante la destilación seca de los huesos, sino también durante la reducción del tamaño de la partícula, la otra etapa del proceso de producción de HAb.

Otra materia prima relevante es el combustible para la etapa de destilación seca de los fémures vacunos. En este caso, se eligió un rezago del proceso de fabricación de cajones de frutas de una planta sita en Alto Los Cardales, partido de Campana, Provincia de Buenos Aires: los fajos de madera blanda de sauce y álamo, formados por rebabas de una longitud de *ca.* 1 m y de un ancho de *ca.* 0,2 m. A partir de esta leña, se conformaron los lotes I, II y III, de tres fajos cada uno. A continuación, cada lote se colocó sobre una bandeja de acero, previamente tarada, y, en seguida, el conjunto, sobre la balanza descrita en el párrafo anterior, donde se midieron las si-

⁹ Se trata de un cajón de frutas, revestido en su interior con papel, relleno con tierra y recubierto en su exterior de un alambre protector de alimañas.

guientes masas: 25 kg, 22 kg y 22 kg, para los lotes I, II y III. Por último, cada lote de leña se trozó de modo manual, y se reservó hasta el momento en que se ejecutó el calentamiento del horno de barro de su lote homónimo de producción de HAb.

2.2.1.2. Destilación seca de los fémures vacunos

La destilación seca se realizó para remover de los fémures vacunos las células y la matriz ósea y obtener, de este modo, el carbón de hueso, que no es otra cosa que la fracción inorgánica, compuesta principalmente de HAb, de tenacidad quebradiza, apta para producir HAb granular. Esta etapa necesitó un instrumento capaz de satisfacer tres requisitos: temperatura de operación mayor o igual que 450 °C; costos bajos de fabricación, operación y mantenimiento y, en la medida de lo posible, familiaridad con el ambiente de las poblaciones rurales dispersas. En consecuencia, se eligió el horno de barro, pues satisface, sin dudas, los dos últimos requisitos. Para evaluar el cumplimiento del primero, se midió la temperatura del artefacto en función del tiempo (\Rightarrow *infra* § 2.2.1.3.). El horno de barro es una unidad doméstica abovedada que se utiliza para calentar y asar alimentos en varias regiones de la República Argentina, en particular la llanura chaco pampeana. Su material de construcción fundamental es la arcilla. Esta junto con el agua forma el barro, que se utiliza como revoque y cemento de las juntas. Por otra parte, si la arcilla se mezcla con aserrín y agua, y la mezcla resultante se moldea, se prensa y se trata térmicamente, se obtiene el ladrillo poroso, cuyas propiedades principales son la capacidad de aislamiento térmico y la resistencia mecánica para sustentar las paredes del horno.

El horno de barro experimental que muestra la figura 2-3, semejante a los que se avistan en la campiña bonaerense, se construyó mediante el método que habitualmente aplica un baqueano, a partir de durmientes y tablas de madera, sal gruesa, barro y ladrillos porosos. Sus dimensiones principales son las siguientes: 111 cm de diámetro; 54 cm de altura máxima de la bóveda; 115 cm de profundidad y 15 cm de espesor de la pared. De ahí, que su volumen se calculó de 330 L. Se lo equipó con tres termopares¹⁰ K, de cromel (Ni – Cr) y alumel (Ni – Al), de especificación acorde a la norma IEC 60584 – 1 (International Electrochemical Commission, 2013). Cada termopar se revistió con una vaina de protección de acero inoxidable AISI 316, de 250 mm de longitud y 3,17 mm de espesor. Además, la junta caliente se aisló de la vaina por medio de una capa de óxido de magnesio (MgO), y la junta fría, de acero AISI 304, se prolongó con un cable compensado aislado con goma siliconada, de 2 m de longitud, cuyo extremo se unió a una ficha de pernos chatos, que conectó el montaje con un multímetro Amprobe 34XR-A.

¹⁰ Un termopar es un dispositivo para medir temperaturas, mediante las fuerzas electromotrices originadas por el calor en las soldaduras de dos metales distintos.

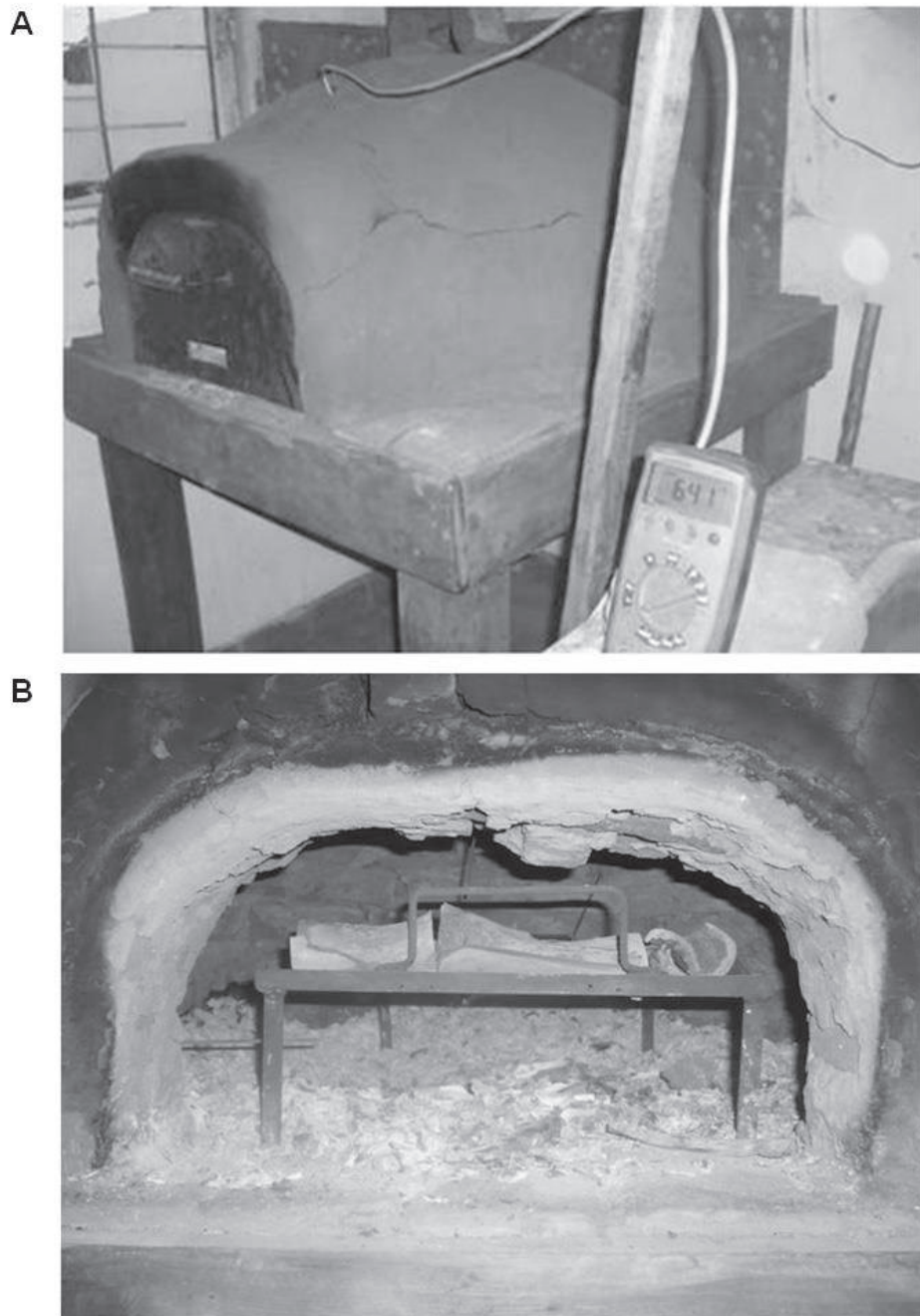


Figura 2-3. Horno de barro a leña. La vista externa (A) muestra el multímetro y el cable compensado que prolonga la junta fría de un termopar; la vista interna (B) muestra las vainas de acero inoxidable que protegen a los termopares, la ceniza (residuo de la combustión completa de la leña) y la parrilla con el carbón de hueso.

En cada destilación seca de los fémures vacunos, en principio, se calentó el horno de barro, para transferir hacia sus paredes la mayor parte del calor que se desprendió durante la combustión de la leña. Por eso, la chimenea del horno se abrió a la atmósfera mientras que la tapa de este se retiró, de modo que se favoreció la circulación del aire, que cumplió el rol de comburente. A continuación, un puñado de trozos de leña, parte del combustible, se dispuso a modo de

choza sobre el piso del horno, que hizo las veces de hogar. De este modo, se optimizó el contacto entre el combustible y el comburente. La chispa de un fósforo inició la combustión, que se prolongó mientras el horno era alimentado, de modo manual y periódico, con más trozos de leña, que se iban acomodando en el hogar hasta agotar la cantidad establecida. El calentamiento finalizó luego de dos horas, cuando se observó el tono blanquecino que había alcanzado la superficie interior de las paredes del horno: un indicador empírico que señala inequívocamente que el horno de barro está caliente. Enseguida, se cerraron la válvula de venteo y la puerta, para limitar el ingreso y la circulación de aire, y favorecer, de este modo, la extinción de las brasas. Extinguidas estas, los termopares se instalaron, y la parrilla con los huesos se introdujo dentro del horno, sobre el piso. Una vez más, la puerta se cerró, y se volvió a abrir, ocho horas más tarde, cuando se retiró la parrilla con el carbón de hueso.

2.2.1.3. Temperatura del horno de barro en función del tiempo

La temperatura del horno de barro en función del tiempo se midió principalmente para evaluar si el aparato alcanza la temperatura necesaria para obtener HAb por destilación seca de fémures vacunos. También, para evaluar la precisión, en este caso, la reproducibilidad, de la etapa de destilación seca. Las temperaturas se midieron con el sistema de medida descrito en § 2.2.1.2., en tres posiciones del horno de barro: el punto de operación, sobre la capa superior de la masa de huesos; el punto frío, próximo al piso; y el punto caliente, próximo a la cúspide del horno. Se registraron durante las 8 h que duró cada etapa de destilación seca, cada 5 min, hasta las 4,5 h en el lote I, y cada 15 min, en el resto del lote I, y en los lotes II y III. En consecuencia, de cada termopar se recolectaron 67 datos en el lote I, 35 datos en el lote II y 33 datos en el lote III, que totalizan, respectivamente, 201 datos, 105 datos y 99 datos. Del análisis de estos 405 datos surge el gráfico que muestra las temperaturas que alcanzó el horno (o el producto) en función del tiempo: se denomina perfil térmico y se interpreta como la huella digital térmica del horno de barro o del producto de interés de la destilación seca, en este caso la HAb.

La forma de la huella digital térmica posee otra utilidad: permite verificar cuál es el mecanismo principal de transferencia de calor desde la superficie del horno hacia los huesos vacunos. Los mecanismos posibles son tres, la conducción, la convección y la radiación. La conducción requiere el contacto directo entre los huesos y la superficie del horno, una condición que no se cumple, por lo tanto, el mecanismo no sucede. La convección, por su parte, acontece con transferencia de masa de algún fluido, como el aire. En el horno de barro, durante la destilación seca de los huesos, la puerta y la chimenea permanecen cerradas, en consecuencia, la circulación de aire es prácticamente nula; por lo tanto, el mecanismo sería despreciable. El horno

de barro transfiere calor hacia los objetos colocados en su interior del mismo modo que el sol lo hace sobre la superficie de la tierra: principalmente mediante la emisión de ondas electromagnéticas, es decir, a partir del mecanismo de radiación. Para verificar la hipótesis precedente, es necesario, en principio, conocer las ecuaciones que describen la radiación y la convección, luego, establecer la variación de la temperatura en función del tiempo para ambos mecanismos y, por último, comprobar con cuál de las dos expresiones se ajustan los datos experimentales.

Siguiendo el razonamiento de Lévesque (2014), el calor liberado durante un proceso de enfriamiento (Q), cuando la vaporización es despreciable, está dado por la siguiente expresión:

$$Q = \rho V c T \quad (2-24)$$

donde, para el material a partir del cual el calor fluye, ρ es la densidad; V , el volumen; c , el calor específico y T , la temperatura. Asimismo, la pérdida de calor por radiación se describe por la ley de Stefan-Boltzmann, que se expresa del siguiente modo:

$$Q_{rad} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) \quad (2-25)$$

donde Q_{rad} es el flujo de calor por unidad de tiempo y por unidad de área para la pérdida de calor por radiación, ε es la emisividad del material, σ es la constante de Stefan Boltzmann, igual a $5,71 \times 10^{-8} \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-4}$ y T_0 es la temperatura de los alrededores. La pérdida de calor por convección, en cambio, se describe a partir de la ley empírica de enfriamiento de Newton, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$Q_{conv} = h(T - T_0) \quad (2-26)$$

donde Q_{conv} es el flujo de calor por unidad de tiempo y por unidad de área para la pérdida de calor por convección y h es el coeficiente de transferencia de calor, cuyos valores están comprendidos entre $5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ y $30 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ para la convección natural de aire exterior.

Ahora bien, si se combina la ecuación (2-24) con la (2-25) y con la (2-26) se encuentran las ecuaciones diferenciales de primer orden (2-27) y (2-28), que describen la variación de la temperatura en función del tiempo para la pérdida de calor por radiación y por convección, respectivamente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\varepsilon \sigma}{\rho \tau c} (T^4 - T_0^4) \quad (2-27)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{h}{\rho \tau c}\right) T = \left(\frac{h}{\rho \tau c}\right) T_0 \quad (2-28)$$

En ambas ecuaciones todos los términos han sido definidos, salvo τ , que es el espesor del objeto, en este caso, la pared de ladrillos del horno de barro. Además, en honor a la brevedad, se definen las constantes k_1 y β , como $k_1 = \varepsilon\sigma/\rho\tau c$ y $\beta = h/\rho\tau c$.

Lévesque (2014) aportó la solución general en T de la ecuación (2-27):

$$\frac{1}{4T_0^3} \ln \frac{T - T_0}{T + T_0} - \frac{1}{2T_0^3} \operatorname{arctg} \frac{T}{T_0} + C = -k_1 t \quad (2-29)$$

donde C es una constante de integración, que evaluó con la condición de que el tiempo inicial, $t = 0$, es el instante a partir del cual el objeto, la pared de ladrillos del horno de barro, está a la temperatura inicial $T = T_i$, y comienza a enfriarse una vez terminado el calentamiento. Para este caso, propuso la siguiente solución de la ecuación (2-29):

$$\frac{1}{4T_0^3} \ln \frac{(T - T_0)(T_i + T_0)}{(T + T_0)(T_i - T_0)} - \frac{1}{2T_0^3} \operatorname{arctg} \frac{T}{T_0} + \frac{1}{2T_0^3} \operatorname{arctg} \frac{T_i}{T_0} = -k_1 t \quad (2-30)$$

También, propuso la solución general de la ecuación (2-28):

$$T = T_0 + (T_i - T_0)e^{-\beta t} \quad (2-31)$$

Las ecuaciones (2-30) y (2-31) tienen un parámetro cada una, k_1 y β . Estos se estimaron, dados, ε , σ , ρ , c , h y τ , luego de ajustar la solución teórica de una u otra ecuación a las temperaturas experimentales medidas en función del tiempo en el punto frío. En este punto, y no en los demás, el termopar está colocado casi sobre la pared de ladrillos del horno de barro, mediando entre ellos una capa de aire de espesor despreciable frente al espesor de la pared. Si la ecuación (2-30) ajusta los datos experimentales, la pared de ladrillos del horno de barro habrá transferido el calor hacia los huesos mediante la radiación; por el contrario, si lo hace la ecuación (2-31), habrá predominado la convección. La modelación de los resultados experimentales se ejecutó mediante el método de los mínimos cuadrados (LSQM, por sus siglas en inglés: *Least-Squares Method*) a partir del complemento *Solver* de Excel.

2.2.1.4. Color del carbón de hueso

El color que reflejaron los huesos vacunos luego de la destilación seca se evaluó, al igual que los perfiles térmicos, para verificar, de modo indirecto, la calidad del carbón de hueso producido. Para un habitante rural disperso, cuyo horno de barro no está provisto de termopares, podría constituirse en un indicador visual de suma utilidad, siempre y cuando existiera una escala que correlacionara el color del material óseo con la temperatura a la que este estuvo expuesto dentro del horno. En este sentido, Ooi, Hamdi y Ramesh (2007) propusieron una escala que vincula

estas variables, la cual, por tal motivo, se utilizó en este trabajo. De acuerdo con los autores, los colores amarillo claro, negro, gris oscuro, gris claro y blanco señalan, en cada caso, que los huesos, durante al menos dos horas, alcanzaron la temperatura del ambiente, de 400 °C, de 500 °C, de 600 °C y de entre 700 y 1200 °C. De esta manera, la evolución del color del carbón de hueso desde el amarillo hasta el gris se correlaciona positivamente con la remoción de los compuestos orgánicos del hueso, en tanto que el color blanco indica que esta fue completa.

2.2.1.5. Reducción del tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas de carbón de hueso se redujo hasta un diámetro equivalente en torno a 1,3 mm, el valor que le garantiza al reactor químico de lecho fijo catalítico una caída de presión máxima de 10 cm H₂O (1000 Pa) (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.4.). Esta reducción se realizó mediante tres operaciones unitarias mecánicas aplicadas en serie sobre el carbón de hueso, cuya masa se midió con la balanza y el método descritos en § 2.2.1.1. En primer lugar, la trituración de las piezas de carbón de hueso, sobre una bandeja de plástico, con un palo de amasar de madera, para obtener trozos de *c.a.* 2 cm en su dimensión mayor. En segundo lugar, la molienda seca de estos trozos en un molino de discos manual para granos Márquez, con discos de molienda de Fe e impulsado a manivela. Por último, el análisis del tamaño de partículas por tamización del producto de la etapa anterior, con dos tamices de ensayo Macotest, con armazón de bronce, de 200 mm de diámetro, mallas N° 14 (1,4 mm) y N° 20 (0,850 mm), según la especificación ASTM (ASTM International, 2003f). Del tamizado se obtuvieron dos fracciones: la que atravesó el tamiz N° 20 y la que quedó retenida entre los tamices N° 14 y N° 20, de diámetro medio de la partícula ($\overline{d_p}$) de 1,125 mm, cuya masa se midió de modo idéntico que la del carbón de hueso; las que se denominan, de aquí en más, HAB en polvo o micrométrica (HAB_{μm}), la primera, e HAB granular o milimétrica (HAB_{mm}), la segunda.

Los valores de medida de las masas de fémures vacunos, el minuendo, y de carbón de hueso, el sustraendo, se restaron, y la diferencia se dividió entre el minuendo y se multiplicó por cien, para obtener la pérdida de masa de la etapa de destilación seca. Asimismo, los valores de medida de las masas de HAB_{mm}, el dividendo, y de carbón de hueso, el divisor, se dividieron, y el cociente se multiplicó por cien, para obtener el rendimiento de la etapa de reducción del tamaño de las partículas. De modo análogo, aunque con los valores de medida de las masas de HAB_{mm} y de fémures vacunos, como dividendo y divisor respectivamente, se obtuvo el rendimiento global del proceso de producción de HAB_{mm}.

2.2.2. Análisis fisicoquímicos realizados al carbón de hueso

2.2.2.1. Análisis elemental cuantitativo

El análisis elemental cuantitativo se realizó para conocer la composición química del carbón de hueso, es decir, el tipo y el número relativo de átomos que lo constituyen. Este resultado se comparó con el de la composición química típica de la fracción mineral de un hueso cortical bovino, que recopiló Elliott (2002: 430), y, principalmente, con la composición química de la HAb que Czerniczyniec (2008: 44) obtuvo por destilación seca de huesos bovinos a 500 °C (HAb₅₀₀), un material para el cual la autora realizó estudios fundamentales de retención de As(V). Por este motivo, las demás propiedades fisicoquímicas del carbón de hueso se compararon, también, con las de la HAb₅₀₀. Conocer la composición química del carbón de hueso permitió, además, calcular la relación molar Ca/P del material y compararla con la de la HAb carbonatada, típicamente comprendida entre 1,67 y 2,0 (Pasteris, 2016).

Los elementos que se analizaron se clasifican en mayoritarios, minoritarios y traza, los que a su vez se subdividen en principales y accesorios. Forman el grupo de los elementos mayoritarios, el C, el Ca y el P; el de los elementos minoritarios, el Cl, el K, el Mg, el Na y el S; el de los elementos traza principales, el Al, el B, el F, el Fe, el Pb, el Sr y el Zn; y por último, el grupo de los elementos traza accesorios, el As, el Co, el Cr, el Cu, el Mn, el Ni, el Si, el Sn, el Ti y el V. Como técnicas analíticas se seleccionaron las espectroscopias atómicas y moleculares. Entre las primeras, las de emisión, con atomización por arco eléctrico (AES, por sus siglas en inglés: *Atomic Emission Spectroscopy*) o plasma de argón acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), y la de absorción (AAS, por sus siglas en inglés: *Atomic Absorption Spectroscopy*); entre las espectroscopias moleculares, las de absorción de radiación ultravioleta o visible (UV-Vis) e infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés: *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*). En concreto, con FTIR se analizaron el C y el S; con UV-Vis, el P; con AAS, el Ca, el K, el Na, el Sr y el Zn; con ICP-AES, el As y con AES, los demás elementos. Se utilizaron los siguientes instrumentos de medida: un espectrógrafo *Thermo Jarrell-Ash*; sendos espectrómetros *Perkin Elmer Optima 3100 XL* y *ANALYST 100*; un espectrofotómetro *Shimadzu UV-VIS1800* y un horno de inducción *LECO 744*.

Las muestras se llevaron a disolución mediante un procedimiento basado en el método 200.7 (Martin, Brockhoff, Creed y EMMC Methods Work Group, 1994), que se reseña a continuación: sendas porciones limpias y secas de masas de *ca.* 5 g de HAb_{mm} y HAb_{µm} se molieron, cada una a su tiempo, dentro de un mortero de porcelana. Dos alícuotas de (1,00 ± 0,01) g, representativas de cada fracción, se midieron con una balanza *Mettler Toledo AE163*, y se transfirieron a

sendos frascos erlenmeyer de 250 mL. Luego, a cada erlenmeyer, se le añadieron 4 mL de disolución (1 + 1) de HNO_3 y 10 mL de disolución (1 + 4) de HCl , y se le montó un vidrio de reloj. Enseguida, cada montaje se colocó, dentro de una campana de extracción de gases, sobre una placa calefactora Cole Parmer EW – 04805 – 28, donde se calentó a reflujo durante 30 min, y se dejó enfriar 2 h: así, se obtuvieron los extractos de las muestras, que se transfirieron cuantitativamente a sendos matraces aforados de vidrio de 100 mL. Cada matraz se llevó a volumen con H_2O tipo I ($\text{H}_2\text{O I}$)¹¹, se tapó, se agitó con inversión al menos cien veces y se dejó reposar durante una noche. Las disoluciones de ambos sólidos se reservaron hasta el momento de realizar los análisis. El $\text{H}_2\text{O I}$ se preparó a partir de un desionizador Barnstead E pure de cuatro cartuchos de lechos mixtos y un filtro de partículas, que se alimentó con H_2O efluente de un módulo de ósmosis inversa de doble pasaje Wasser Teck, conectado a la red de suministro de agua corriente. Las dos disoluciones ácidas se prepararon a partir de HNO_3 y HCl , dos reactivos Merck que cumplen los estándares de la Sociedad Estadounidense de Química (ACS, por sus siglas en inglés: *American Chemical Society*) y de la ISO; y los requerimientos para los reactivos especificados en la Farmacopea Europea (Reag. Ph. Eur).

2.2.2.2. Microscopía de barrido de electrones y microanálisis

La microscopía de barrido de electrones (SEM, por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*) se realizó para obtener imágenes de las partículas de carbón de hueso e interpretar en esas las variaciones de la topografía de la superficie. Se utilizó un microscopio Phillips 515, que consta de un cañón electrónico dentro de una columna de alto vacío (10^{-5} Torr), en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (entre 5 y 30 keV). Una serie de lentes electrónicas coliman el haz y lo focalizan sobre la muestra. La interacción entre el haz de electrones colimado y la superficie de la muestra emite dos tipos de electrones: los retro-difundidos, originados en el haz incidente, y, luego, dispersados por los átomos de la muestra; y los secundarios, propios de esta. El detector Everhart Thornley registra las señales originadas por los electrones secundarios, a partir de las cuales, se construye la imagen de máxima resolución de la muestra: una micrografía SEM, en este caso, aumentada 503 o 2500 veces.

Por su parte, el microanálisis dispersivo en energía (EDX, por sus siglas en inglés: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) es una técnica complementaria de la microscopía de barrido de

¹¹ $\text{H}_2\text{O I}$: agua para utilizar en métodos de análisis químico y ensayos físicos que cumple con la siguiente especificación: Conductividad eléctrica a 298 K (25 °C) $\leq 0,056 \mu\text{S cm}^{-1}$; resistividad eléctrica a 298 K $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$; pH a 298 K: La medición de pH fue eliminada de la especificación puesto que un agua de este tipo no contiene cantidades suficientes de componentes que le alteren el valor de esta magnitud; Carbono Orgánico Total (COT) $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$; Na $\leq 1 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Cl}^{-1} \leq 1 \mu\text{g L}^{-1}$ y Si total $\leq 3 \mu\text{g L}^{-1}$ (ASTM International, 1999b).

electrones, que se aplicó para identificar y semi-cuantificar los elementos químicos con números atómicos (Z) comprendidos entre 11 (Na) y 92 (U), cuyas concentraciones másicas en las partículas de carbón de hueso son mayores que 1% (m/m) (ASTM International, 2003g). Se utilizó una microsonda EDAX Falcon PV8200 acoplada al microscopio descrito en el párrafo anterior: en ella, los rayos X característicos que emite la muestra inciden sobre un detector de estado sólido; el cual, produce pulsos de alturas proporcionales a la energía de aquellos. El resultado es un espectro que grafica la intensidad relativa de los pulsos en función de sus energías, expresadas en keV. La siguiente tabla especifica las condiciones analíticas y los valores que se programaron para realizar los microanálisis.

| Condiciones analíticas | Valores programados |
|--|--|
| Tensión de aceleración del haz | 18,10 kV |
| Ángulo de barrido | 37,23° |
| Ángulo de inclinación | 15,00° |
| Línea característica utilizada para el cálculo | Ca: línea K; P: línea K |
| Método de corrección del efecto matriz | ZAF (número atómico, absorción, fluorescencia) |
| Método de cálculo | Sin patrones, elemento normalizado |
| Tipo de ventana del detector | Econ 3/4 Closed - Sapphire |

Una masa aproximada de 20 mg de $HAb_{\mu m}$ limpia y seca se fijó sobre la superficie de un portamuestras de Al; luego, se recubrió con una capa delgada de plata (Ag), para lograr un sustrato con buena conductividad eléctrica. Enseguida, este se introdujo en la columna de vacío del microscopio donde se irradió con un haz de electrones de 18 keV, durante un tiempo de exposición variable; un aumento comprendido entre 503 y 2500X y un ángulo de inclinación de 15°. Se realizó un barrido general de la muestra para obtener una imagen media de las partículas.

2.2.2.3. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizó para identificar en el carbón de hueso los grupos funcionales de la HAb. Se utilizó un espectrómetro Nicolet Magna 560 IR, cuyos componentes principales son una fuente de radiación IR-medio ETC Ever-Glo, un divisor de haz de bromuro de potasio (KBr) y un detector fotoconductor de telururo de cadmio y mercurio (MCT/A), refrigerado con nitrógeno líquido (77 K). Esta combinación de divisor de haz y detector es compatible con el intervalo espectral comprendido entre 7400 y 600 cm^{-1} . El resultado es un espectro, en este caso, la distribución de la transmitancia porcentual en función del número de ondas (ν) expresado en cm^{-1} . Sendas masas limpias y secas de 1 mg de $HAb_{\mu m}$ y 100 mg de KBr se mezclaron y molieron dentro de un mortero de ágata. Luego, la mezcla se comprimió con una prensa manual hasta una presión de 700 $kg\ cm^{-2}$,

para obtener un disco transparente. A continuación, este se colocó en el compartimiento porta muestras del instrumento. Se seleccionaron los siguientes parámetros instrumentales: barridos espectrales de 250 veces, tanto para la muestra como para el entorno (*background*), una apertura de 10, el modo autogancia y una resolución de 4 cm^{-1} . Por último, se obtuvo el espectro de la HAb en el intervalo de frecuencias comprendido entre 4000 y 650 cm^{-1} .

2.2.2.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se realizó para identificar las fases cristalinas en el carbón de hueso, en este caso, a partir de los archivos JCPDS ¹² (sigla de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D5000, compuesto principalmente por un generador de rayos X, un goniómetro y un detector. El primero es un tubo de Cu con un monocromador curvado de grafito, capaz de operar en el intervalo de diferencia de potencial comprendido entre 10 y 60 kV y en el de corriente comprendido entre 10 y 60 mA. El goniómetro mide los ángulos de difracción con una exactitud de $0,005^\circ$ en 2θ . Por último, el detector realiza un barrido angular en 2θ desde un ángulo inicial hasta otro final preestablecidos. El resultado es el diagrama de difracción, un gráfico de la intensidad en función del ángulo de difracción 2θ , en el cual no solo esta, sino también la posición y el ancho de los picos proveen información. En el generador de rayos X, la diferencia de potencial se fijó en 40 kV y la intensidad de corriente eléctrica, en 30 mA, para obtener, de este modo, un haz de radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$. Enseguida, una masa de $\text{HAb}_{\mu\text{m}}$ limpia y seca comprendida entre 10 y 20 mg se fijó sobre un portamuestras de Al; luego, el conjunto se colocó dentro del goniómetro, al cual se le seleccionó la ranura de divergencia de 1° y la de recepción, de 0,1 mm. Por último, se programó un barrido angular en 2θ entre ángulos de 0° y 70° , para un paso de barrido de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo por cada paso de 1 s.

2.2.2.5. Termogravimetría y análisis térmico diferencial

La termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés: *Thermogravimetric Analysis*) y el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés: *Differential Thermal Analysis*) se realizaron para estudiar los productos de la descomposición del carbón de hueso y su comportamiento térmico. Se utilizó un analizador térmico simultáneo Shimadzu DTG 60, cuyas partes principales son un horno, un sistema de gas de purga, una balanza analítica y un microordenador. El horno puede funcionar en un intervalo de temperaturas comprendido entre la del ambiente y 1100°C ;

¹² Es la base de datos precursora de la que, en la actualidad, se conoce por la sigla PDF (*Powder Diffraction Data*), que publica el *International Centre for Diffraction Data* (ICDD, por sus siglas en inglés).

también, las velocidades de calentamiento o de enfriamiento pueden variarse desde $0,1\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ hasta $99\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. El sistema de gas de purga puede utilizar aire o gases inertes, como el nitrógeno (N_2) y el argón (Ar), que evitan la oxidación de la muestra. La balanza analítica está aislada térmicamente del horno con excepción del soporte para la muestra, ubicado dentro de este. Por su parte, el microordenador sirve para controlar el instrumento, para adquirir los datos y para visualizarlos. En este caso, una masa de $15,06\text{ mg}$ de $\text{HAb}_{\mu\text{m}}$ limpia se colocó dentro de un crisol y se introdujo en el soporte para la muestra, donde se calentó en una atmósfera de aire entre las temperaturas de 30 y $915\text{ }^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Como resultado, se obtuvieron sendos gráficos, en función de la temperatura, de la masa y del potencial eléctrico: el termograma, o curva de descomposición térmica, y el termograma diferencial, respectivamente. En este último, un pico mínimo indica que la muestra estuvo más fría que el material de referencia, como consecuencia de una reacción endotérmica; por el contrario, un pico máximo advierte sobre una reacción exotérmica.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Producción de hidroxiapatita biológica

2.3.1.1. Perfil térmico del horno de barro

La figura 2-4 muestra la evolución de la temperatura (T) con el tiempo transcurrido desde el inicio de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos I (A), II (B) y III (C), medida en los puntos de operación, frío y caliente del horno de barro y modelada según la ecuación (2-30) solo en el punto frío. Esta ecuación se ajustó a los datos experimentales con el valor del parámetro k_1 , la constante de tiempo para el enfriamiento por radiación, que en conjunto con las propiedades físicas del material radiante, resume la tabla 2-2.

Los valores de la temperatura disminuyeron con el tiempo. Las excepciones a esta regla corresponden a los valores medidos durante los primeros veinte minutos de funcionamiento; ciertamente porque el abrir y cerrar de la puerta del horno, cuando se introdujo en él la parrilla con los huesos, favoreció la mezcla de dos corrientes de aire, una caliente del interior del horno y otra fría exterior. En definitiva, veinte minutos es el tiempo que demora el horno de barro en recuperar su inercia térmica, cuando se abre y se cierra su puerta en el inicio del proceso. Por otra parte, en los tres lotes, los valores de la temperatura en el punto frío fueron menores que los valores en el punto de operación, y estos a su vez, menores que los valores en el punto caliente. Este resultado confirma científicamente la veracidad del conocimiento empírico del constructor del horno, quien había pronosticado cuáles eran tales puntos, donde finalmente, de acuerdo a su consejo, se instalaron los termopares que perfilaron la temperatura del horno de modo fidedigno.

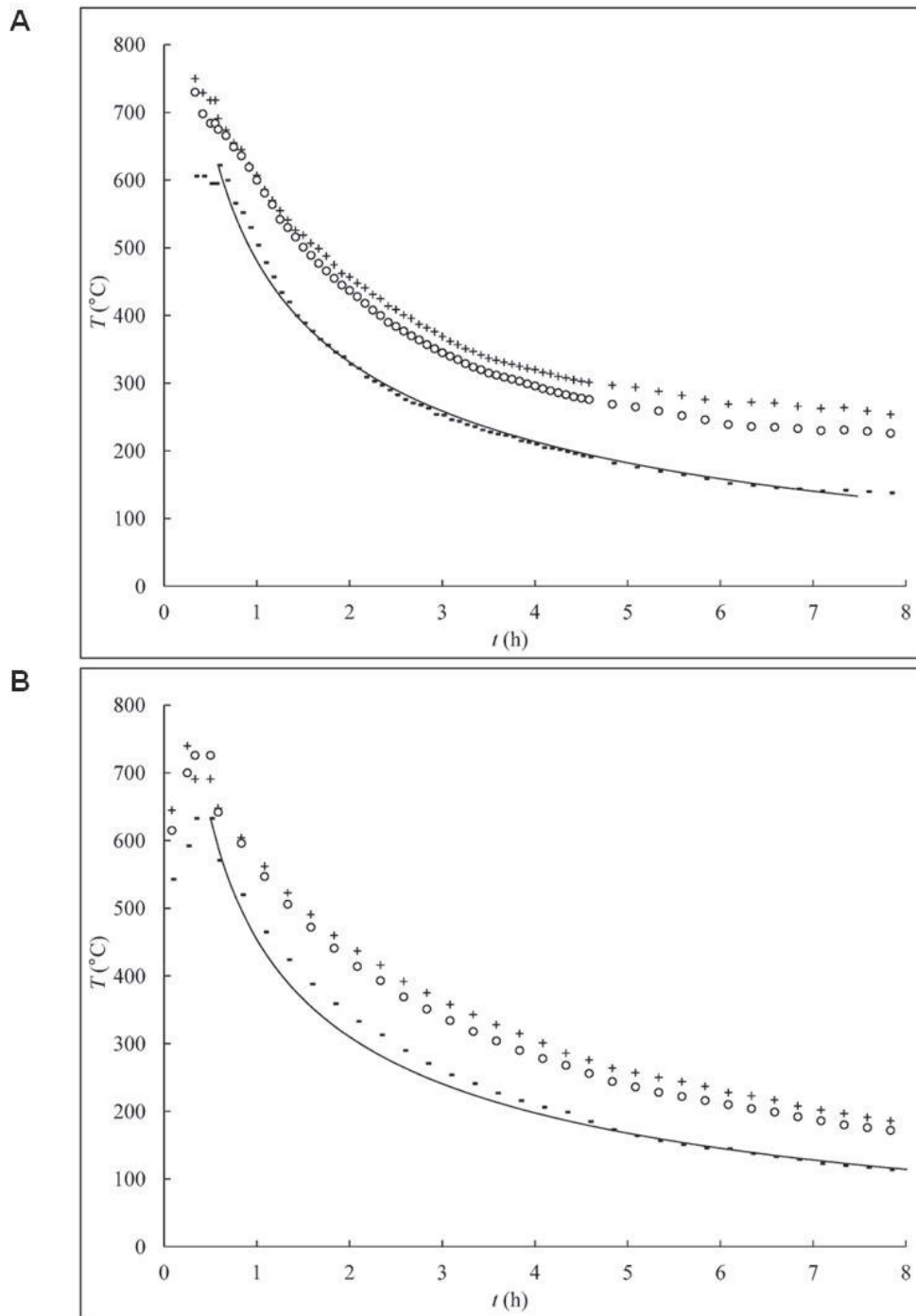


Figura 2-4. Temperatura (T) en función del tiempo (t) transcurrido desde el inicio de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos I (A), II (B) y III (C), medida en los puntos de operación ($^{\circ}$), frío ($-$) y caliente ($+$) del horno de barro y modelada (línea continua) según la ecuación (2-30). Esta se ajustó a los datos experimentales con los valores del parámetro k_1 , obtenidos mediante la regresión no lineal por mínimos cuadrados. Los valores de k_1 pueden consultarse en la tabla 2-2.

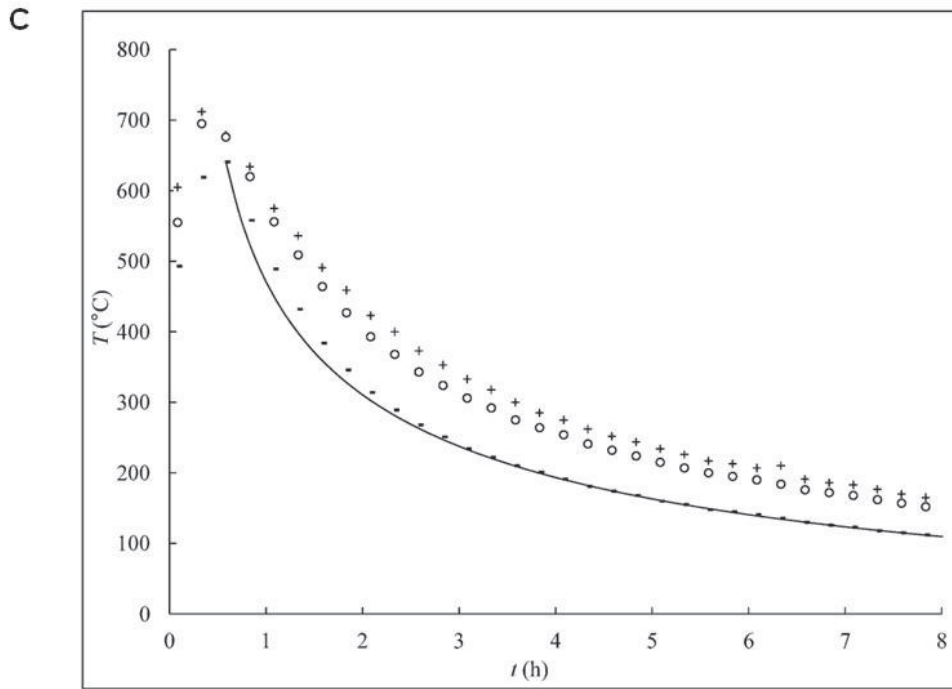


Figura 2-4. Continuación.

Tabla 2-2. Propiedades físicas del material radiante, la pared de ladrillos del horno de barro, y estimadores del parámetro k_1 encontrados luego de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos I, II y III.

| Parámetro | Símbolo | Unidad | Valor |
|--|---------------|--|---------------------------------|
| Constante de tiempo del enfriamiento por radiación | k_1 | $10^{-10} \text{ h}^{-1}\text{K}^{-3}$ | 7,65 (I); 8,55 (II); 9,10 (III) |
| Propiedades físicas | | | |
| Temperatura inicial | T_i | $^{\circ}\text{C}$ | 633 (I); 625 (II); 645 (III) |
| Temperatura de los alrededores | T_0 | $^{\circ}\text{C}$ | 25 |
| Densidad del ladrillo común | ρ | kg m^{-3} | 1800 |
| Calor específico del ladrillo común | c | $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ | 840 |
| Emisividad del ladrillo rojo a 1100 $^{\circ}\text{C}$ | ε | adim | 0,93 |
| Espesor de la pared del horno | τ | m | 0,15 |

(I), lote I; (II), lote II; (III), lote III. Los valores de ρ , c y ε , así como el de la constante de Boltzmann ($\sigma = 5,71 \times 10^{-8} \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-4}$), se tomaron de Green y Perry (2008). El valor de ε es un dato de diseño. Por último, el valor de k_1 teórico, $8,43 \times 10^{-10} \text{ h}^{-1}\text{K}^{-3}$, se calculó a partir de esos valores con la expresión $k_1 = \varepsilon\sigma/\rho\tau c$.

La ecuación (2-30), no así la (2-31), ajustó los datos experimentales, un resultado que confirma que la pared de ladrillos del horno de barro transfiere el calor hacia los huesos mediante la radiación y descarta que lo haga por convección. En tanto que los valores del parámetro k_1 , (7,65; 8,55 y 9,10) $\times 10^{-10} \text{ h}^{-1}\text{K}^{-3}$, para los lotes I, II y III, respectivamente, poseen el orden de magnitud del valor teórico ($8,43 \times 10^{-10} \text{ h}^{-1}\text{K}^{-3}$) y varían de modo aleatorio respecto de este, dos indicadores que califican la bondad del ajuste: el primero, su grado de

exactitud y el segundo, su grado de precisión. Si bien el perfil de temperatura de un lote al otro parece reproducible, este resultado se aprecia con mayor detalle cuando se agrupan los datos medidos en el punto de operación durante los tres lotes. La figura 2-5, entonces, muestra la evolución de la temperatura (T) con el tiempo transcurrido desde el inicio de la destilación seca de los lotes I (+), II (°) y III (-), medida en el punto de operación del horno de barro.

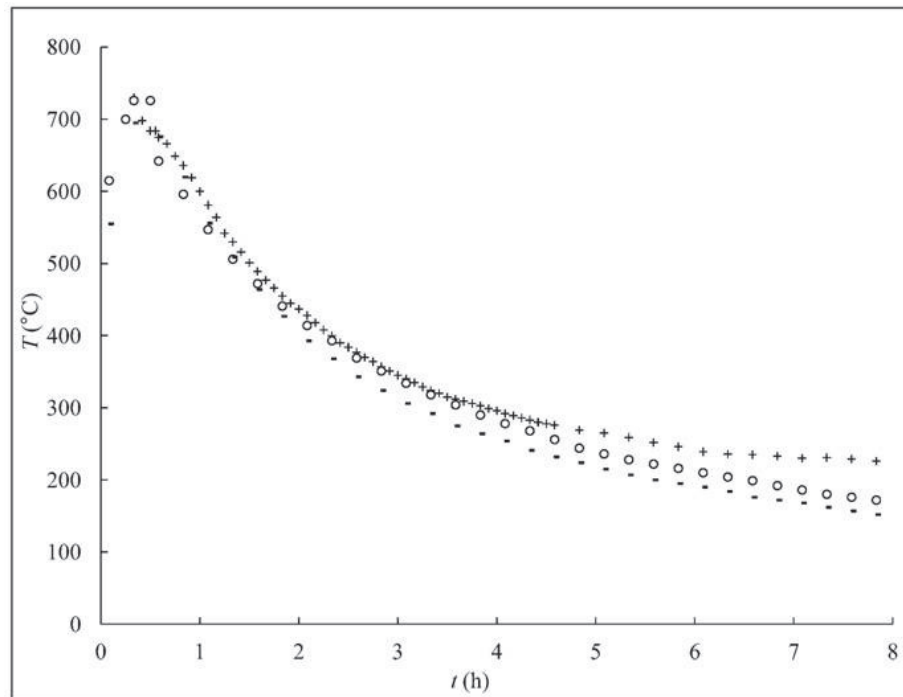


Figura 2-5. Temperatura (T) en función del tiempo (t) transcurrido desde el inicio de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos I (+), II (°) y III (-), medida en el punto de operación.

En efecto, el patrón de la curva de un lote a otro es casi el mismo: los huesos vacunos, mientras el horno recuperaba su inercia térmica, permanecieron al menos 0,3 h (20 min) entre 555 y 700 °C y, mientras este se enfriaba, permanecieron al menos 0,7 h (42 min) entre 700 y 600 °C; 0,3 h (20 min) entre 600 y 500 °C; 0,7 h (42 min) entre 500 y 400 °C; 1,3 h (80 min) entre 400 y 300 °C; 2,3 h (140 min) entre 300 y 200 °C y 2,4 h (144 min) entre 200 y 152 °C. En definitiva, la destilación seca de los huesos vacunos en un horno de barro es un proceso reproducible. En esta figura, además, se observa que los valores de la temperatura en el lote I fueron mayores que los valores en el lote II y estos, a su vez, ligeramente mayores que los valores en el lote III. Este resultado se atribuye a que el horno de barro en el lote I se calentó con 25 kg de leña, 3 kg más que en los lotes II o III. Esta diferencia permitió que las paredes del horno en el lote I almacenen *c.a.* un 14% más de calor que en los otros dos lotes.

2.3.1.2. Control de calidad visual

La figura 2-6 muestra el color que reflejaron los huesos de bovino luego de la destilación seca de los lotes I (A), II (B) y III (C).



Figura 2-6. Color del carbón de hueso obtenido por destilación seca en un horno de barro a leña de los lotes de fémures vacunos I (A), II (B) y III (C).

En los tres lotes, todos los huesos carbonizados fueron de calidad alta: mucho menos compactos y más quebradizos que el hueso sin carbonizar; sin piezas amarillas ni negras, que habrían denunciado una remoción pobre de la materia orgánica. Por este motivo, a cada lote de piezas óseas le basta una horneada, o sea, no necesita reproceso. En realidad, el carbón de hueso reflejó un color comprendido entre el gris y el gris claro. Este resultado, según predice la escala de Ooi *et al.* (2007), señala que los huesos vacunos alcanzaron valores de temperatura comprendidos entre 400 y 700 °C, un hecho que ocurrió durante al menos 2,0 h (\Rightarrow *supra* § 2.3.1.1.). Por lo tanto, esta relación hallada entre el color del carbón de hueso y las temperaturas medidas durante la destilación seca, validan la escala que propusieron estos autores y, por ende, la confirman como una herramienta útil para un habitante rural disperso que desee producir HAb tan solo con huesos, leña y un horno de barro.

Por otra parte, se aprecia en la figura 2-6 que la distribución del color fue homogénea, tanto dentro de cada lote como entre los lotes. Este resultado, coherente con lo que anticipó el análisis de las temperaturas en el punto de operación (\Rightarrow *supra* § 2.3.1.1.), manifiesta la repetibilidad del proceso de destilación seca; asimismo, da cuenta de que el calor se distribuye de modo uniforme sobre las piezas óseas en todos los puntos de la parrilla, tanto en el fondo del horno, como en cada uno de sus laterales y más cerca de la puerta.

2.3.1.3. Rendimiento

La tabla 2-3 presenta el rendimiento del proceso de producción de HAb, tanto el global como el de sus etapas, la destilación seca de los fémures vacunos y la reducción del tamaño de las partículas.

Tabla 2-3. Rendimiento del proceso de producción de HAb_{mm} .

| Destilación seca | Símbolo | Unidad | Lote I | Lote II | Lote III |
|---|----------------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|
| Masa de fémures vacunos | m_{fv} | kg | 5,1 | 5,0 | 5,1 |
| Masa de carbón de hueso | m_{ch} | kg | 3,1 | 3,1 | 3,2 |
| Pérdida de masa | ... | % | 39 | 36 | 38 |
| Reducción del tamaño de las partículas | | | | | |
| Masa de HAb_{mm} | $m_{HAb_{mm}}$ | kg | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Rendimiento de $HAb_{mm,ch}$ | $\eta_{HAb_{mm,ch}}$ | % | 32 | 32 | 31 |
| Proceso de producción de HAb_{mm} | | | | | |
| Rendimiento de $HAb_{mm,fv}$ | $\eta_{HAb_{mm,fv}}$ | % | 20 | 20 | 20 |

La pérdida de masa en la destilación seca osciló entre 36 y 39%, en tanto, promedió 37,7%; o lo que es lo mismo, el rendimiento de la destilación seca promedió 62,3%. Ese resultado coincide con los que Czerniczyniec (2008: 51) y Jacobsen y Dahi (1997) publicaron, respectivamente, sobre la pérdida de masa en un proceso a escala de laboratorio, la termogravimetría de hueso de vaca molido (*c.a.* 38%), y en otro a escala de planta piloto, la destilación seca de 80 kg de huesos de animales en un horno cerámico (37,5%). Por otra parte, el rendimiento de la etapa de reducción del tamaño de las partículas osciló entre 31 y 32%, en tanto, promedió 32%. Finalmente, el rendimiento global del proceso de producción de HAb_{mm} promedió 20%, un resultado menor que el que obtuvieron Jacobsen y Dahi (1997) (*c.a.* 38%) para su fracción de HAb útil, de tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 0,5 mm, significativamente más pequeña que la HAb_{mm} (entre 0,850 y 1,4 mm).

En concreto, el rendimiento de la destilación seca es óptimo mientras que el de la otra etapa del proceso de producción de HAb_{mm} , la reducción del tamaño de las partículas, podría mejorarse, pues limita el rendimiento global. Una de las formas de hacerlo consiste en mezclar carbón de hueso de diferentes tamaños, de modo de ampliar el intervalo del tamaño de las partículas, por ejemplo, entre 0,850 y 4,0 mm. Esta acción, si se aplicara, beneficiaría el uso más económico del carbón de hueso; sin embargo, produciría la disminución de la capacidad del lecho adsorbente para remover As, ciertamente un efecto indeseado. La segunda opción, más recomendable que la anterior, consiste en optimizar las variables de funcionamiento del molino manual para granos, una acción que no se llevó a cabo en campo, en ninguno de los sitios, pues se utilizó cada molino en el estado en que se recibió; es decir, con la configuración óptima que sus dueños habían fijado para moler granos. En este sentido, puede ajustarse el tornillo del aparato, de modo de obtener en la molienda una cantidad mayor de partículas cercanas al diámetro equivalente de partícula deseado.

Por último, se discutió en § 2.3.1.2. que para favorecer la aceptación social de la tecnología y mantener en un mínimo los costos, si el habitante rural disperso prescindiera de los termopares, controlaría la calidad del producto a través de una herramienta simple, como la inspección visual del color del carbón de hueso; con el mismo fin, si prescindiera de los tamices de ensayo, aislaría la HAb_{mm} con un par de cedazos caseros, semejantes a esos en forma, tamaño y apertura entre hiladas, hechos de armazones de bambú, horadados a intervalos regulares en sentido axial y vertical y tejidos con alambre de enfardar. Cuando los habitantes rurales dispersos de los sitios Médanos y Los Pereyra experimentaron la tamización con cedazos caseros, ciertamente, expresaron su beneplácito.

2.3.2. Caracterización fisicoquímica del carbón de hueso

2.3.2.1. Composición química

La tabla 2-4 presenta los elementos químicos mayoritarios, minoritarios y traza analizados en las muestras de carbón de hueso HAb_{mm} y $HAb_{\mu m}$, así como las concentraciones halladas. Esta tabla presenta, además, la composición química de la fracción mineral de un hueso cortical bovino (HAb_{hcb}) y de la HAb_{500} . Los elementos detectados y cuantificados en ambas muestras, en orden descendente de concentraciones, son, entre los mayoritarios, el Ca, el P y el C; entre los minoritarios, el Na, el Mg, el K y el S; entre los traza principales, el Al, el Fe, el Zn y el Sr; y, entre los traza accesorios, el Cu, el Mn, el Si y el Ti. En general, tanto los valores de las concentraciones como la tendencia no difieren significativamente de los de la HAb_{hcb} y la HAb_{500} . Asimismo, las concentraciones de algunos elementos, el S, entre los minoritarios; el Al, el Fe y el Zn, entre los traza principales; y el Cu y el Si, entre los traza accesorios, fueron mayores en la $HAb_{\mu m}$ que en la HAb_{mm} . Este resultado se debe a que la $HAb_{\mu m}$ posee una textura más arcillosa que la HAb_{mm} y, por ende, un área superficial mayor, que le confiere una capacidad, también mayor, para adsorber iones.

Finalmente, el análisis elemental cuantitativo confirma que ninguna etapa (ni la destilación seca de los fémures vacunos con un horno de barro a leña, ni la trituración, la molienda y la tamización del carbón de hueso) del método de extracción de la HAb (\Rightarrow *supra* § 2.2.1.) le aporta al carbón de hueso elementos químicos distintos de los que integran la estructura cristalina de una HAb típica.

Tabla 2-4. Composición química elemental del carbón de hueso

| Elementos (unidad) | HAb _{mm} | HAb _{μm} | HAb ₅₀₀ ^a | HAb ^b |
|--|-------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|
| Mayoritarios [%(<i>m/m</i>)] | | | | |
| C | 1,6 ± 0,2 | 1,4 ± 0,1 | 1,4 ± 0,1 | 1,3 |
| Ca | 35,4 ± 1,8 | 34,7 ± 1,7 | 31 ± 1 | 36,6 |
| P | 17 ± 1 | 17 ± 1 | 15,4 ± 0,5 | 17,1 |
| Minoritarios [%(<i>m/m</i>)] | | | | |
| Cl | N. A. | N. A. | N. A. | 0,1 |
| K | 0,07 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 | 0,37 ± 0,01 | 0,07 |
| Mg | ~ 0,2 | ~ 0,2 | ~ 0,5 | 0,6 |
| Na | 0,94 ± 0,05 | 0,97 ± 0,05 | 0,33 ± 0,01 | 1,0 |
| S | 0,033 ± 0,003 | 0,021 ± 0,002 | 0,063 ± 0,004 | N. A. |
| Traza principales (μg g⁻¹) | | | | |
| Al | ~ 700 | ~200 | < 50 (N. D.) | N. A. |
| B | < 70 (N. D.) | < 70 (N. D.) | N. A. | N. A. |
| F | N. A. | N. A. | N. A. | 1000 |
| Fe | ~ 200 | ~ 70 | ~ 500 | N. A. |
| Pb | < 70 (N. D.) | < 70 (N. D.) | < 200 (N. D.) | N. A. |
| Sr | 33 ± 30 | 32 ± 30 | 70 ± 10 | 500 |
| Zn | 130 ± 10 | 80±10 | 180 ± 10 | N. A. |
| Traza accesorios (μg g⁻¹) | | | | |
| As | < 200 (N. D.) | < 200 (N. D.) | < 200 (N. D.) | N. A. |
| Co | < 70 (N. D.) | < 70 (N. D.) | N. A. | N. A. |
| Cr | < 70 (N. D.) | < 70 (N. D.) | < 50 (N. D.) | N. A. |
| Cu | ~ 70 | ~ 20 | N. A. | N. A. |
| Mn | < 20 (D.) | < 20 (D.) | < 20 (N. D.) | N. A. |
| Ni | < 70 (N. D.) | < 70 (N. D.) | < 200 (N. D.) | N. A. |
| Si | ~ 2000 | ~ 20 | ~ 2000 | N. A. |
| Sn | < 200 (N. D.) | < 200 (N. D.) | < 200 (N. D.) | N. A. |
| Ti | < 70 (D.) | < 70 (N. D.) | < 50 (N. D.) | N. A. |
| V | < 70 (N. D.) | < 70 (N. D.) | < 200 (N. D.) | N. A. |

N. A.: No analizado. N. D.: No detectado. ^a Carbón de hueso obtenido por destilación seca de huesos bovinos a 500 °C, tomado de Czerniczyniec (2008: 52). ^b Fracción mineral de un hueso cortical bovino, tomado de Elliott (2002: 432).

2.3.2.2. Topografía y composición química superficial

La figura 2-7 presenta las micrografías SEM del carbón de hueso. En ellas, se aprecia que las partículas son micrométricas, sus formas son irregulares, poseen bordes y aristas pronunciadas y

solo dos de sus tres dimensiones están bien desarrolladas. Los círculos numerados señalan las partículas que se eligieron para analizar la composición química superficial.

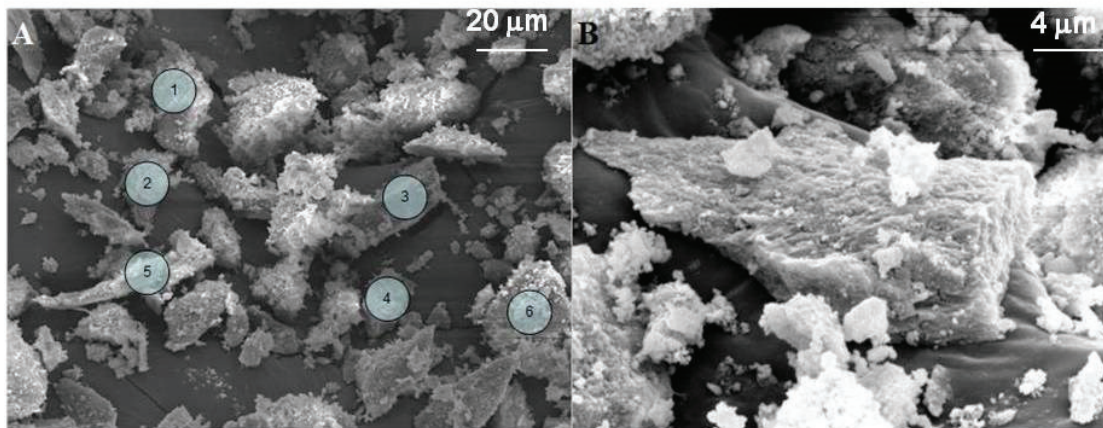


Figura 2-7. Micrografías SEM del carbón de hueso, aumentadas 503X (A) y 2500X (B). Los números dentro de los círculos identifican las seis partículas sobre las cuales se realizaron los microanálisis EDX.

La figura 2-8 muestra los espectros de dispersión de rayos X del carbón de hueso, recopilados de una muestra promedio (A) y de la partícula señalada con el número 6 en la figura 2-7 A (B).

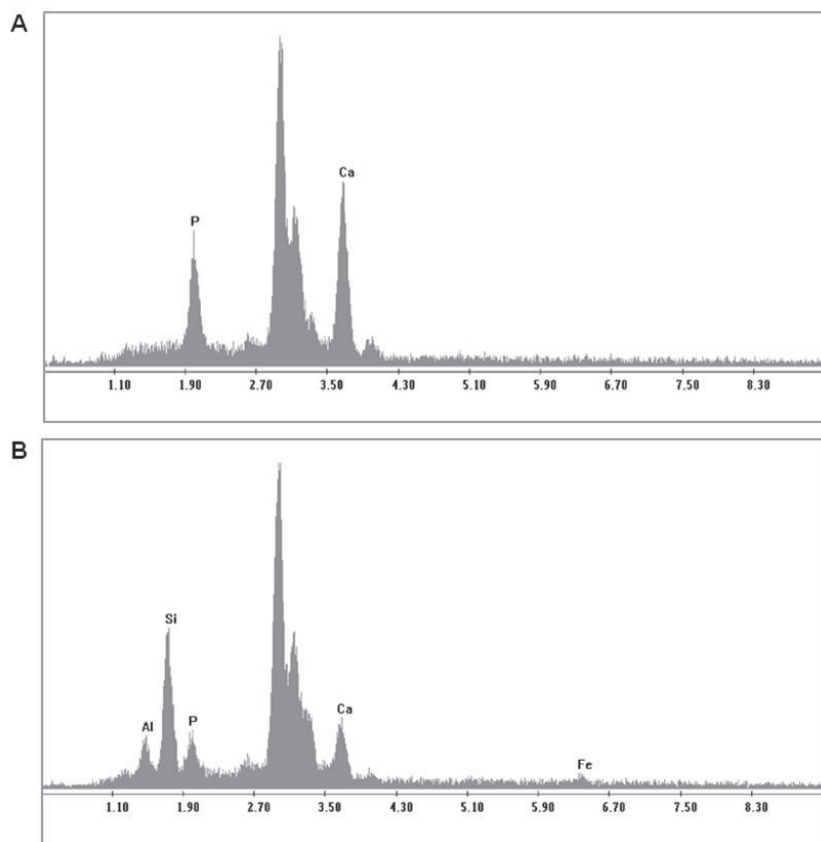


Figura 2-8. Espectros de dispersión de rayos X del carbón de hueso, recopilados de una muestra promedio (A) y de la partícula identificada con el número 6 en la figura 2-7 A. Los diagramas representan la intensidad relativa de los picos en función de la energía expresada en kiloelectronvoltios (keV).

En ambos casos, los elementos químicos principales que se detectaron fueron el Ca y el P, para los cuales, en la muestra promedio, se cuantificaron relaciones de átomos de 64,3% y 35,7%, respectivamente. A partir de este resultado, se calculó una relación molar Ca/P superficial de 1,8, un valor intermedio entre los extremos del intervalo típico ($1,67 < \text{Ca/P} < 2,0$) para una HAb carbonatada (Pasteris, 2016). Si bien se trata de un valor ligeramente menor que el de la HAb₅₀₀ (1,9₈) (Czerniczyniec, 2008: 53), como en esta, las partículas están enriquecidas en Ca respecto de su composición química en el seno del material. Asimismo, se detectaron tres elementos químicos, el Al, el Si y el Fe, que, también, había detectado el análisis elemental cuantitativo (\Rightarrow *supra* § 2.3.2.1.). En todos los casos el pico de 3 keV correspondió a la plata (Ag), que se utilizó para metalizar la muestra.

2.3.2.3. Identificación de los grupos funcionales

La figura 2-9 muestra el espectro FTIR del carbón de hueso. Concuere en grado alto con el que Czerniczyniec (2008) obtuvo para la HAb₅₀₀. Las dos bandas en 962 cm^{-1} y 1093 cm^{-1} se asignaron a las tensiones simétrica (ν_2) y asimétrica (ν_3) del grupo PO_4^{3-} , respectivamente.

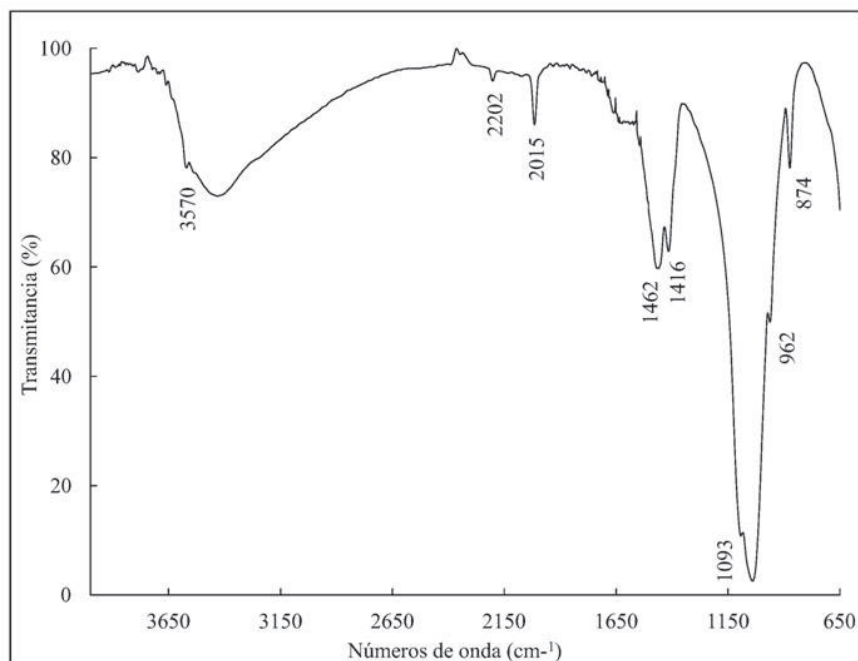


Figura 2-9. Espectro FTIR del carbón de hueso. El pico en 3570 cm^{-1} se asigna a la flexión del OH^- ; las bandas en 2202 cm^{-1} y 2015 cm^{-1} , a la tensión del grupo $\text{P} - \text{O} - \text{H}$; el doblete en 1462 cm^{-1} y 1416 cm^{-1} , a la tensión asimétrica (ν_3) del CO_3^{2-} ; las bandas en 1093 cm^{-1} y 962 cm^{-1} , a las tensiones asimétrica (ν_3) y simétrica (ν_2) del PO_4^{3-} , respectivamente; y la banda en 874 cm^{-1} , a la flexión fuera del plano (ν_2) del CO_3^{2-} .

Además, el pico en 3570 cm^{-1} , dentro de la banda ancha centrada alrededor de 3300 cm^{-1} , característica del H_2O , se asignó a la flexión del grupo OH^- . Hasta aquí, el análisis confirma la presencia de ambos grupos funcionales de la HA. Por otra parte, las bandas en 2015 cm^{-1} y 2202 cm^{-1} se asignaron a la tensión del grupo $\text{P} - \text{O} - \text{H}$, que sugiere la presencia de fosfato ácido (HPO_4^{2-}), de acuerdo con lo que expusieron Cheng, Yasukawa, Kandori e Ishikawa (1998) y luego confirmaron García Ródenas, Palacios, Apella, Morando y Blesa (2005); Czerniczyniec (2008) y Venegas (2008). Por último, el doblete en 1462 cm^{-1} y 1416 cm^{-1} y la banda simple en 874 cm^{-1} se asignaron a la tensión asimétrica (ν_3) y a la flexión fuera del plano (ν_2) del grupo CO_3^{2-} , respectivamente. Estos dos modos de vibración distinguen a una HA carbonatada de tipo B, donde el CO_3^{2-} ocupa parcialmente el sitio del PO_4^{3-} en la red cristalina (Fleet, Liu y King, 2004).

2.3.2.4. Identificación de las fases cristalinas

La figura 2-10 muestra el diagrama de difracción de rayos X del carbón de hueso. Las posiciones

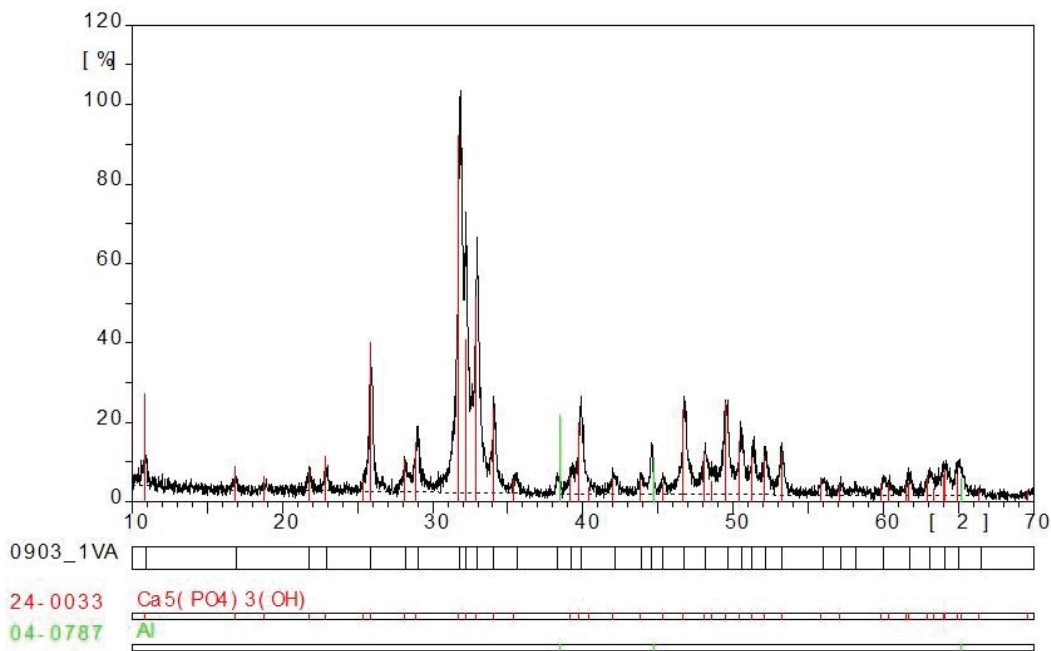


Figura 2-10. Diagrama de difracción de rayos X del carbón de hueso. En rojo y en verde se destacan, respectivamente, las líneas que corresponden a los estándares JCPDS, 24-003 de HA y 04-0787 de Al.

de las líneas y sus intensidades relativas coinciden con el estándar JCPDS 24-003, que pertenece a la HA. Por otra parte, el ancho de las líneas, intermedio entre los de las líneas de la HAb_{500} y de otra HAb, que preparó, también, Czerniczyniec (2008), aunque a $900\text{ }^\circ\text{C}$, indica que la cristalinidad del material es también intermedia entre la de estas dos HAb. Las dos líneas muy débiles

en el intervalo angular 2θ comprendido entre 38 y 45° coinciden con las del estándar JCPDS 04-0787, que pertenece al Al; por lo tanto, se asignaron a este elemento, material constitutivo del soporte de las muestras ubicado dentro del difractor. En suma, todos los resultados de la caracterización fisicoquímica enunciados hasta aquí confirman que la HAb es el compuesto químico principal del carbón de hueso, producto de la destilación seca de huesos vacunos en un horno de barro. Por ello, de aquí en adelante, se denominará a este material simplemente HAb.

2.3.2.5. Productos de descomposición y comportamiento térmico

La figura 2-11 muestra el termograma (TGA) y el termograma diferencial (DTA) del carbón de hueso.

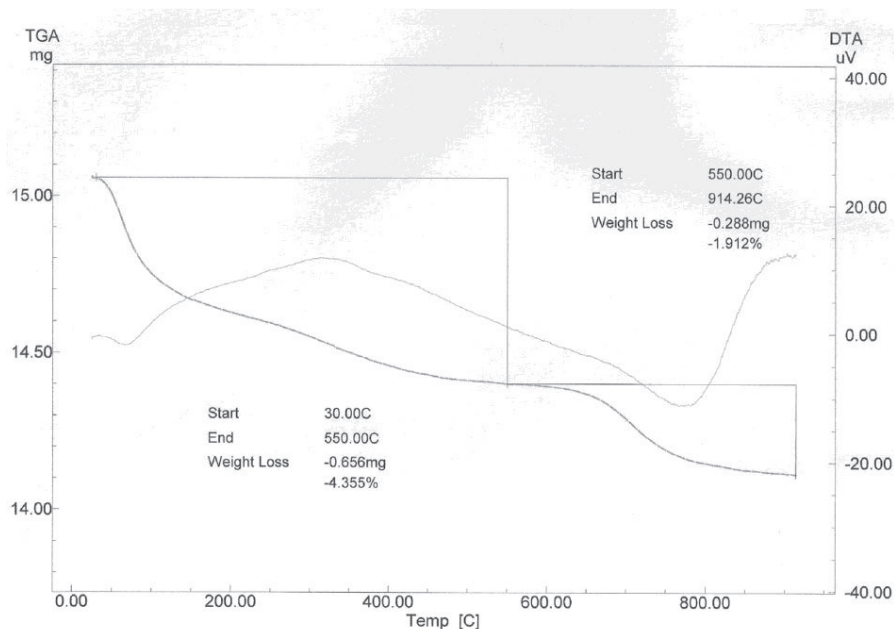


Figura 2-11. Termograma (línea oscura) y termograma diferencial (línea clara) del carbón de hueso.

El termograma indica que la masa inicial disminuyó en tres etapas: 0,560 mg (ca. 3,7%) entre 30 y ca. 200 °C; 0,096 mg (ca. 0,6%) hasta ca. 400 °C y 0,288 mg (1,912%) hasta 914,26 °C. Por otra parte, el termograma diferencial presenta dos mínimos, a ca. 100 °C y ca. 800 °C, y un máximo, a ca. 300 °C. Los intervalos de temperatura de los picos endotérmicos (mínimos) y exotérmicos (máximos) del termograma diferencial ajustan satisfactoriamente con los de la pérdida de masa del termograma. La primera pérdida se atribuye al H₂O intersticial; la segunda y la tercera, al CO₂ que liberan la combustión de restos de colágeno y la calcinación de CO₃²⁻ de la HAb carbonatada, respectivamente (Tadic y Epple, 2004). Los análisis revelan, además, que la HAb ostenta estabilidad térmica. Por lo tanto, si se la utiliza como lecho fijo de

un reactor químico, no le aportará sus productos de descomposición al agua que fluirá a través de este, aún si la temperatura del reactor superara largamente la del ambiente.

2.3.3. Proceso de producción de hidroxiapatita biológica

Una vez que la caracterización fisicoquímica confirmó a la HAb como el compuesto químico principal del material que se obtuvo a partir de la destilación seca, en un horno de barro a leña, de fémures vacunos, meteorizados de modo natural o acelerado, se establece el proceso de producción de HAb granular para un habitante rural disperso, que muestra la figura 2-12.

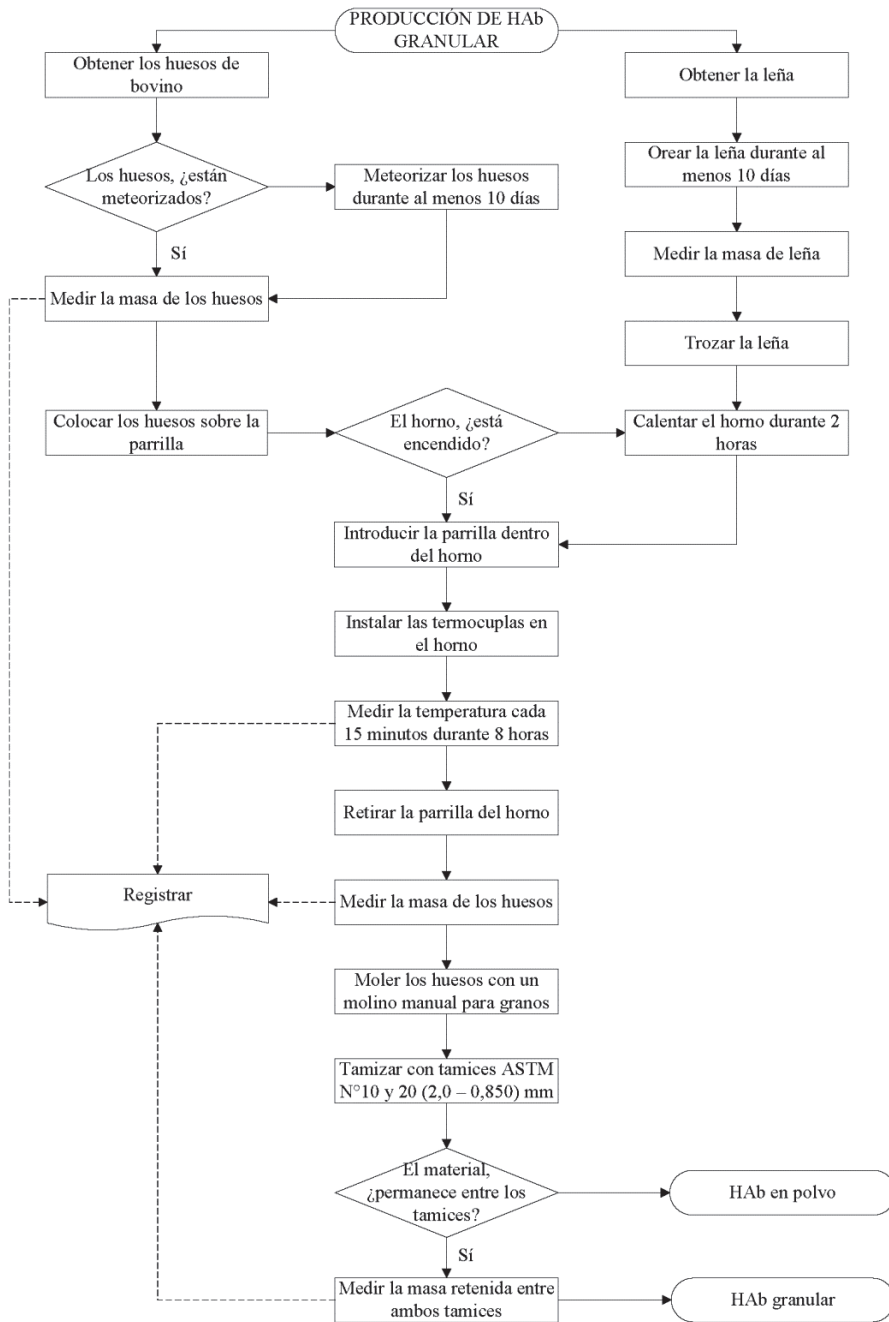


Figura 2-12. Proceso de producción de HAb granular en un horno de barro a leña. La línea de trazo continuo representa la dirección del flujo del proceso y la de trazo discontinuo, el flujo de la información.

Se trata de un resultado que sintetiza dos tipos de conocimiento: el empírico, aportado por los usuarios, y el científico, surgido de los resultados presentados y discutidos en esta sección. En el proceso se distinguen las etapas de apresto de las materias primas, de destilación seca de los fémures vacunos y de reducción del tamaño de partícula (\Rightarrow *supra* §§§ 2.2.1.1., 2.2.1.2. y 2.2.1.5.). Por supuesto, dicho habitante prescindirá del uso de los termopares y de la medición de las temperaturas, que en el caso de esta investigación se realizó exclusivamente para evaluar si el horno de barro es una herramienta apta para obtener HAb por destilación seca de fémures vacunos. No obstante, deberá observar los tiempos de calentamiento del horno (2 h) y de extensión del proceso de destilación seca (8 h) así como evaluar el color del carbón de hueso que obtenga (\Rightarrow *supra* § 2.2.1.4.).

2.4. CONCLUSIONES

- Un habitante rural disperso puede producir HAb granular a partir de la aplicación de tres operaciones unitarias sucesivas: en primer lugar, la destilación seca de fémures vacunos, meteorizados en osarios, en un horno de barro a leña, cuyo perfil de temperatura permite extraerles la HAb a los huesos; en segundo lugar, la trituración de esta en un molino manual para granos, para reducir su tamaño de partícula; y, por último, la tamización de los gránulos con un par de cedazos caseros, para aislar la fracción milimétrica.
- La pared de ladrillos del horno de barro transfiere el calor hacia los objetos colocados dentro de este, en este caso los fémures vacunos, principalmente mediante el mecanismo de radiación.
- La destilación seca de los fémures vacunos dentro de un horno de barro a leña es un proceso repetitivo, reproducible y robusto; asimismo, el proceso es limpio, pues no desprende humo ni olores desagradables.
- El color del carbón de hueso le sirve al habitante rural disperso como indicador de control de calidad del proceso de destilación seca, de esta manera, puede utilizar su horno sin agregarle termopares que incrementarían innecesariamente el costo.
- Las propiedades fisicoquímicas del carbón de hueso que un habitante rural disperso produce en un horno de barro a leña, entre ellas, la composición química superficial y en el seno del material, la topografía, los grupos funcionales, las fases cristalinas y los productos de descomposición, confirman que el material se trata de HAb, de calidad comparable a la que se obtiene a escala de laboratorio.
- El proceso de producción de HAb granular para un habitante rural disperso se estableció a partir de materiales y métodos familiares tanto en la etapa de apresto de las materias

primas, como de destilación seca de los fémures vacunos y de reducción del tamaño de las partículas. Se trata de una síntesis entre el conocimiento empírico, aportado por los usuarios, y el conocimiento científico, surgido de los resultados presentados y discutidos en este capítulo.

3. EL REACTOR QUÍMICO

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. Objetivo específico OE₂ e hipótesis de investigación H₂

En el capítulo 2 se estableció el método de producción de HAb granular para los habitantes rurales dispersos. Este capítulo de la tesis explica cómo se materializó el dispositivo donde la HAb granular le remueve el As al agua de consumo humano que utilizan esas personas. Una vez tratada la clasificación de los reactores químicos, la tarea exige, en primer lugar, estudiar la modelización de estos, en general, y la de un reactor de lecho fijo catalítico, en particular; a partir de los balances de masa, de energía y de cantidad de movimiento. Y, por último, deducir las ecuaciones que describen estos balances en el reactor de lecho fijo catalítico de HAb.

Por consiguiente, en este capítulo se desarrolla el objetivo específico OE₂ y se contrasta la hipótesis de investigación H₂, cuyos enunciados se transcriben a continuación:

- **OE₂**. Diseñar y desarrollar un reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb que garantice un contacto eficiente entre esta y el agua afluyente, también, sobre la base de los materiales y los métodos que poseen los habitantes rurales dispersos.
- **H₂**. El reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb se construye en el hábitat rural disperso con el material adquirido, a lo sumo, en una ferretería. Y facilita el contacto eficiente entre el adsorbente y el agua de consumo humano enriquecida con As, impulsada solo por la gravedad, cuando la relación entre la longitud del lecho de HAb y el diámetro interno de la columna es mayor de 1 y, en simultáneo, las relaciones entre el diámetro in-

terno de la columna o la longitud del lecho de HAb y el diámetro medio del gránulo de HAb son mayores de 10 y de 100, respectivamente.

3.1.2. Clasificación de los reactores químicos

Un reactor químico (de aquí en adelante, reactor, a secas) es un volumen de control en el cual una reacción química transcurre segura y controlada. Pereira y Leib (2008) clasifican los reactores según el modo de operación y según las fases que ponen en contacto. Según el modo de operación, pueden ser discontinuos (*batch*), continuos y semicontinuos (*semibatch*). En los primeros, una cantidad de reactantes se introduce dentro del reactor, operado bajo ciertas condiciones, hasta que se alcanza la conversión que preestablece el diseño. Específicamente, se trata de tanques con dispositivos de agitación y de control de la temperatura, que resultan ideales, principalmente, para las reacciones químicas lentas o las escalas de producción pequeñas. En los continuos, por el contrario, los reactantes ingresan y los productos egresan a un flujo másico constante. Si el flujo de materia y la reacción química acontecen dentro de un tanque donde, además, los reactantes se agitan, se trata de un tanque agitado continuo (CSTR, por sus siglas en inglés: *Continuous Stirred Tank Reactor*); en cambio, si suceden dentro de un tubo, en la dirección axial del flujo, se trata de un reactor tubular (TFR, por sus siglas en inglés: *Tubular Flow Reactor*).

Independientemente del modo de operación, los reactores se clasifican según las fases que ponen en contacto en homogéneos y heterogéneos, de dos o más fases. Por otra parte, el estado de agregación de los reactantes determina que los reactores industriales más frecuentes sean los homogéneos de fase gaseosa (G) (o plasma) o de fase líquida (L); y los heterogéneos, de dos fases —gas-líquido (GL), líquido-líquido (LL), gas-sólido (GS) o líquido-sólido (LS)— y multi-fase —gas-líquido-sólido (GLS)—. A partir de combinar ambas clasificaciones, se verifica que las tecnologías convencionales de tratamiento de agua de consumo humano, como la precipitación seguida de filtración (\Rightarrow *supra* § 1.2.1.) y la sorción (\Rightarrow *supra* § 1.2.2.), se desarrollan en reactores LS, discontinuos y continuos de flujo tubular. En la misma línea, como la interacción entre el As y la HAb involucra procesos de adsorción, se diseñó y desarrolló un reactor de flujo tubular, de tipo LS, con la fase estacionaria de HAb y la fase móvil de agua que transporta el As.

3.1.3. Modelización de los reactores

Un reactor se representa por un modelo, según el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), un “esquema teórico, generalmente en forma matemática, de un sistema o de una realidad compleja, (...) que se elabora para facilitar su comprensión y el estudio de su comportamiento”. De esta manera, la diversidad aparente se reduce a una cantidad

acotada de modelos o tipos básicos de reactores. La modelización de los reactores no se basa en el modo de funcionamiento, ni en las fases que estos ponen en contacto, ni en el estado de agregación de los reactantes y, mucho menos, en la forma de los equipos. Froment, Bischoff y de Wilde (2011: 367) enfatizan que se basa sencillamente en los fenómenos que suceden dentro del reactor: la reacción química, por cierto, y las transferencias de masa, de calor y de momento. Por lo tanto, la modelización y el diseño de los reactores se basa en las ecuaciones que describen estos fenómenos: la de la velocidad de reacción, que se trata en § 4.1.4., y las de continuidad, de energía y de momento, que se explican a continuación de modo cualitativo y cuantitativo.

3.1.3.1. Enfoques cualitativo y cuantitativo

En términos cualitativos, las ecuaciones de continuidad, de energía y de momento consisten en aplicar, por unidad de tiempo, a un elemento de volumen del reactor, fijo en el espacio, las leyes de conservación de la masa y de la energía y la segunda ley de Newton sobre el fluido que se mueve a través del elemento de volumen. Así las cosas, el balance de masa se escribe como:

$$J_{Af}(t) - J_{Ef}(t) - J_R(t) = J_{Ac}(t) \quad (3-1)$$

donde $J_{Af}(t)$, $J_{Ef}(t)$, $J_R(t)$ y $J_{Ac}(t)$ simbolizan la cantidad de J que entra (Af), sale (Ef), reacciona (R) y se acumula (Ac), respectivamente. El balance de energía, por otro lado, desprecia las energías cinética y potencial y el trabajo, respecto del calor de la reacción química y de los demás términos de la transferencia de calor, por lo tanto, se reduce a:

$$Q_{Af}(t) - Q_{Ef}(t) + Q_R(t) = \Delta Q(t) \quad (3-2)$$

donde $Q_{Af}(t)$, $Q_{Ef}(t)$, $Q_R(t)$ y $Q_{Ac}(t)$ simbolizan la cantidad de calor (Q) que entra, sale, produce la reacción química y se acumula, respectivamente; en tanto que $\Delta Q(t)$ es la variación de la cantidad de calor. Por último, el balance de momento en la dirección i se escribe como:

$$p_{iAf}(t) - p_{iEf}(t) + F_i(t) = \Delta p_i(t) \quad (3-3)$$

donde $p_{iAf}(t)$ y $p_{iEf}(t)$ simbolizan la cantidad de momento que se adiciona y se remueve, respectivamente; $F_i(t)$, el efecto de las fuerzas de presión y de cizalla¹ (en un reactor, solo son significativas la caída de presión y las fuerzas de fricción) sobre la cantidad de momento; y $\Delta p_i(t)$ es la variación de la cantidad de momento.

¹ Según el *Diccionario Español de Ingeniería* de la Real Academia de Ingeniería (2014), la tensión de cizalla, o también tensión tangencial, es la “componente de la tensión, tangente a la superficie sobre la que se define aquella”.

En términos cuantitativos, por su parte, Bird (1957) y Bird, Stewart y Lightfoot (1960) mostraron la conexión entre los niveles molecular, microscópico y macroscópico de los balances de masa, de energía y de momento; para los cuales obtuvieron, a partir de principios de la física teórica, sus ecuaciones fundamentales².

3.1.3.2. Balance de masa

Froment *et al.* (2011: 369) asignan a esos autores la siguiente forma general de la ecuación de continuidad para una especie química A (si A estuviera en más fases, requeriría cada una su ecuación, y estas se vincularían entre sí por las condiciones de contorno³ y un término que expresara la transferencia de A entre aquellas) que reacciona en un fluido de densidad, temperatura y composición variables:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_A = R_A \quad (3-4)$$

En la ecuación (3-4), C_A representa la concentración molar de la especie A y t , el tiempo. Por lo tanto, $\partial C_A / \partial t$ expresa el estado no estacionario, o sea, la disminución o la acumulación de A. Asimismo, ∇ representa el operador diferencial nabla⁴ y \mathbf{u} , la velocidad másica media (vector tridimensional), definida como

$$\mathbf{u} = \sum_{A=1}^N \frac{M_A C_A}{\rho_f} \mathbf{u}_A \quad (3-5)$$

donde N simboliza todas las especies A; M_A , la masa molar de cada A; ρ_f , la densidad de la mezcla fluida, definida como $\rho_f = \sum_A M_A C_A$, y \mathbf{u}_A , la velocidad de las moléculas de las especies A. Por consiguiente, el término $\nabla \cdot (C_A \mathbf{u})$, en la ecuación (3-4), representa el transporte de masa por convección.

Por su parte, \mathbf{J}_A es el vector del flujo molar de las especies con respecto a la velocidad másica media, o más coloquialmente, el “flujo difusivo”. El término $\nabla \cdot \mathbf{J}_A$ corresponde únicamente a la

² Estos trabajos contribuyeron significativamente a cambiar el paradigma de la ingeniería química a principios de los 60 (Armstrong, 2014).

³ Según el *Diccionario Español de Ingeniería* de la Real Academia de Ingeniería (2014), las condiciones de contorno son, “en un problema matemático definido por ecuaciones diferenciales, condiciones que se establecen sobre el contorno (superficie) del dominio en estudio para que el problema esté bien planteado. Se establecen sobre la función a determinar o sus derivadas hasta un orden n-1 siendo n el orden de la ecuación diferencial”.

⁴ En un sistema de coordenadas rectangulares, x , y y z , con vectores unitarios δx , δy y δz , el gradiente de una función escalar f se representa por ∇f y la divergencia de una función vectorial \mathbf{v} por $\nabla \cdot \mathbf{v}$. Más explícitamente, $\nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \delta y + \frac{\partial f}{\partial z} \delta z$ y $\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$ (Froment *et al.*, 2011: 370).

difusión molecular, cuando el flujo es laminar o perfectamente ordenado. Se escribe como una extensión de la ley de Fick de la difusión en sistemas binarios según

$$\mathbf{J}_A = -\rho_f D_{Am} \nabla \left(\frac{C_A}{\rho_f} \right) \quad (3-6)$$

donde D_{Am} es el coeficiente de difusión o difusividad binaria efectiva para la difusión de A en una mezcla m. El término $\nabla \cdot \mathbf{J}_A$ también puede reflejar el desvío del flujo laminar en un régimen turbulento o en un lecho de partículas sólidas.

Para completar el análisis de la ecuación (3-4), R_A representa la velocidad de cambio de la cantidad de A debida a la reacción química, y la define la siguiente expresión:

$$R_A = \frac{1}{\gamma_A} \frac{dC_A}{dt} = \sum_{i=1}^M \frac{1}{\gamma_{iA}} \frac{dC_{iA}}{dt} \quad (3-7)$$

El segundo miembro de la ecuación (3-7) define a R_A , en el caso más sencillo, cuando A interviene en una sola reacción química; en tanto que el tercer miembro lo hace, en el caso general, cuando A interviene en M reacciones químicas independientes. Los γ_A y γ_{iA} son los coeficientes estequiométricos de la especie A en la reacción química y en cada reacción química, respectivamente. La convención determina signos negativos para los γ_A (o γ_{iA}) de los reactantes y positivos para los de los productos, para denotar, de este modo, la desaparición de los primeros y la aparición de los segundos, mientras progresa la reacción química.

Como la masa del sistema se conserva, $\sum_A M_A R_A = 0$, se verifica que $\sum_A M_A \mathbf{J}_A = \sum_A M_A \mathbf{J}_A (\mathbf{u}_A - \mathbf{u}) = 0$. Por lo tanto, si cada término de la ecuación (3-4) se multiplica por M_A y si esta, además, se suma para todas las especies N, recordando que $\rho_f = \sum_A M_A C_A$, se obtiene la ecuación de continuidad total:

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = 0 \quad (3-8)$$

La ecuación (3-8) permite reescribir la ecuación (3-4) de un modo más apropiado para el cálculo de reactores. Así las cosas, los dos primeros términos de la ecuación (3-4) se reorganizan del siguiente modo:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_f \frac{C_A}{\rho_f} \right) + \nabla \cdot \left(\rho_f \frac{C_A}{\rho_f} \mathbf{u} \right) = \rho_f \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_A}{\rho_f} \right) + \mathbf{u} \cdot \nabla \left(\frac{C_A}{\rho_f} \right) \right] + 0 \quad (3-9)$$

Este resultado revela a C_A/ρ_f (moles de A por unidad de masa de la mezcla) como una variable importante. Es cierto este hallazgo desde que C_A/ρ_f puede relacionarse con la conversión de A

(X_A), una magnitud frecuente en la modelización de reactores, que mide el grado de extensión de la reacción química, y se define como

$$X_A = n_{A0} - n_A \quad (3-10)$$

o sino, en términos fraccionarios, como

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (3-11)$$

donde n_A es el número total de moles de A en el reactor, el subíndice 0 indica valores en la entrada del reactor (en la jerga, “en la alimentación”). Entonces, la relación entre C_A/ρ_f y la conversión es la siguiente:

$$\frac{C_A}{\rho_f} = \frac{(C_A/\rho_f)}{(C_A/\rho_f)_0} \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 = \frac{n_A}{n_{A0}} \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 = (1 - X_A) \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \quad (3-12)$$

Ahora bien, es preciso combinar la relación que expresa la ecuación (3-12) con las ecuaciones (3-5) y (3-6) para obtener, en consecuencia, una ecuación en función de la conversión. Por ello, en primer lugar, se sustituye la ecuación (3-12) en la ecuación (3-9), y se obtiene

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) = \rho_f \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[(1 - X_A) \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \right] + \mathbf{u} \cdot \nabla \left[(1 - X_A) \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \right] \right\} \quad (3-13)$$

Sobre el segundo miembro de la ecuación (3-13) se opera sucesivamente del siguiente modo: se aplica la propiedad distributiva, se cancelan las derivadas de las constantes, se extraen las constantes de las derivadas⁵ y se extrae el factor común; por lo tanto, la ecuación se reduce a

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) = -\rho_f \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla X_A \right) \quad (3-14)$$

En segundo lugar, se sustituye la ecuación (3-12) en la ecuación (3-6), para dar

$$\mathbf{J}_A = -\rho_f D_{Am} \nabla \left[(1 - X_A) \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \right] \quad (3-15)$$

Sobre el segundo miembro de la ecuación (3-15) se aplica la misma sucesión de operaciones matemáticas que se aplicó en la ecuación (3-13), por consiguiente, esa ecuación se reduce a

⁵ Se aplica la propiedad distributiva y se obtiene la expresión $\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) = \rho_f \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 - \frac{\partial}{\partial t} \left[X_A \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \right] + \mathbf{u} \cdot \left\{ \nabla \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 - \nabla \left[X_A \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \right] \right\} \right\}$; cuando se cancelan las derivadas de las constantes (fuente tachada) y se extraen las constantes de las derivadas se obtiene la expresión $\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) = \rho_f \left\{ -\left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \frac{\partial X_A}{\partial t} - \mathbf{u} \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \cdot \nabla X_A \right\}$

$$\mathbf{J}_A = \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \rho_f D_{Am} \nabla X_A \quad (3-16)$$

En tercer lugar, se sustituyen las ecuaciones (3-14) y (3-16) en la ecuación (3-4), y se obtiene

$$-\rho_f \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla X_A\right) + \nabla \cdot \left[\left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \rho_f D_{Am} \nabla X_A\right] = R_A \quad (3-17)$$

Finalmente, sobre la ecuación (3-17) se opera sucesivamente del siguiente modo: se deriva el segundo término del primer miembro⁶, se multiplica miembro a miembro por -1 y se pasa $(C_A/\rho_f)_0$ al segundo miembro; por lo tanto, la ecuación se reduce a

$$\rho_f \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla X_A\right) - \nabla \cdot (\rho_f D_{Am} \nabla X_A) = -\left(\frac{\rho_f}{C_A}\right)_0 R_A \quad (3-18)$$

Si bien las ecuaciones (3-1) y (3-18) constituyen bases fundamentales, esta última casi nunca se aplica completa, sino que se simplifica según el modelo de cada reactor. La ecuación (3-18), además, supone un flujo perfectamente ordenado, puesto que $\nabla \cdot (\rho_f D_{Am} \nabla X_A)$, como se discutió más arriba, es específica para la difusión molecular. No obstante, puede extenderse al flujo turbulento, dado que este mecanismo de transporte posee la misma fuerza impulsora que la difusión. En consecuencia, ambas contribuciones se suman en el factor de proporcionalidad resultante que se denomina difusividad efectiva (D_e). Por otro lado, si el flujo es muy turbulento, la difusión efectiva es anisótropa, es decir, varía según la dirección en que se mide. Asimismo, si el agua fluye a una velocidad mayor de $0,1 \text{ m d}^{-1}$ (Leibundgut, Maloszewski y Külls, 2009: 126), un valor mucho menor que el de diseño de un reactor, la difusión molecular es despreciable respecto de la dispersión hidrodinámica, por lo tanto, D_e resulta constante para todas las especies de la mezcla. Con estas dos últimas consideraciones, luego de desarrollar el término $-\nabla \cdot (\rho_f D_{Am} \nabla X_A)$, la ecuación (3-18) definitivamente se transforma en:

$$\rho_f \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla X_A\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_f D_{e,x} \frac{\partial X_A}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_f D_{e,y} \frac{\partial X_A}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_f D_{e,z} \frac{\partial X_A}{\partial z}\right) - \left(\frac{\rho_f}{C_A}\right)_0 R_A \quad (3-19)$$

Scheidegger (1961) simplificó un tanto la nomenclatura. Denominó a $D_{e,x}$ y $D_{e,y}$, coeficientes de dispersión transversales (D_T), y a $D_{e,z}$, coeficiente de dispersión longitudinal (D_L); a los que, además, definió como

$$D_T = \alpha_T u \text{ y } D_L = \alpha_L u \quad (3-20)$$

⁶ Cuando se aplica la derivada, se obtiene la expresión $-\rho_f \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla X_A\right) + \left(\frac{C_A}{\rho_f}\right)_0 \nabla \cdot (\rho_f D_{Am} \nabla X_A) = R_A$

donde α_T y α_L son las dispersividades transversal y longitudinal de la dispersión hidrodinámica y $u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$ es la velocidad media del fluido. Las dispersividades transversal y longitudinal caracterizan la heterogeneidad de un lecho poroso. Los coeficientes de dispersión, asimismo, forman parte del número de Peclet (P_e), y, por supuesto, de su inverso, el parámetro de dispersión (P_D), que se definen, para el caso de un flujo en el sentido longitudinal a lo largo de una distancia z , como

$$P_e = \frac{1}{P_D} = \frac{zu}{D_L} \quad (3-21)$$

El número de Peclet es un número adimensional que relaciona la velocidad de advección, en el numerador, y la de difusión, en el denominador; en tanto que el parámetro de dispersión es un reconocido parámetro de transporte, como se explica en § 3.2.5.1.

3.1.3.3. Balance de energía

Froment *et al.* (2011: 377)⁷ establecen la siguiente ecuación general que describe los fenómenos relevantes que ocurren en los reactores:

$$\sum_A M_A C_A c_{p_A} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \sum_i (-\Delta H_i) r_i + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_A \mathbf{J}_A \nabla H_A + Q_{rad} \quad (3-22)$$

donde c_{p_A} es el calor específico de las especies A; T, la temperatura termodinámica; λ , la conductividad térmica de la mezcla y H_A , las entalpías molares parciales. Además, $\partial T / \partial t$ representa el cambio de la cantidad de calor con el tiempo; $\mathbf{u} \cdot \nabla T$, el flujo por convección; $\sum_i (-\Delta H_i) r_i$, el calor debido a las reacciones químicas; $\nabla \cdot (\lambda \nabla T)$, el transporte de calor por conducción; $\sum_A \mathbf{J}_A \nabla H_A$, el flujo de energía por difusión molecular y Q_{rad} , el flujo de calor por radiación⁸. Este último, en general, se desprecia frente a los demás mecanismos; excepto en los reactores de lecho catalítico que funcionan a temperatura muy alta, donde se agrupa con la conducción en el término de conducción “efectiva”, que mantiene la forma de $\nabla \cdot (\lambda \nabla T)$. Por lo tanto, la ecuación (3-22) se transforma en:

$$\sum_A M_A C_A c_{p_A} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \sum_i (-\Delta H_i) r_i + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{e,x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{e,y} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{e,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3-23)$$

⁷ Los autores, una vez más, remiten a Bird *et al.* (1960) y Bird (1957) para consultar una deducción más rigurosa.

⁸ Si bien el trabajo de expansión, la disipación viscosa y los efectos de los campos externos, mecánicos o eléctricos son términos energéticos que pueden aparecer con ciertas condiciones de flujo, en general, no se consideran pues son despreciables frente a los que comprende la ecuación (3-22).

donde λ_e es la conductividad térmica efectiva. Como en el balance de masa, deberían escribirse tantas ecuaciones como fases compusieran el sistema y un término que vincule la transferencia de energía entre estas. Si bien la ecuación (3-23) tiene alcance general, cuando un reactor funciona de modo isotérmico, es decir, cuando la temperatura dentro de este no varía con la posición, no es necesario plantearla. Efectivamente, el reactor de HAb funciona de este modo (\Rightarrow *infra* § 4.2.1.1.), por lo tanto, huelga extender el desarrollo del balance de energía.

3.1.3.4. Balance de cantidad de movimiento

Para balancear la cantidad de movimiento, Froment *et al.* (2011: 380) proponen las ecuaciones de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla P - \nabla \cdot \mathbf{s} + \rho_f \mathbf{g} \quad (3-24)$$

$$\mathbf{s} = -\left\{ -\frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} + \mu[(\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^T] \right\} \quad (3-25)$$

donde μ es la viscosidad⁹ molecular; $\mathbf{u}\mathbf{u}$, \mathbf{s} , \mathbf{I} y $\nabla \mathbf{u}$ son tensores de segundo orden; \mathbf{I} es el tensor unitario y el superíndice T indica transpuesta de. En la ecuación (3-24), $\partial(\rho_f \mathbf{u})/\partial t$ representa el cambio de momento con el tiempo; $\nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}\mathbf{u})$, la convección; ∇P , el gradiente de presión; $\nabla \cdot \mathbf{s}$, la fuerza de cizalla y $\rho_f \mathbf{g}$, la gravedad. La solución de las ecuaciones (3-24) y (3-25) no es una tarea sencilla. A veces, se impone un campo de velocidades y el campo de presiones correspondiente se calcula a partir de una ecuación específica para la caída de presión (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.3.).

3.1.4. Reactores tubulares ideales

3.1.4.1. Reactor de flujo pistón

El reactor de flujo pistón es el modelo de reactor ideal que representa a un reactor tubular, vacío o de lecho fijo catalítico. Fogler (2006), Froment *et al.* (2011) y Levenspiel (1999), entre otros autores, lo describieron ampliamente. Se trata de un reactor a través del cual un gas o un líquido fluye ordenado, es decir, ningún elemento del fluido sobrepasa a otro, situado adelante o atrás, ni se mezcla, ni se difunde en él. Estas tres acciones, prohibidas en la dirección del flujo, sin embargo, están permitidas en la dirección transversal. Dicho en otras palabras: todos los elementos del fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor, lo que en definitiva, constituye la condición necesaria y suficiente para que exista el flujo pistón. Por lo tanto, despreciar la

⁹ La viscosidad dinámica se representa con μ y la viscosidad cinemática, con ν . La relación entre ambas es $\mu = \nu \rho_f$.

dispersión y los gradientes radiales de concentración, de temperatura y de velocidad equivale a modelar el flujo en un reactor como tipo pistón.

Froment *et al.* (2011: 373-375 y 427-432) dedujeron los balances de masa y de cantidad de movimiento para un reactor de flujo pistón a partir de las ecuaciones (3-19) y (3-24). Su razonamiento se desarrolla en las próximas líneas. Como en un reactor tubular el flujo significativo existe solo en una dirección (z , por convención), naturalmente, en esta ocurrirán los gradientes principales, al menos en condiciones isotérmicas. Es por ello que en el balance de masa que expresa la ecuación (3-19) se cancelan los términos en las direcciones x e y : en el primer miembro, $\partial X_A/\partial x$ y $\partial X_A/\partial y$; en el segundo miembro, en tanto, $\rho_f D_{e,x}(\partial X_A/\partial x)$ y $\rho_f D_{e,y}(\partial X_A/\partial y)$. La ecuación (3-19) así reducida expresa, en consecuencia, el balance de masa de un reactor tubular

$$\rho_f \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \mathbf{u} \frac{\partial X_A}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_f D_{e,z} \frac{\partial X_A}{\partial z} \right) - \left(\frac{\rho_f}{C_A} \right)_0 R_A \quad (3-26)$$

Asimismo, en un reactor de flujo pistón, el transporte por difusión en la dirección del flujo se desprecia frente al transporte por convección, lo que equivale a cancelar el primer término del segundo miembro de la ecuación (3-26). A esta, además, se le aplica la propiedad distributiva en el primer miembro; por lo tanto, el balance de masa de un reactor de flujo pistón se escribe como

$$\rho_f \frac{\partial X_A}{\partial t} + \rho_f \mathbf{u} \frac{\partial X_A}{\partial z} = - \left(\frac{\rho_f}{C_A} \right)_0 R_A \quad (3-27)$$

Por otra parte, se reemplazan los valores distribuidos radialmente de las variables por sus valores medios ($\langle \zeta \rangle$), puesto que la integración de la ecuación (3-27) sobre la sección transversal del reactor permitirá trabajar con estos. De modo más riguroso, entonces, la ecuación (3-27) se reescribiría como

$$\langle \rho_f \rangle \frac{\partial \langle X_A \rangle}{\partial t} + \langle \rho_f \mathbf{u} \rangle \frac{\partial \langle X_A \rangle}{\partial z} = - \left(\frac{\rho_f}{C_A} \right)_0 R_A \quad (3-28)$$

En esta instancia, se supone que el reactor alcanza el estado estacionario, es decir, el estado en el que sus variables no varían con el tiempo. Por eso se plantea $\partial \langle X_A \rangle / \partial t = 0$ en la ecuación (3-28), la que se reescribe, además, sin corchetes, en honor a la brevedad; aunque refiera a los valores medios de las variables y no a los distribuidos radialmente.

$$\rho_f \mathbf{u} \frac{dX_A}{dz} = - \left(\frac{\rho_f}{C_A} \right)_0 R_A \quad (3-29)$$

De modo análogo, en la ecuación (3-8), la de continuidad total, se cancelan los términos en las direcciones x e y y se supone que el reactor alcanza el estado estacionario, así se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_f u) = 0 \quad (3-30)$$

Se integra la ecuación (3-30) y da como resultado

$$(\rho_f u) = (\rho_f u)_0 = \text{constante} = G \quad (3-31)$$

donde G se define como la velocidad de flujo másico. Este resultado permite reemplazar $\rho_f u$ por $(\rho_f u)_0$ en la ecuación (3-29), la de continuidad de la especie A, y obtener, de este modo,

$$(\rho_f u)_0 \frac{dX_A}{dz} = - \left(\frac{\rho_f}{C_A} \right)_0 R_A \quad (3-32)$$

que luego de cancelar ρ_{f0} y reordenar convenientemente se reduce a

$$\frac{dz}{u_0} = - C_{A0} \frac{dX_A}{R_A} \quad (3-33)$$

Se multiplica el numerador y el denominador del primer término de la ecuación (3-33) por la sección transversal del reactor tubular (A_c) y se obtiene

$$\frac{d(A_c z)}{A_c u_0} = - C_{A0} \frac{dX_A}{R_A} \quad (3-34)$$

donde $d(A_c z)$ es el elemento diferencial de volumen del reactor (dV), en tanto que $A_c u_0$ es la velocidad volumétrica de flujo inicial (F_0). Estas dos expresiones sustituyen a sus equivalentes en la ecuación (3-34), a la que también se le aplican integrales, para dar

$$\int \frac{dV}{F_0} = - C_{A0} \int \frac{dX_A}{R_A} \quad (3-35)$$

Se integra la ecuación (3-35) y da como resultado

$$\frac{V}{F_0} = - C_{A0} \int \frac{dX_A}{R_A} \quad (3-36)$$

Ahora, se pasa C_{A0} al primer miembro. El producto $F_0 C_{A0}$ se define como la velocidad volumétrica de flujo molar inicial (F_{A0}) de la especie A, el que se sustituye en la ecuación (3-36), que se reescribe en la forma

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \int \frac{dX_A}{R_A} \quad (3-37)$$

La ecuación (3-37) es el balance de masa que define el reactor de flujo pistón. Permite realizar cálculos de diseño y análisis cinéticos. En el primer caso, permite calcular el volumen del reactor V necesario para que la especie A lo alimente a la velocidad volumétrica de flujo molar F_{A0} y esta se convierta a un valor X_A , a la velocidad de cambio de A de la reacción química R_A . El análisis cinético, en cambio, permite calcular esta velocidad en función de la conversión, a partir de un juego de datos experimentales (X_A, R_A), dados la velocidad de flujo molar y el volumen del reactor. Más específicamente, para el reactante arsénico ($A = \text{As}$), que alimenta el reactor a una velocidad de flujo molar $F_{\text{As}0}$, y participa de una sola reacción química, en este caso, con la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.1.2.1), a la velocidad de desaparición de As ($R_{\text{As}} = -r_{\text{As}}$), cuya conversión es X_{As} , la ecuación (3-37) se reescribe como

$$\frac{V}{F_{\text{As}0}} = \int_{X_{\text{As}0}}^{X_{\text{As}}} \frac{dX_{\text{As}}}{r_{\text{As}}} \quad (3-38)$$

En un reactor de flujo pistón de tubo vacío, si se asume, además, que el efecto de la altitud no es significativo, la caída de presión se describe a partir de la ecuación de Fanning, la cual solo incorpora la fricción en la ecuación de Bernoulli (1783), un caso particular del balance de la cantidad de movimiento —ecuaciones de Navier Stokes (3.13) y (3.14)— para un líquido incompresible viscoso:

$$-\frac{dp_t}{dz} = 2f\alpha \frac{\rho_f u^2}{d_t} + \alpha \rho_f u \frac{du}{dz} \quad (3-39)$$

donde p_t es la presión total; u , la velocidad media del fluido, según se definió en el subapartado 3.1.3.2; α , un factor de conversión que depende de las dos magnitudes anteriores; ρ_f , la densidad de la mezcla de reacción; d_t , el diámetro del tubo y f , el factor de fricción de Fanning. Este toma valores de $16/Re$, cuando el flujo es laminar, y de $0,046Re^{-0,2}$, cuando es turbulento (Froment *et al.*, 2011: 432). En las expresiones del factor de fricción de Fanning aparece el número de Reynolds (Re) (Reynolds, 1883), una relación adimensional entre las fuerzas cinéticas y las viscosas que se define como

$$Re = \frac{d_t G}{\mu} = \frac{d_t \rho_f u}{\mu} \quad (3-40)$$

Cuando el número de Reynolds es menor de diez, las fuerzas viscosas (el denominador) dominan el factor de fricción, en consecuencia, el flujo es laminar. Por el contrario, cuando es mayor de mil, las fuerzas cinéticas (el numerador) dominan el factor de fricción, y el flujo es turbulento. Solo en un reactor tubular vacío con régimen turbulento o en un reactor de lecho fijo catalítico (\Rightarrow *infra* § 3.1.4.2.) con régimen laminar, un gas o un líquido fluirán como un pistón (Froment *et al.*, 2011: 430).

3.1.4.2. Reactor de lecho fijo catalítico

Fogler (2006), Froment *et al.* (2011), Levenspiel (1999) y Thomas y Crittenden (1998), entre otros autores, describieron cabalmente las características de este tipo de reactor. En él, un adsorbente granular, el lecho catalítico, se inmoviliza —o fija— dentro de uno o más tubos, o columnas, que se alimentan, en sentido descendente o ascendente, con un fluido que moviliza, disueltas o suspendidas, sustancias que se transformarán o se retendrán sobre el lecho. En particular, en los sistemas de tratamiento de agua de consumo humano, estas consisten en contaminantes, devenidos adsorbatos, cuya concentración debe reducirse por debajo de un valor de referencia. Este proceso de transferencia de masa del adsorbato, desde el agua hasta el adsorbente, no ocurre simultáneamente en toda la extensión del lecho, sino en una porción de este, la zona de transferencia de masa (ZTM).

La ZTM tiene ancho fijo y móvil, y va desplazándose a medida que el agua fluye a través de la columna, desde el inicio hacia la salida, donde el adsorbente se satura y agota su capacidad de retener el adsorbato. En general, habrá tantas ZTM independientes como adsorbatos estén presentes en el fluido. En el caso sencillo de un solo contaminante que se adsorbe sobre el lecho, la evolución temporal de la ZTM se ilustra mediante la figura 3-1. El lecho adsorbente ubicado aguas arriba o aguas abajo de la ZTM no interviene en la transferencia de masa: aguas arriba de la ZTM, con su capacidad adsorbente agotada, porque está en equilibrio con la corriente de alimentación; aguas abajo de la ZTM, por el contrario, con su capacidad adsorbente intacta, porque solo interactúa con agua libre de adsorbato.

Según Froment *et al.* (2011: 504), los reactores de lecho fijo catalítico se clasifican en dos grandes categorías: los pseudohomogéneos y los heterogéneos. En los primeros, las ecuaciones de conservación se plantean únicamente para el fluido, mientras que en los heterogéneos se plantean, además, para el catalizador. Estos, por otra parte, se aplican en las reacciones muy rápidas, que involucran grandes cantidades de calor, y exigen distinguir entre las condiciones en el fluido y sobre la superficie del catalizador, o aún dentro de este. Claramente, no es el caso del reactor de lecho fijo catalítico de HAb, que satisface mejor la descripción de un reactor

seudohomogéneo unidimensional. Este modelo asume que el gradiente de concentración ocurre solo en la dirección axial, y que el único mecanismo de transporte en esa dirección es el flujo en sí; el cual, además, es del tipo pistón.

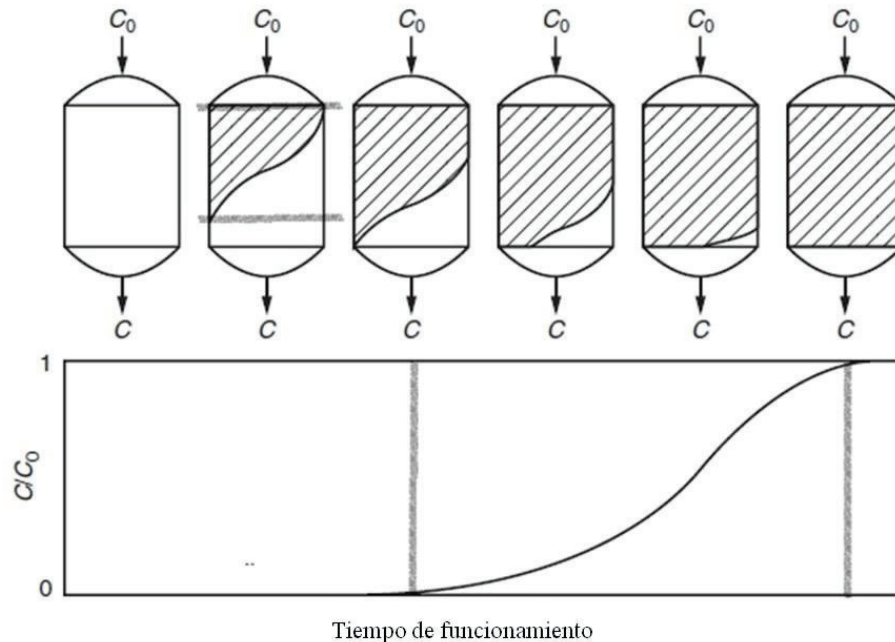


Figura 3-1. Bosquejo de la relación entre el perfil de concentración, la transferencia de masa y la curva de ruptura en un reactor de lecho fijo catalítico. La representación gráfica de la concentración del adsorbato (C) o de su concentración relativa (C/C_0), respecto de la concentración en la alimentación (C_0), medida en algún punto aguas abajo de la alimentación en función del tiempo de funcionamiento (o del volumen de agua tratada) se denomina curva de ruptura. Entre líneas grises se destaca la ZTM, en unidades de la longitud del lecho, en la columna, y en unidades del tiempo de funcionamiento, en la curva de ruptura. La zona tramada señala al adsorbente saturado; la zona blanca, al adsorbente nuevo o regenerado. Adaptado de Vermeulen, T. *Advances in Chemical Engineering* **1958**, 2(C), 147-208. Copyright 1958 Elsevier, citado por Crittenden *et al.* (2012: 1161).

En definitiva, para el estado estacionario y una reacción química que transcurre dentro de un reactor tubular isotérmico, la ecuación de continuidad se obtiene luego de plantear el balance de materia para un componente, el As, sobre la masa elemental de un adsorbente B (dw_B)¹⁰, en este caso, la de la HAb (dw_{HAb}), del siguiente modo:

$$r_{As}dw_{HAb} = F_{As_0}dX_{As} \quad (3-41)$$

¹⁰ Las ecuaciones de velocidad para los reactores con un lecho fijo sólido refieren a la masa de este en lugar de hacerlo al volumen del reactor (constante). Esto es así para eliminar la incertidumbre relacionada con la densidad del lecho, que depende claramente del proceso de empaquetamiento. Por lo tanto, resulta importante, cada vez que se construye un reactor de este tipo, medir la masa de sólido (w_B) que ocupa el volumen que lo alberga.

Por cierto, la densidad aparente¹¹ de la HAb ($\rho_{b\text{HAb}}$) equivale al cociente entre la masa de la HAb (w_{HAb}) y el volumen que esta ocupa (V), es decir, $\rho_{b\text{HAb}} = w_{\text{HAb}}/V$; por lo tanto, se deduce que $w_{\text{HAb}} = \rho_{b\text{HAb}}V$, cuya derivada es $dw_{\text{HAb}} = \rho_{b\text{HAb}}dV$, la que se reemplaza en la ecuación (3-41), y se obtiene

$$r_{\text{As}}\rho_{b\text{HAb}}dV = F_{\text{As}0}dX_{\text{As}} \quad (3-42)$$

Es más, la derivada del volumen equivale a $dV = A_c dz$, una expresión que se reemplaza en la ecuación (3-42), la que se reordena y resulta

$$\frac{F_{\text{As}0}dX_{\text{As}}}{A_c dz} = r_{\text{As}}\rho_{b\text{HAb}} \quad (3-43)$$

Más aún, de la definición de la conversión fraccionaria —ecuación (3-11)—, puede escribirse $X_{\text{As}} = 1 - n_{\text{As}}/n_{\text{As}0}$, cuya derivada es igual a $dX_{\text{As}} = -dn_{\text{As}}/n_{\text{As}0}$, que se reemplaza en la ecuación (3-43), y se obtiene

$$-\frac{F_{\text{As}0}dn_{\text{As}}}{A_c dz n_{\text{As}0}} = r_{\text{As}}\rho_{b\text{HAb}} \quad (3-44)$$

Todavía más, la velocidad de flujo molar del As equivale a $F_{\text{As}0} = F_0 C_{\text{As}0}$, donde $C_{\text{As}0}$ representa la concentración de As en la alimentación, que equivale a $C_{\text{As}0} = n_{\text{As}0}/V$; por lo tanto, $F_{\text{As}0} = F_0 n_{\text{As}0}/V$, que se reemplaza en la ecuación (3-44), y se obtiene

$$-\frac{F_0 dn_{\text{As}}}{A_c dz V} = r_{\text{As}}\rho_{b\text{HAb}} \quad (3-45)$$

Por otra parte, en los reactores con lechos de sólidos, se distingue u , la velocidad local verdadera del fluido o velocidad intersticial, de u_s , la velocidad superficial (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.1.). Esta representa la velocidad sobre la sección transversal, como si no hubiera sólidos, y se define como

$$u_s = \frac{F_0}{A_c} \quad (3-46)$$

De esta expresión, se deduce que $F_0 = u_s A_c$, una expresión que se reemplaza en la ecuación (3-45), y se obtiene

$$-\frac{u_s dn_{\text{As}}}{dz V} = r_{\text{As}}\rho_{b\text{HAb}} \quad (3-47)$$

¹¹ Según el *Diccionario Español de Ingeniería* de la Real Academia de Ingeniería (2014), la densidad aparente (*bulk density*, en inglés) es la masa de la unidad de volumen aparente que incluye poros o no está compactado.

Finalmente, como $C_{As} = n_{As}/V$, se verifica que $dC_{As} = dn_{As}/V$, que se sustituye en la ecuación (3-47), y se obtiene

$$-\frac{u_s dC_{As}}{dz} = r_{As} \rho_{bHAb} \quad (3-48)$$

o lo que es lo mismo,

$$-\frac{d(u_s C_{As})}{dz} = r_{As} \rho_{bHAb} \quad (3-49)$$

Esta última expresión es sumamente importante: representa la ecuación de continuidad del reactor de lecho fijo catalítico de HAb. Como la ecuación (3-37) es al reactor de flujo pistón, la ecuación (3-49) es al reactor de lecho fijo catalítico, pues permite realizar análisis cinéticos (\Rightarrow *infra* § 4.3.1.) y cálculos de diseño (\Rightarrow *infra* § 4.3.3.). Entre estos, permite calcular la longitud del lecho de HAb (z) necesaria para que durante un tiempo conocido, el reactor, alimentado con agua enriquecida con As a la velocidad volumétrica de flujo molar F_{As_0} , reduzca en esa la concentración del elemento desde el valor inicial (C_{As_0}) hasta el objetivo del tratamiento (C_{As}), a la velocidad de cambio de As de la reacción química r_{As} .

La ecuación de conservación del momento se representa por una ecuación específica para la caída de presión (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.3.), en este caso, una expresión similar a la de Fanning para el reactor de flujo pistón, pero aún más simple

$$-\frac{dp_t}{dz} = f \frac{\rho_f u_s^2}{d_p} \quad (3-50)$$

donde ahora d_p , el diámetro equivalente de la partícula de HAb, sobre el cual se extenderá el desarrollo en el subapartado 3.2.1.4., ocupa el mismo lugar que d_t , el diámetro del tubo, en la ecuación de Fanning. Como se aprecia, la ecuación (3-50) es más simple que la ecuación (3-39), pues solo mantiene el primer término del segundo miembro de esta. Las ecuaciones (3-49) y (3-50) exigen las siguientes condiciones iniciales: a $z = z_0 = 0$, $C_{As} = C_{As_0}$ y $p_t = p_{t_0}$.

Otra ecuación, de forma similar a la ecuación (3-50), muy utilizada hoy en día por los geólogos e hidrólogos, es la que propuso Darcy (1856) cuando modelizó sus resultados experimentales sobre el diseño de los filtros de arena purificadores del agua de consumo humano de la ciudad de Dijon, en Francia. La ley de Darcy, con la nomenclatura que se emplea en esta tesis, se escribiría del siguiente modo

$$u_s = -K \frac{dp_t}{dz} \quad (3-51)$$

donde K , originalmente referida como permeabilidad, hoy se denomina, de modo más exacto, conductividad hidráulica. Darcy concluyó que esta constante era específica de cada material, una afirmación inexacta, desde que $K = k (g/v)$ no solo depende de la permeabilidad intrínseca del lecho (k), sino también de la viscosidad cinemática del fluido (v) y de la aceleración de la gravedad (g). Sin embargo, como la parte que depende del fluido normalmente es despreciable para las aguas subterráneas, Sánchez San Román (n.d.) asume que la K de Darcy, o conductividad hidráulica, en la práctica, es una característica del lecho poroso. A esta limitación de la ley de Darcy, Sánchez San Román (n.d.) agrega otra. En algunas circunstancias, la relación entre la velocidad superficial y el gradiente hidráulico deja de ser lineal. Esto ocurre cuando K es muy pequeña o la velocidad superficial, muy grande. En el primer caso, por ejemplo, en un lecho arcilloso, se aplican gradientes hidráulicos muy grandes, por encima de un valor límite, para que la velocidad superficial del agua alcance un valor mayor de cero, y de este modo, el agua fluya. Hasta dicho valor límite, la representación gráfica de u_s en función de dp_t/dz coincide con el eje de las abscisas. En el segundo caso, si el agua fluye muy rápido, es decir, si la velocidad superficial excede un valor límite, la ecuación (3-51), se transforma en

$$u_s = -K \left(\frac{dp_t}{dz} \right)^n \quad (3-52)$$

donde n es un exponente distinto de uno.

Para estudiar el límite de validez de la ley de Darcy, o lo que es lo mismo, cuándo la velocidad superficial es directamente proporcional al gradiente hidráulico, se acude al número de Reynolds, adaptado, en este caso, para los lechos fijos. A partir de sustituir el diámetro del tubo y la velocidad por el diámetro equivalente de la partícula de HAb y la velocidad superficial, o de Darcy, respectivamente, se obtiene la expresión $Re = d_p \rho_f u_s / \mu$. La ley de Darcy se cumple cuando este número de Reynolds (“Reynolds de partículas”, en la jerga) es menor de uno, no se cumple cuando es mayor de diez, en tanto que podría cumplirse si está comprendido entre uno y diez (Sánchez San Román, n.d.). Si bien resulta claro que se trata de una ecuación de aplicación más restringida que la ecuación (3-50), esta aparente debilidad constituye, en realidad, su fortaleza, pues permite evaluar los resultados de un experimento sencillo (\Rightarrow *infra* § 3.2.4.2.), y discernir si un gas o un líquido fluyen a través de un lecho poroso con un régimen laminar; en definitiva, el significado verdadero de afirmar que un sistema cumple la ley de Darcy.

De acuerdo con Thomas y Crittenden (1998: 144 y ss.), un reactor isotérmico de lecho fijo catalítico se diseña rigurosamente a partir de resolver las ecuaciones (3-49) y (3-50). Sin embargo, los autores afirman que un reactor experimental constituye un diseño abreviado, que se apli-

ca cuando las reacciones químicas no se conocen cabalmente, y por ello, sus mecanismos de reacción no están establecidos de modo inequívoco. Este es el caso de la reacción química entre la HAb y el As (\Rightarrow *infra* § 4.1.2.1.). El método abreviado, entonces, permite recolectar, a partir de experimentos, los datos que aún no están disponibles en la bibliografía, o solo se recolectaron a escala de laboratorio: la relación de equilibrio termodinámico de la adsorción del As sobre la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.1.3.4.), las velocidades de esta reacción química y de la desactivación de la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.1.1.); la densidad y la viscosidad del fluido (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.4.); la porosidad y la densidad aparentes de la HAb (\Rightarrow *infra* §§ 3.3.3.2. y 3.3.1.2.) y las magnitudes hidrodinámicas (\Rightarrow *infra* § 3.3.3.). En lo que resta de este capítulo, se discute qué variables de diseño y de funcionamiento se eligieron y a partir de qué materiales se construyó el reactor de lecho fijo de HAb, para garantizar que, a través de este, el agua fluiría en modo pistón. Se discute, asimismo, cuáles magnitudes hidrodinámicas se midieron, para verificar que el líquido efectivamente fluyó en modo pistón durante la validación del proceso de diseño y desarrollo del reactor de HAb.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Esta sección describe, en primer término, cómo se establecieron y midieron las variables de diseño, que surgen de los balances de materia y de cantidad de movimiento, y las de funcionamiento, esenciales para evaluar el rendimiento de un reactor de lecho fijo catalítico. Entre las variables de diseño se encuentran la velocidad superficial, explícita en ambos balances; el tiempo de residencia, implícito en el balance de masa; la caída de presión y el diámetro de partícula de HAb, explícitas en el balance de cantidad de movimiento; y las dimensiones de la columna, la longitud y el diámetro interno, respectivamente, explícita y subyacente en ambos balances. Entre las variables de funcionamiento se encuentran los tiempos de funcionamiento y de encendido del reactor, el volumen de agua tratada y la velocidad volumétrica de flujo. En segundo término, esta sección describe los materiales de construcción de los tanques, las columnas, la tubería, los conectores y los soportes; también, el procedimiento de instalación y puesta en marcha que se observó para construir seis reactores experimentales: dos de prueba en laboratorio, el R1 y el R2, prototipos realizados con arreglo al diseño original, y cuatro de prueba en planta piloto, dos del modelo I, el R3 y el R4, y dos del modelo II, el R5 y el R6, cada modelo realizado con arreglo a la primera y a la segunda revisión del diseño, respectivamente. Finalmente, esta sección describe los dos tipos de experimentos que se realizaron: convencionales y con trazador artificial, para detectar fugas, obstrucciones del lecho y flujo laminar, los primeros, y para confirmar el flujo pistón a través de los reactores, los segundos.

3.2.1. Variables de diseño

3.2.1.1. Velocidad superficial

La velocidad superficial (u_s), también denominada carga hidráulica, velocidad de Darcy o velocidad de flujo, no se trata estrictamente de una velocidad sino de un parámetro útil para el análisis de los reactores heterogéneos¹². La ecuación (3-46) la define como el cociente entre la velocidad volumétrica de flujo (F) y el área de la sección transversal del tubo, o columna, del reactor de lecho fijo (A_c). Es proporcional a la velocidad lineal del fluido a través del lecho. A medida que disminuye, la ZTM se agudiza, por lo tanto, el adsorbente se aprovecha más eficazmente; sin embargo, aumenta en simultáneo el tamaño de la columna que necesita el reactor para proveer el caudal volumétrico de diseño. En consecuencia, se alcanza un límite a partir del cual no resulta práctico ni económico seguir disminuyendo la variable. La USEPA (2003) aconseja valores comprendidos entre 4 gpm sft⁻¹¹³ (16 cm min⁻¹) y 12 gpm sft⁻¹ (48 cm min⁻¹), razón por la que se fijó en 12 cm min⁻¹ para el R1 y 25 cm min⁻¹ para el R2. A causa del análisis de los resultados experimentales, se revisó el diseño dos veces; por ende, se fijaron nuevos valores: 12 cm min⁻¹ para el R3 y el R4 y 6 cm min⁻¹ para el R5 y el R6. La velocidad superficial de cada reactor experimental en un instante se calculó a partir de dividir la velocidad volumétrica de flujo en ese instante entre el valor del área de la sección transversal de la columna.

3.2.1.2. Tiempo de residencia

En el primer miembro de la ecuación (3-38), la relación entre el volumen del reactor V y la velocidad de flujo molar F_{As_0} se define como el tiempo espacial (τ).

$$\tau = \frac{V}{F_{As_0}} \quad (3-53)$$

A su recíproco se lo conoce como la velocidad espacial (SV, por sus siglas en inglés: *Space Velocity*). Si bien esta definición aplica al reactor de lecho fijo catalítico de HAb, pues surge de un balance de masa en el estado estacionario de un sistema con flujo pistón, en la práctica, su uso se circunscribe más a los reactores homogéneos. En los reactores heterogéneos, en cambio, la masa del adsorbente (w_{HAb}) reemplaza en las ecuaciones al volumen de reactor; por lo tanto, se define otro tiempo (τ') muy usado en los modelos cinéticos (\Rightarrow *infra* § 4.1.4.4.); aunque innominado, en palabras de Levenspiel (1999: 394), bien podría llamarse algo así como “tiempo másico”.

¹² En el caso de un reactor homogéneo, esta velocidad sería sencillamente la velocidad media del fluido (u).

¹³ gpm sft⁻¹. En inglés, gpm, galones (1 galón = 3,785 L) por minuto; y sft, pie cuadrado (1 pie = 0,3048 m). En consecuencia, 1 gpm sft⁻¹ equivale a 3,980 cm min⁻¹.

$$\tau' = \frac{W_{HAb} C_{As0}}{F_{As0}} \quad (3-54)$$

El tiempo espacial constituye una medida verdadera del tiempo de residencia (θ) solo en ausencia de expansión o contracción debidas al cambio en el número de moles. No obstante, se deduce el tiempo de residencia cuando se sustituye, por ejemplo, la ecuación de velocidad de primer orden para el As, $r_{As} = kC_{As}$, o lo que es lo mismo, $r_{As} = kC_{As0}(1 - X_{As})$, en la ecuación (3-38).

$$\frac{V}{F_{As0}} = \int_{X_{As0}}^{X_{As}} \frac{dX_{As}}{kC_{As0}(1 - X_{As})} \quad (3-55)$$

La integral de la ecuación (3-55) definida entre los límites de integración X_{As} y X_{As0} da como resultado

$$k \frac{V}{F_{As0}/C_{As0}} = \ln \frac{1}{1 - X_{As}} \quad (3-56)$$

o, en función de la concentración de As,

$$k \frac{V}{F_{As0}/C_{As0}} = \ln \frac{C_{As0}}{C_{As}} \quad (3-57)$$

Solo cuando la temperatura, la presión y el número total de moles son constantes, es cierto que la expresión $V/(F_{As0}/C_{As0})$ equivale al tiempo de residencia (θ).

$$\theta = \frac{V}{F_{As0}/C_{As0}} \quad (3-58)$$

De lo contrario, el cálculo del tiempo de residencia requiere conocer de antemano la función que vincula la velocidad de desaparición de As con la conversión [$r_{As} = f(X_{As})$], precisamente el objetivo de todo estudio cinético. Esta característica le confiere al tiempo de residencia un valor práctico escaso en la etapa de diseño, lo que obliga a encontrar un estimador más robusto del tiempo que el fluido está en contacto con el lecho de sólidos. En este sentido, Crittenden *et al.* (2012: 1191) revelaron una relación de suma utilidad en el campo del tratamiento de agua, pues vincula dos variables de diseño, la longitud del lecho (z) y la velocidad superficial (u_s), a la cual se supone que todo el líquido fluye a través del reactor. Se la conoce como el tiempo de contacto de lecho vacío (*EBCT*, por sus siglas en inglés: *Empty Bed Contact Time*), y se la define del siguiente modo.

$$EBCT = \frac{V}{F} = \frac{A_c z}{u_s A_c} = \frac{z}{u_s} \quad (3-59)$$

Fogler (2006: 67) relevó, para los reactores tubulares, valores típicos del tiempo de residencia medio comprendidos entre 0,5 s y 1 h. En tanto, Crittenden *et al.* (2012: 1191) señalan que en los reactores de lecho fijo catalítico de carbón activo, el *EBCT* varía entre 5 y 60 min; sin embargo, específicamente para los reactores de lecho fijo de intercambio iónico, adsorción sobre alúmina activa o adsorción sobre adsorbentes basados en Fe, la USEPA (2003: 101) aconseja un intervalo más acotado: entre 1,5 y 10 min. En consecuencia, el *EBCT* se fijó en 8,5 min para el R1 y en 3,8 min para el R2. Igual que en el caso de la velocidad superficial, a causa del análisis de los resultados experimentales, se revisó el diseño dos veces y, por consiguiente, se fijaron nuevos valores para el *EBCT*: 8,5 min para el R3 y el R4; 47 min para el R5 y el R6. Este último incremento se debió, por supuesto, a otra reducción del valor de diseño de la velocidad superficial, pero fundamentalmente a la extensión de la longitud del lecho de HAb. El *EBCT* de cada reactor experimental en un instante se calculó a partir de dividir el volumen del reactor ($V = z A_c$) entre la velocidad volumétrica de flujo en ese instante.

3.2.1.3. Caída de presión

En la ecuación (3-50) para la caída de presión (Δp_t), resta desarrollar el factor de fricción f . Froment *et al.* (2011: 507) aseguran que si bien son varias las relaciones a partir de las cuales se deriva f , para el flujo en lechos empaquetados, la más conocida es la de Ergun (1952). Al lecho compacto, Ergun lo imaginó como un manojo de canales paralelos, no conectados entre sí, todos con el mismo radio hidráulico¹⁴ (R_h). Dos ecuaciones que expresan la caída de presión, la de Hagen Poiseuille, para el flujo laminar en un tubo vacío, y la de Burke y Plummer, para el flujo turbulento en un canal, ambas escritas con la forma de la ecuación (3-50), conducen, respectivamente, a sendas expresiones del factor de fricción. La primera, para el flujo laminar,

$$f = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{36}{(d_p G / \mu)} \quad (3-60)$$

a la cual, como los canales de un lecho empaquetado no son rectos, sino sinuosos, Ergun le incorporó el factor 25/6, para ajustar los datos experimentales; por lo tanto, la transformó en

¹⁴ El radio hidráulico (R_h) de un canal o de un tubo es el cociente entre el área mojada y el perímetro mojado. Se calcula como $R_h = \varepsilon / a_v$, expresión que vincula dos propiedades del lecho: la fracción vacía o porosidad (ε) y la relación superficie-volumen (a_v).

$$f = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{150}{(d_p G / \mu)} \quad (3-61)$$

Por su parte, la otra expresión del factor de fricción, en este caso para el flujo turbulento, es

$$f = 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (3-62)$$

Finalmente, Ergun sintetizó ambas contribuciones en un solo factor, y propuso la expresión

$$f = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \left[a + \frac{b(1 - \varepsilon)}{Re} \right] \quad (3-63)$$

con $a = 1,75$ y $b = 150$. En consecuencia, la ecuación (3-63) se utiliza independientemente de que el régimen de flujo sea laminar o turbulento, y, sobre todo, cuando este encuadra dentro de la región de transición entre ambas categorías.

El procedimiento habitual prescribe predecir la caída de presión aguas abajo de un lecho empaquetado, dados datos de este, como la longitud y la porosidad; del relleno, como el diámetro de partícula; del tubo, como el diámetro interno; y del fluido a la temperatura de funcionamiento del reactor, como la velocidad superficial, la viscosidad y la densidad. Se calcula el factor de fricción con la ecuación (3-63), se sustituye el valor hallado en la ecuación (3-50) y, finalmente, se calcula la caída de presión con esta ecuación. Este procedimiento se aplica cuando el adsorbente que se adquiere posee un diámetro de partícula que definió el fabricante, difícil de modificar experimentalmente. Claramente, no es el caso que trata este trabajo de tesis, donde, como se explicó en § 2.2.1.5., el diámetro de la partícula de la HAb se manipuló hasta obtener el valor de diseño, que había sido calculado para garantizar, en el reactor de lecho fijo catalítico de HAb, una caída de presión debida al lecho menor de 10 cm H₂O (1000 Pa) (\Rightarrow *infra* § 3.2.1.4.). La caída de presión de cada reactor experimental en un instante se midió con la escala graduada impresa sobre el reactor, confeccionada con una cinta métrica de acero Maryan.

3.2.1.4. Diámetro equivalente de la partícula

El tamaño de las partículas del adsorbente incide en la transferencia de masa, en la velocidad de la adsorción, en la caída de presión y en la dispersión axial. Las partículas más grandes pueden generar índices de transferencia de masa pequeños, lo cual indefectiblemente conllevaría a incrementar la longitud del lecho, para garantizar la conversión de diseño. Por el contrario, las partículas pequeñas aumentan el efecto de la dispersión axial, y de este modo, alejan al reactor de lecho fijo de comportarse como un pistón. En síntesis, es importante calcular el tamaño mí-

nimo de la partícula de HAb que mantiene simultáneamente la caída de presión en el valor de diseño y la dispersión axial despreciable. En este sentido, Gómez del Río (2001) trabajó con HA de tamaño de partícula comprendido entre 150 y 300 μm , empaquetada en un lecho de 12 cm de longitud, en columnas de 20 mm de diámetro, y consideró aceptable una caída de presión de 17 mm Hg (c.a. 22 cm H_2O) cuando una bomba propulsó agua con Cd, Zn y Co a través de estas, a una velocidad superficial de $3,18 \text{ cm min}^{-1}$. A diferencia de este reactor, el R1, el R2, el R3, el R4, el R5 y el R6 se alimentan por gravedad y sus lechos son más largos, por lo que exigirían, en principio, una partícula de tamaño mayor, probablemente de entre 0,9 y 1,6 mm (Tobiason, Cleasby, Logsdon y O'Melia, 2011: 17), como la de los lechos filtrantes (arena, antracita o carbón activo) de la filtración por gravedad en una planta potabilizadora de agua.

Antes de nada, es necesario definir el diámetro equivalente de la partícula (d_p). Como el lecho está constituido por partículas irregulares de HA, el diámetro equivalente de cada una se relaciona con el de una esfera, en este caso, de relación superficie-volumen (S_V) igual que la de aquellas (a_V), que se calcula como $S_V = a_V/(1 - \varepsilon)$. Para una esfera, por definición, $S_V = \pi d_p^2 / (\pi d_p^3 / 6)$, que se simplifica a $S_V = 6/d_p$. Igualando los segundos miembros de ambas expresiones para S_V y despejando d_p , se obtiene una ecuación que vincula el diámetro equivalente de la partícula con la porosidad y la relación superficie-volumen, dos propiedades medibles del lecho:

$$d_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{a_V} \quad (3-64)$$

Cuando la ecuación (3-63), la del factor de fricción, se sustituye en la ecuación (3-50), la de la caída de presión, se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta p_t = -\frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \left[a + \frac{b(1 - \varepsilon)\mu}{d_p \rho_f u_s} \right] \frac{\rho_f u_s^2 z}{d_p} \quad (3-65)$$

Por consiguiente, se calculó un diámetro equivalente de la partícula de 1,3 mm que garantiza una caída de presión máxima de 10 cm H_2O (1000 Pa), luego de reemplazar en la ecuación (3-65) los valores de diseño, que se escriben entre paréntesis, en unidades de diseño o del sistema internacional (SI), de las magnitudes del lecho, la longitud ($z = 1 \text{ m}$) y la porosidad ($\varepsilon = 0,259$); y de las del fluido a la temperatura de funcionamiento ($T = 298 \text{ K}$), la velocidad superficial ($u_s = 2,5 \text{ cm min}^{-1} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$), la viscosidad ($\mu = 8,91 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$) y la densidad ($\rho_f = 1,0 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$). Sobre el valor de la porosidad, 0,259, se agrega que co-

responde al de un arreglo romboédrico de esferas macizas. Se trata, por lo tanto, de un valor teórico, útil en ausencia de un valor medido, aunque muy conservador. Fundamentalmente, porque las partículas reales no son esferas perfectas, no se empaquetan necesariamente de acuerdo con un arreglo romboédrico, ni siquiera son macizas. En definitiva, la porosidad efectiva no comprende solo la porosidad inter-partícula, sino también la intra-partícula.

3.2.1.5. Dimensiones de la columna

Las dimensiones de la columna son el diámetro interno (d_c) y la altura (H), compuesta por la longitud del lecho (z) y los bordes libres. La experiencia indica que la longitud del lecho debe estar comprendida entre 3 ft (1 m) y 6 ft (2 m) (Rubel, 2003: 19). En tanto que el cociente z/d_c , la relación de aspecto, debe ser mayor de 1 (USEPA, 2003: 104), para evitar que el flujo se distribuya de modo incorrecto. Cuando el diámetro interno es suficientemente mayor que el diámetro equivalente de la partícula, o sea, cuando la relación d_c/d_p se mantiene por encima de 10 (Froment *et al.*, 2011: 430), 30 (Thomas y Crittenden, 1998: 176) o 50 (ASTM International, 2003e), la porosidad (ϵ) sobre la sección transversal de la columna se torna uniforme, al menos hasta la proximidad de la pared. De este modo, se vuelve despreciable, principalmente sobre esta, la canalización o flujo preferencial; en otras palabras, el flujo en el reactor (real) se aproxima al tipo pistón (ideal). Asimismo, otra relación, en este caso z/d_p , debe fijarse mayor de 100 (Thomas y Crittenden, 1998: 177), para promover que se entremezclen las corrientes de flujo de las regiones de velocidad cercanas a la pared y al centro de la columna. El diámetro interno de la columna se fijó en 25 mm para los seis reactores experimentales. Y la longitud del lecho, en 1 m para los reactores R1, R2, R3 y R4; y en 3 m para los reactores R5 y R6. En cada caso se verifica que las relaciones z/d_c , d_c/d_p y z/d_p , son mayores de 1 (R1 a R4 = 40; R5 y R6 = 120), de 10 (R1 a R6 = 19) y de 100 (R1 a R4 = 769; R5 y R6 = 2308), respectivamente.

3.2.2. Variables de funcionamiento

3.2.2.1. Tiempo de funcionamiento

El tiempo de funcionamiento, expresado en horas, revela el tiempo que efectivamente funcionó cada reactor. Constituye, junto al volumen de agua tratada (\Rightarrow *infra* § 3.2.2.3.), la variable independiente cuando en un reactor tubular se diagnostican fugas y obstrucciones en el lecho (\Rightarrow *infra* § 3.3.2.1.), se estudia la cinética de la adsorción del As y el F sobre la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.1.), se mide la capacidad de adsorción de As de la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.1.2.) y se evalúan las características técnicas accesorias (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.). Quienes operaron los reactores experimentales, los investigadores o los habitantes rurales de los sitios Médanos y Los Pereyra, lo midieron

con sus relojes, de pulsera o de sus teléfonos celulares. En todos los casos, las personas aludidas registraron los valores de medida en una planilla. Estas dos acciones se repitieron cuantas veces fue necesario en la duración de cada proyecto, es decir, en la cantidad de días que cada reactor experimental permaneció instalado.

3.2.2.2. Tiempo de encendido

El tiempo de encendido revela la cantidad de días que cada reactor se puso en marcha. En los reactores que funcionan de modo intermitente, sirve para calcular la frecuencia de encendido; la cual, revela anomalías cuando discrepa apreciablemente del valor de diseño: un valor menor que este, revela una parada del reactor, probablemente atribuible a una operación de mantenimiento correctivo, o a un desinterés del usuario para adscribir a los parámetros de diseño. En este sentido, tanto el desinterés como la conducta opuesta, una alta adhesión a cumplir con el programa, constituyen, en conjunto con el tiempo de trabajo del habitante rural (\Rightarrow *infra* § 5.2.3.2.), una medida de la conveniencia y la aceptación social (\Rightarrow *infra* § 5.3.3.2.) de la tecnología. El tiempo de trabajo del habitante rural se calcula a partir de dividir el tiempo de funcionamiento (\Rightarrow *supra* § 3.2.2.1.) entre el tiempo de encendido.

3.2.2.3. Volumen de agua tratada

El volumen de agua tratada (V_{H_2O}), expresada en litros, es la cantidad de agua que procesó cada reactor durante el tiempo de funcionamiento (\Rightarrow *supra* § 3.2.2.1.). Los investigadores almacenaron, en el tanque aforado Tk3 (\Rightarrow *infra* § 3.2.3.1.), el agua que trató el R1, el R2, el R4 y el R5; los habitantes rurales de los sitios Médanos y Los Pereyra hicieron lo propio cuando operaron el R3 y el R6, respectivamente. En todos los casos, antes de descartar el agua, las personas aludidas le midieron el volumen con la escala graduada en litros impresa sobre el tanque, y registraron los valores de medida en una planilla. Este ciclo se repitió tantas veces como fue necesario durante el tiempo de funcionamiento de cada reactor. El volumen de agua tratada por cada reactor en un evento de muestreo se calculó a partir de sumar todos los valores de medida de los volúmenes parciales comprendidos entre el inicio del tiempo de funcionamiento y el instante del muestreo.

3.2.2.4. Velocidad volumétrica de flujo

La velocidad volumétrica de flujo (F) se calculó como el cociente entre la masa de agua que efluyó durante un intervalo y el producto entre el resultado de medida de este y la densidad del fluido a la temperatura de funcionamiento, que se asumió constante e igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$. La masa se midió con una balanza portátil Scaltec SAB – 61; el tiempo, con un cronómetro Módena

Stopwach OS – 702. En distintos instantes, durante el tiempo de funcionamiento de cada reactor experimental, se extrajeron muestras de agua de alguno de los tomamuestras (Tm1, Tm2, Tm3, Tm4, Tm5, Tm6, Tm7 y Tm8), y se recogieron dentro de un envase de polietileno (PE) Adlave, de 100 mL de capacidad, según el siguiente procedimiento: se constató el estado de calibración de la balanza; esta se taró, y enseguida se midió la masa del envase tapado. Este se destapó; a continuación, se conectó al tomamuestras, y simultáneamente se oprimió el cronómetro. Se recogió el agua y, al finalizar, otra vez se oprimió el cronómetro, y se registró el tiempo. Se tapó el envase, y se midió su masa lleno con el líquido. La diferencia entre ambas masas correspondió a la masa de agua, expresada en gramos. Los valores de medida de la masa y el tiempo se convirtieron a kilogramo y hora, respectivamente; después, el primero se dividió entre el segundo, y el resultado, por último, se dividió entre la densidad del fluido.

3.2.3. Construcción del reactor

3.2.3.1. Apresto de los materiales

De acuerdo con la definición, un reactor de lecho fijo catalítico sería exclusivamente el tubo, o la columna, donde transcurre la reacción química (\Rightarrow *supra* § 3.1.2.). Sin embargo, se extiende el concepto reactor al conjunto que, además de las columnas y, por supuesto, la HAb granular, comprende las demás cosas: los tanques, la tubería (los tubos flexibles, las válvulas y los conectores) y los soportes. La figura 3-2 muestra un croquis de despiece del R5 (o su semejante, el

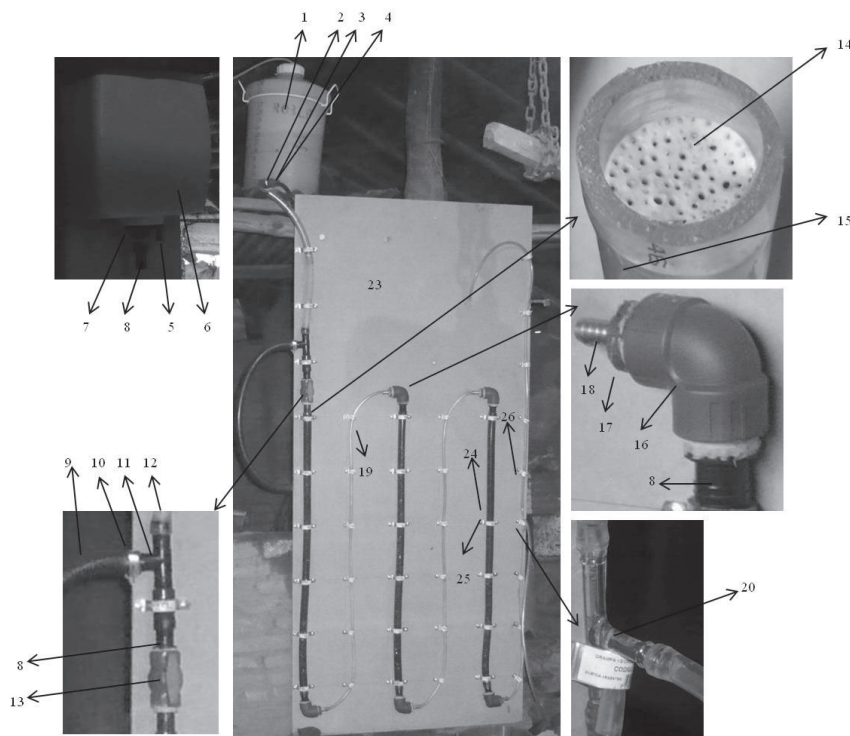


Figura 3-2. Croquis de despiece del reactor R5 (modelo II). La clave puede consultarse en la tabla 3-1.

R6), cuyo complemento es la lista de materiales que muestra la tabla 3-1.

Tabla 3-1. Lista de materiales del reactor R5 (modelo II).

| Clave | Descripción | Id | Categoría | Crítico | Cantidad |
|-----------------|--|-----------|------------|---------|------------|
| 1 | Bidón PE x 30 L | Tk1 | Tanque | Sí | 1 u |
| 2 | Canilla PE 1/2 in TG | V1 | Válvula | Sí | 2 u |
| 3 | Tubo flexible PVC 1/2 in | ... | Tubo | Sí | 1,5 m |
| 4 | Abrazadera fleje cremallera SS 15-25 mm | ... | Soporte | No | 2 u |
| 5 | Conector PE 1/2 in H-TG | ... | Conector | Sí | 1 u |
| 6 | Depósito a cadena PVC x 12 L | Tk2 | Tanque | Sí | 1 u |
| 7 | Conexión para tanque PPN 1 in M | ... | Conector | Sí | 1 u |
| 8 | Conector PE 1 in M-TG | ... | Conector | Sí | 8 u |
| 9 | Tubo flexible PVC 1 in | ... | Tubo | Sí | 1,6 m |
| 10 | Abrazadera fleje cremallera SS 25-38 mm | ... | Soporte | No | 2 u |
| 11 | Conector T PE 1 in TG | ... | Conector | Sí | 1 u |
| 12 | Tubo flexible PVC cristal 25(di) x 32(de) mm | C1 a C3 | Columna | Sí | 3,6 m |
| 13 | Válvula esférica PPN 1 in H-H | V2 | Válvula | Sí | 1 u |
| 14 | Rejilla PE 1 in | ... | Soporte | Sí | 6 u |
| 15 | HAb granular | ... | Adsorbente | Sí | 884 g (R5) |
| 16 | Codo a 90° PPN 1 in H | ... | Conector | Sí | 5 u |
| 17 | Buje de reducción PPN 1 in M a 1/2 in H | ... | Conector | Sí | 5 u |
| 18 | Acople de reducción br 1/2 in M a 5/16 in TG | ... | Conector | Sí | 5 u |
| 19 | Tubo flexible PVC cristal 9(di) x 12(de) mm | ... | Tubo | Sí | 4,0 m |
| 20 | Conector T Vd 9 mm TG | ... | Conector | Sí | 6 u |
| 21 ^a | Tapón para matraz PE | Tm1 a Tm6 | Válvula | Sí | 6 u |
| 22 ^a | Bidón PE x 45 L | Tk3 | Tanque | Sí | 1 u |
| 23 | Tabla estante de pino 80(A) x 200(L) x 2(E) cm | ... | Soporte | No | 1 u |
| 24 | Grampa omega SS 1 in | ... | Soporte | No | 21 u |
| 25 | Tornillo galvanizado 21(d) x 40(l) mm | ... | Soporte | No | 60 u |
| 26 | Grampa media omega SS 1/2 in | ... | Soporte | No | 18 u |

Id.: Identificación. PE: Polietileno. in.: Pulgada. TG: Tomagoma. PVC: Policloruro de vinilo. SS: Acero inoxidable. H: Rosca Hembra. PPN: Polipropileno. M: Rosca Macho. di: Diámetro Interno. de: Diámetro Externo. br: Bronce. Vd: Vidrio. A: Ancho. L: Largo. E: Espesor. d: Diámetro de la caña. l: Longitud del vástago. Tk: Tanque. V: Válvula. C: Columna. Tm: Tomamuestras. u: Unidad. ^aNo se muestra en el croquis de despiece del reactor R5 (figura 3-2).

En él se destacan las ciento sesenta y cinco piezas del reactor, numeradas, sin tener en cuenta las piezas repetidas, según la posición que ocuparon en este. Todas las piezas se redujeron a veintiséis artículos, diecinueve de los cuales (sin la HAb) en algún punto del tratamiento se conectaron con el agua, motivo por el cual se calificaron como críticos, una categoría que exigió justificar

los materiales que los componían. Son críticos, la columna de policloruro de vinilo (PVC, por sus siglas en inglés: *Polyninyl Chloride*); los bidones de polietileno (PE); el depósito a cadena —unidad de regulación de presión constante— de PVC; los demás tubos flexibles de PVC; las válvulas de PE y la de polipropileno (PPN, por sus siglas en inglés: *Polypropylene*); los ocho conectores, tres de PE, tres de PP, uno de bronce y otro de vidrio (de uso habitual en laboratorios de química) y, por último, solo un soporte, la rejilla, de PE.

En síntesis, los artículos críticos están constituidos tan solo de cinco materiales: tres plásticos, el PE, el PP y el PVC, y dos inorgánicos, el bronce y el vidrio. Estos materiales, como todos los que pretenden integrarse a un sistema de abastecimiento de agua, califican como aptos para tal fin si aprueban análisis químicos específicos: los plásticos, de compuestos orgánicos volátiles (VOC's, por sus siglas en inglés: *Volatile Organic Compounds*), de compuestos fenólicos y de metales (Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se y Ta). El PVC, además de los anteriores, debe aprobar uno complementario de residuos del monómero de cloruro de vinilo (NSF International y ANSI, 2016). Todos los artículos se juzgaron conformes para formar parte del reactor, pues fueron diseñados y fabricados para usarse en actividades afines a la gestión del agua a nivel domiciliario, como el riego, la instalación de sanitarios o la conducción de agua y de gas, por lo que se asume que fueron objeto de tales análisis durante sus respectivos procesos de producción

3.2.3.2. *Instalación y puesta en marcha*

Cada reactor experimental se instaló y puso en marcha observando las acciones que reseña el procedimiento que muestra la figura 3-3. En él se distinguen cuatro etapas fundamentales: el montaje del reactor, de acuerdo con el croquis; el empaquetado de la HAb y la presurización del reactor con agua; y el funcionamiento, que comprende las tareas que ejecutaron los habitantes rurales mientras duraron los proyectos; y, por último, el mantenimiento, que si bien no se realizó en ninguno de los sitios, consiste en el reemplazo anual de las columnas y los tubos flexibles (preventivo) y de los lechos de HAb equilibrados con As (correctivo).

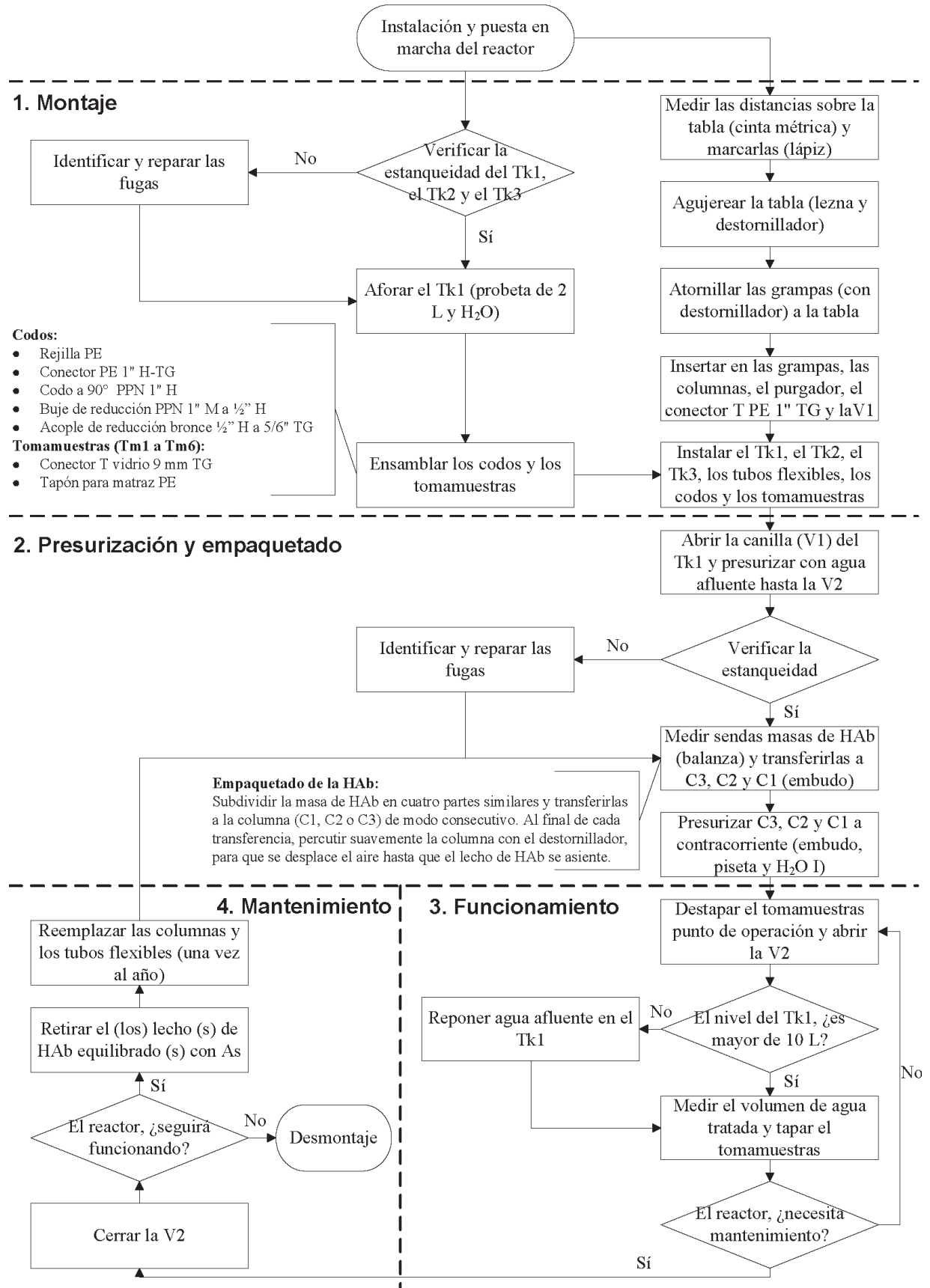


Figura 3-3. Instalación y puesta en marcha del reactor.

3.2.4. Experimentos convencionales

3.2.4.1. Presión, caída de presión y longitud del lecho en función del tiempo

La presión en la cabeza de la columna (p), la caída de presión (Δp_t) en el punto de operación y la longitud de los lechos (z) de los reactores R3 y R4, en función del tiempo de funcionamiento de estos y el volumen de agua tratada, se graficaron para verificar el comportamiento hidrodinámico de los reactores. Las tres variables poseen valores fijos de diseño: 65 cm, 100 cm y 100 cm. Es por ello que una variación significativa en alguna de ellas habría indicado dos modos de falla del reactor: las fugas y las obstrucciones en el lecho. Las primeras, mediante un descenso de la presión en la cabeza de la columna; las obstrucciones en el lecho, por el contrario, mediante un aumento de esta variable. En particular, si tal aumento de la presión se hubiera producido con una disminución de la longitud del lecho, habría señalado una obstrucción generada a partir del desgaste de la HAb. En cada reactor, los valores instantáneos de la presión y de la longitud de cada lecho se midieron con el mismo procedimiento que se aplicó para medir la caída de presión (\Rightarrow *supra* § 3.2.1.3.).

3.2.4.2. Velocidad superficial en función del gradiente hidráulico

La velocidad superficial en función del gradiente hidráulico —la relación entre la caída de presión a lo largo de un lecho finito de HAb (Δp_t) y la longitud de este (z)— se graficó, fundamentalmente, para identificar si el agua a través de los reactores fluyó, efectivamente, de modo laminar. También, para conocer los valores de la conductividad hidráulica (K) de cada sistema, y a partir de ellos, calcular la permeabilidad intrínseca (k) de la HAb granular, dadas la aceleración de la gravedad ($g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$) y dos propiedades del fluido (H_2O a una temperatura de 298 K), la viscosidad dinámica y la densidad, cuyos valores se presentaron en § 3.2.1.4. Los valores instantáneos de la velocidad superficial se obtuvieron del modo que se explicó en § 3.2.1.1., y se aplicó el mismo procedimiento experimental que se describió en § 3.2.2.4.

3.2.5. Experimentos con trazador artificial

3.2.5.1. Fundamentación

Los experimentos con trazador artificial se realizaron para conocer los parámetros de transporte: el tiempo de residencia medio (θ_0) y el parámetro de dispersión (P_D). Y calcular, a partir de estos, las propiedades del sistema: la velocidad volumétrica de flujo (F), el volumen de agua móvil (V_m), la velocidad media (\bar{u}), el coeficiente de dispersión longitudinal (D_L), la dispersividad longitudinal (α_L) y la porosidad del lecho de HAb (ε). El trazador que se utilizó fue el bromuro (Br^-), por su facilidad de detección, toxicidad baja, solubilidad alta, costo bajo y concen-

tración de fondo despreciable. El Br^- se asume estable desde la óptica química, biológica y fotolítica, pues su carga negativa impide que se adsorba apreciablemente sobre los minerales. En consecuencia, se trata de un trazador conservativo ideal, o casi ideal (Leibundgut, Maloszewski y Külls, 2009: 105-106). En otras palabras, el Br^- se comporta del mismo modo que el agua en la cual se inyecta, y su masa en la disolución se mantiene constante. El resultado es la curva de respuesta del Br^- en un punto situado aguas abajo del punto de inyección, que se representa, generalmente, a partir de un gráfico de la concentración másica de bromuro (ρ_{Br^-}) en función del tiempo transcurrido desde la inyección (ASTM International, 2003d).

Los valores de medida de las magnitudes enunciadas en el párrafo anterior se obtuvieron a partir del modelado matemático de los datos experimentales. Como expresan Leibundgut *et al.* (2009: 123-133), en sistemas que contienen solo agua móvil, es decir, en aquellos donde no se producen reacciones químicas, el transporte de un soluto conservativo, como el Br^- , se describe mediante el balance de masa formulado a partir de la teoría general de la dispersión en medios porosos, que los autores atribuyen a Scheidegger (1961). Simplemente se trata de la ecuación de transporte tridimensional (3 D), una versión reducida de la ecuación (3-4), sin el término que representa a las reacciones químicas (R_A), en función de la concentración másica de Br^- :

$$\frac{\partial \rho_{\text{Br}^-}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\text{Br}^-} \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\text{Br}^-} = 0 \quad (3-66)$$

Esta ecuación solo se resuelve mediante métodos numéricos, como las diferencias finitas y los elementos finitos, que fundamentan los programas de computación MODFLOW (USGS, 2013) y FEFLOW, respectivamente. Sin embargo, en un reactor tubular basta con aplicar la ecuación de transporte unidimensional (1 D), reescrita a partir de la ecuación (3-26); por supuesto, sin R_j , y en función de la concentración másica de Br^- :

$$D_L \frac{\partial^2 \rho_{\text{Br}^-}}{\partial z^2} - \mathbf{u} \frac{\partial \rho_{\text{Br}^-}}{\partial z} = \frac{\partial \rho_{\text{Br}^-}}{\partial t} \quad (3-67)$$

Una masa de trazador (m_{Br^-}) medida se añade dentro del flujo de agua mediante un impulso casi instantáneo: la inyección, con una jeringa de 10 cm^3 , de una disolución de $C_{\text{Br}^-} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ en la cabeza de la primera columna del reactor ($z = 0$). De este modo, el tiempo que demora la inyección del trazador es aproximadamente igual a cero. Por lo tanto, para resolver la ecuación de transporte unidimensional, se plantean las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$\rho_{\text{Br}^-}(z = 0, t) = \frac{m_{\text{Br}^-}}{F} \delta t \quad (3-68)$$

$$\rho_{\text{Br}^-}(z, t = 0) = 0 \quad (3-69)$$

$$\lim \rho_{\text{Br}^-}(z, t) = 0 \quad (3-70)$$

a partir de las cuales, Lenda y Zuber (1970) propusieron una solución para la ecuación (3-67)

$$\rho_{\text{Br}^-}(z, t) = \frac{m_{\text{Br}^-}}{F} \frac{z}{\sqrt{4\pi D_L t^3}} \exp\left[-\frac{(z - ut)^2}{4D_L t}\right] \quad (3-71)$$

Si se asume que se recupera toda la masa del trazador en el tomamuestras, y se mide su concentración másica en función del tiempo ($\rho_{\text{Br}^-_t}$) hasta que esta alcance el valor de fondo, o línea de base ($\rho_{\text{Br}^-_b}$), la velocidad volumétrica de flujo —en este caso, un valor medio que representa al intervalo durante el cual se realizó el experimento— se calcula a partir de

$$F = \frac{m_{\text{Br}^-}}{\int_0^\infty (\rho_{\text{Br}^-_t} - \rho_{\text{Br}^-_b}) dt} \quad (3-72)$$

La integral que aparece en el denominador de la ecuación (3-72) frecuentemente se aproxima por una suma, de modo que dicha ecuación se reescribe como

$$F = \frac{m_{\text{Br}^-}}{\sum_i^N (\rho_{\text{Br}^-_i} - \rho_{\text{Br}^-_b}) \Delta t_i} \quad (3-73)$$

donde $\rho_{\text{Br}^-_i}$ es la concentración másica de Br^- medida en el tiempo t_i ; $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$ es el intervalo entre dos muestras recogidas a t_i y a t_{i+1} y N es la cantidad de muestras. Hecha esta aclaración, los dos parámetros de la ecuación (3-71), la velocidad media del fluido (u) y el coeficiente de dispersión longitudinal (D_L), podrían calcularse a partir de los datos experimentales. Sin embargo, dicha ecuación puede mejorarse para calcular también el tiempo de residencia medio (θ), el parámetro de dispersión (P_D), el volumen de agua móvil (V_m) y la porosidad del lecho de HAb (ε). El tiempo de residencia medio, por analogía con la ecuación (3-59), se define como

$$\theta_0 = \frac{z}{u} \quad (3-74)$$

y, en los sistemas unidimensionales cerrados, como el reactor de HAb, equivale a

$$\theta_0 = \frac{V_m}{F} \quad (3-75)$$

donde V_m es el volumen de agua móvil en el sistema. Lenda y Zuber (1970) combinaron el tiempo de residencia medio y el parámetro de dispersión (P_D), definido en la ecuación (3-21), en la

ecuación (3-71), operaron convenientemente y formularon la siguiente solución normalizada de esta ecuación:

$$\rho_{\text{Br}^-}(t) = \frac{m_{\text{Br}^-}}{F\theta_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi P_D(t/\theta_0)^3}} \exp\left[-\frac{(1-t/\theta_0)^2}{4P_D t/\theta_0}\right] \quad (3-76)$$

donde $\rho_{\text{Br}^-}(t)$ es la concentración másica de Br^- teórica en el tiempo t a la salida del reactor. Esta ecuación tiene dos parámetros, P_D y θ_0 , conocidos como parámetros de transporte. Este último, además, sirve para calcular la porosidad efectiva (ε) del lecho de HAb, según

$$\varepsilon = \frac{F\theta_0}{\pi r_c^2 z} \quad (3-77)$$

donde r_c es el radio interno de la columna y z , la longitud del lecho de HAb.

En definitiva, los parámetros de transporte, θ_0 y P_D , se estimaron luego de ajustar las soluciones teóricas de la ecuación (3-76) a las concentraciones másicas de Br^- experimentales, medidas en el agua tratada. La modelación de los resultados experimentales se ejecutó mediante el método¹⁵ de los mínimos cuadrados (LSQM, por sus siglas en inglés: *Least Squares Method*) a partir del complemento *Solver* de Excel. Una vez conocidos el tiempo de residencia medio y el parámetro de dispersión, se calcularon las propiedades del sistema: la velocidad volumétrica de flujo media, a partir de la ecuación (3-73); dado el tiempo de residencia medio, la velocidad media del fluido con la ecuación (3-74); dados el tiempo de residencia medio y la velocidad volumétrica de flujo media, el volumen de agua móvil con la ecuación (3-75) y la porosidad efectiva del lecho de HAb con la ecuación (3-77); dados el parámetro de dispersión y la velocidad media del fluido, el coeficiente de dispersión longitudinal con la ecuación (3-21) y, finalmente, dadas estas dos últimas propiedades, la dispersividad longitudinal con la ecuación (3-20).

3.2.5.2. Inyección del trazador y muestreo de agua

Dos experimentos con Br^- se llevaron a cabo en los reactores R3 y R5, representantes de los modelos I y II, de 1 m y 3 m de longitud del lecho de HAb, respectivamente. Una disolución de 1 mol L⁻¹ de trazador Br^- se preparó por gravimetría, con la balanza, el material de vidrio y el H₂O tipo I descritos en § 2.2.2.1., y KBr Merck que cumple las normas ACS, ISO y Reag. Ph. Eur. Una alícuota de 10 cm³ de esta disolución —equivale a una masa de Br^- (m_{Br^-})

¹⁵ Los mínimos cuadrados combinados con series de Taylor sirven también para sistemas 2D. Además de este, tres métodos más sirven para modelar los resultados experimentales de un sistema 1D: prueba y error, momentos (MM) y la curva acumulativa (CCM, por sus siglas en inglés), solo para sistemas 1D muy homogéneos, caracterizados por valores muy pequeños de P_D ($P_D < 0,005$) (Leibundgut *et al.*, 2009: 133-140).

de 804 mg— se inyectó mediante una jeringa plástica con aguja Lisfar 21GX1 1/2", en la dirección transversal a la del flujo (x o y), en la cabeza de la primera columna ($z = 0$), al tiempo de funcionamiento de 35 h en el R3 y de 48,7 h en el R5. Estos tiempos de operación constituyeron el tiempo inicial ($t_0 = 0$) de cada experimento.

A partir de t_0 , se realizó un muestreo de agua apta para el análisis de iones, según un procedimiento basado en las prácticas estándar ASTM D3370 y D4453 (ASTM International, 2004 y ASTM International, 2002b). Se utilizaron frascos de polietileno de alta densidad (PEAD), con tapa a rosca, de 100 mL de capacidad, prelavados con H₂O tipo I. Del punto de operación de cada reactor, se recogieron muestras discretas de agua tratada: treinta y seis (36) del R3 y cincuenta (50) del R5. En el primer caso, cada 30 s, entre las 35 y las 51,4 h de funcionamiento. En el segundo, cada 3 min, entre las 48,7 y las 51,4 h, y desde aquí, cada 5 min, hasta las 52,5 h. En definitiva, cada muestra representó el valor medio del tiempo de funcionamiento comprendido entre los extremos de cada intervalo. Cada muestra, además, se acompañó de su etiqueta y de su cadena de custodia, para resguardar la trazabilidad. Los intervalos de tiempo entre las muestras se midieron con el cronómetro descrito en § 3.2.2.4. Una vez recogidas las muestras de agua, se analizó en ellas la concentración másica de Br⁻ mediante potenciometría con electrodo selectivo de iones Br⁻.

3.2.5.3. *Potenciometría con electrodo selectivo de bromuro*

La concentración másica de Br⁻ se midió según un procedimiento de medida basado en la norma ASTM D 1246 (ASTM International, 2003b). Se utilizó un sistema de medida formado por cuatro aparatos Metrohm: un instrumento de medida, el potenciómetro 791; dos transductores de medida, los electrodos selectivo de Br⁻ 60502100 y de referencia de Ag/AgCl 60733100, con puente salino de una disolución de 3 mol L⁻¹ de KCl; y un dispositivo, el agitador magnético con una barra magnética recubierta de teflón. El sistema de medida se calibró previo al uso con cinco patrones de trabajo diario de concentración másica de Br⁻ ($1,098 \pm 0,01$; $10,19 \pm 0,06$; $99,5 \pm 0,06$; 1001 ± 6 y 4929 ± 18), expresada en mg Kg⁻¹, con un factor de cobertura de 2; los tres primeros, preparados por diluciones sucesivas del patrón primario de (1001 ± 6) mg Kg⁻¹ de concentración másica de Br⁻, preparado, a su vez, disolviendo 0,1498 g de KBr en 100 mL de disolución; y el último, preparado disolviendo 0,3709 g de KBr en 50 mL de disolución. La fuerza iónica de estos y de las muestras se ajustó a 0,15 mol L⁻¹ con alícuotas de una disolución amortiguadora de 5 mol L⁻¹ de nitrato de sodio (NaNO₃). Todas las disoluciones se prepararon por gravimetría con la balanza, el material de vidrio y el H₂O descritos en § 2.2.2.1., el KBr descrito en § 3.2.5.2. y KCl y NaNO₃, dos reactivos Merck que cumplen las normas ACS, ISO y

Reag. Ph. Eur. La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto, de pendiente igual a -59 mV. La calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica, mediante la verificación de la calibración con el patrón de trabajo diario de $(10,19 \pm 0,06)$ mg Kg⁻¹ de concentración másica de Br⁻. Asimismo, las incertidumbres de medida se estimaron según indica la Guía CG 4 EURACHEM-CITAC (Ellison y Williams, 2012).

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Realización del reactor

3.3.1.1. Descripción del reactor

Se fabricaron dos modelos de reactor de acuerdo con sendas revisiones del diseño original, el modelo I y el modelo II, como ilustra la figura 3-4. Los reactores de prueba en laboratorio R1 y R2 compartieron las características del diseño original; los reactores de prueba en planta piloto R3 y R4, las características del modelo I y los reactores de prueba en planta piloto R5 y R6, las características del modelo II. La diferencia principal entre ambos modelos radica en la longitud del lecho, de un metro en el prototipo y en el modelo I y de tres metros en el modelo II, que equivale a una y tres columnas de un metro de longitud cada una, respectivamente. Completan las mejoras del modelo II, los tomamuestras con T de purga (se utilizaron, por tenerlos a mano, conectores T de vidrio, de 9 mm de diámetro, con tomagoma; y tapones de PE para matraces aforados), para garantizar una caída de presión reproducible, y las rejillas de PE, para asegurar longitudes de los lechos y masas de HAb más repetitivas entre las columnas.

En todos los casos, el operador presurizó el reactor con agua enriquecida con As artificialmente, en los experimentos de laboratorio, o naturalmente, extraída de las fuentes de captación de los sitios Médanos o Los Pereyra, en los experimentos en planta piloto. Y lo restableció con cargas adicionales de líquido cada vez que el nivel del tanque elevado (Tk1) descendió por debajo de los diez litros. Tanto la presurización inicial como la recarga las realizó, en el laboratorio, mediante la transferencia con la bomba dosificadora peristáltica APEMA PC27D, y en planta piloto, mediante el trasvase desde el recipiente en el que transportó el agua desde la obra de captación. De este modo, aseguró que la unidad de regulación (Tk2), conectada en serie aguas abajo del Tk1, mantuviera constante su nivel de líquido y, por consiguiente, la presión en la cabeza de la primera columna. La diferencia entre esta presión y la del tomamuestras elegido como punto de operación, es decir, la caída de presión, constituyó la fuerza impulsora que movilizó el agua por las columnas, en la dirección longitudinal (z), a lo largo de un metro (R1, R2, R3 y R4) o de tres metros (R5 y R6), en sentido descendente, a la velocidad superficial y durante el tiempo de residencia que permitió la transferencia de masa (As o F) hacia el lecho de HAb.

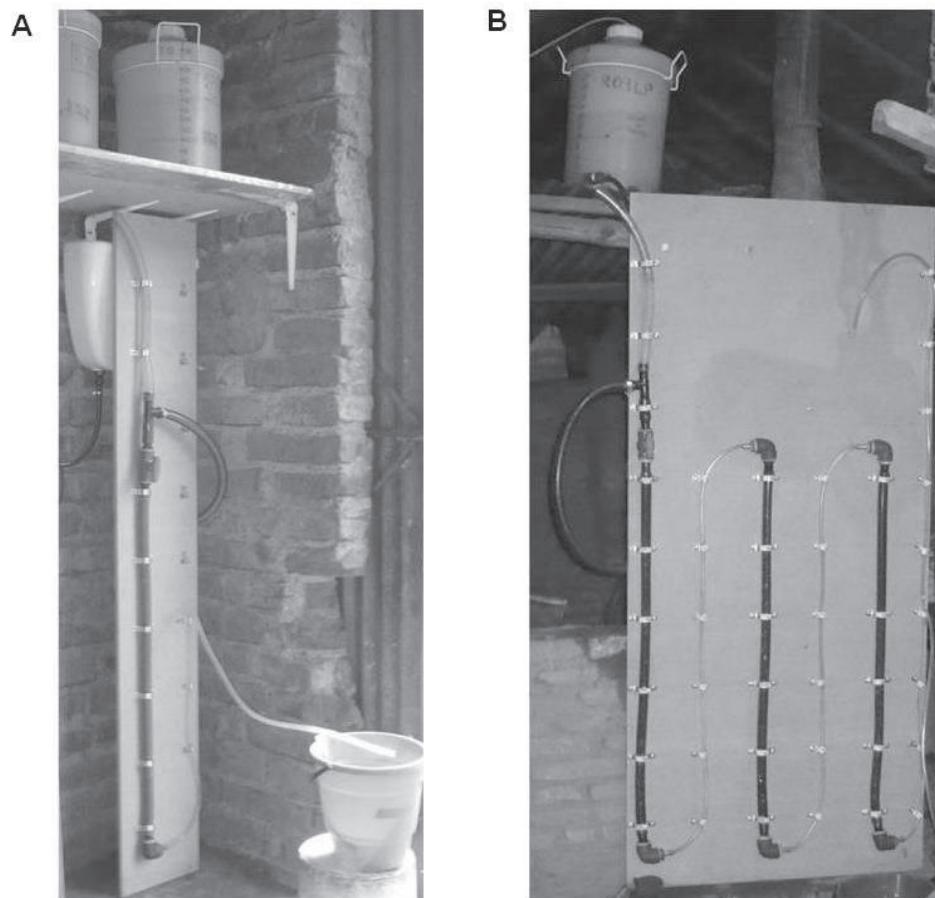


Figura 3-4. Reactor experimental de lecho fijo catalítico de HAb alimentado por gravedad, formado de un tanque elevado (bidón de 30 L de capacidad), una unidad de regulación de presión constante (depósito a cadena tipo mochila de 12 L de capacidad) y una (A) o tres columnas (B) rellenas con HAb por donde fluye el agua. Las imágenes corresponden al reactor R4 (A), unidad modelo I instalada en el sitio Médanos, equivalente al R3 y semejante al prototipo (R1 o R2); y al reactor R5 (B), unidad modelo II instalada en el sitio Los Pereyra, equivalente al R6.

3.3.1.2. *Funcionamiento en servicio*

La tabla 3-2 resume los resultados de las catorce variables, cinco de funcionamiento y nueve de diseño, medidas o calculadas, según cada caso, en los seis reactores de prueba en laboratorio o en planta piloto. Los valores entre paréntesis corresponden a los promedios de cada variable.

Los reactores R1 y R2 se instalaron sucesivamente dentro de un laboratorio. Funcionaron de modo ininterrumpido durante 6 h y 5 h, respectivamente, y trataron 21 L y 38 L de agua arsenical sintética. La velocidad volumétrica de flujo osciló entre 2,1 y 4,2 L h⁻¹ en el R1 y entre 5,0 y 8,8 L h⁻¹ en el R2; en tanto, promedió 3,4 L h⁻¹ y 7,5 L h⁻¹, respectivamente. A estas velocidades de flujo volumétrico, la velocidad superficial osciló entre 7 y 14 cm min⁻¹ en el R1 y entre 17 y 30 cm min⁻¹ en el R2; en tanto, promedió 12 cm min⁻¹ y 25 cm min⁻¹, respectivamente. A estas velocidades superficiales, y a lo largo de 98 cm de lecho, el *EBCT*

osciló entre 6,9 y 14 min en el R1 y entre 3,3 y 5,8 min en el R2; en tanto, promedió 8,5 min y 3,8 min, respectivamente. A diferencia de estos reactores de laboratorio, los reactores R3, R4, R5 y R6 se instalaron dentro de casas de habitantes rurales dispersos en campo abierto de la República Argentina: el R3, el R4 y el R5, en el sitio Médanos y el R6, en el sitio Los Pereyra.

Tabla 3-2. Variables de funcionamiento y de diseño de los reactores.

| Magnitud | Unidad | Reactores | | | | | |
|--|------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| | | Laboratorio | | Planta piloto | | | |
| | | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | R6 |
| Variables de funcionamiento | | | | | | | |
| Duración del proyecto | d | 1 | 1 | 67 | 67 | 3 | 130 |
| Tiempo de encendido | d | 1 | 1 | 67 | 11 | 3 | 42 |
| Tiempo de funcionamiento (t) | h | 6 | 5 | 76 | 12 | 53 | 437 |
| Volumen de agua tratada (V_{H2O}) | L | 2 | 3 | 77 | 14 | 10 | 84 |
| Velocidad volumétrica de flujo (F) | L h ⁻¹ | 2,1–4,2 (3,4) | 5,0–8,8 (7,5) | 3,4–20,0 (10,2) | 5,8–16,0 (12,7) | 1,3–3,4 (2,0) | 0,9–3,4 (1,9) |
| Variables de diseño | | | | | | | |
| Velocidad superficial (u_s) | cm min ⁻¹ | 7–14 (12) | 17–30 (25) | 12–68 (35) | 20–54 (41) | 4–12 (6) | 5–12 (6) |
| $EBCT$ | min | 6.9–14 (8,5) | 3,3–5,8 (3,8) | 1,4–8,4 (2,8) | 1,8–4,9 (2,3) | 26–68 (47) | 26–59 (47) |
| Presión (p_t) | cm H ₂ O | 63 | 63 | 63–67 | 63–65 | 60 | 58–62 |
| Caída de presión (Δp_t) ¹ | cm H ₂ O | 99 | 99 | 99-102 | 96-102 | 40-100 | 100-160 |
| Longitud del lecho (z) | cm | | | | | | |
| <i>Columna 1</i> | | 98 | 98 | 94–97 | 93–97 | 100 | 100 |
| <i>Columna 2</i> | | s. d. | s. d. | s. d. | s. d. | 100 | 101 |
| <i>Columna 3</i> | | s. d. | s. d. | s. d. | s. d. | 100 | 101 |
| Masa de HAb (w_{HAb}) | g | | | | | | |
| <i>Columna 1</i> | | 375 | 327 | 370 | 390 | 299 | 299 |
| <i>Columna 2</i> | | s. d. | s. d. | s. d. | s. d. | 279 | 310 |
| <i>Columna 3</i> | | s. d. | s. d. | s. d. | s. d. | 306 | 318 |
| <i>Total</i> | | 375 | 327 | 370 | 390 | 884 | 927 |
| Volumen del lecho (V) ² | L | 0,48 | 0,48 | 0,47 | 0,47 | 1,5 | 1,5 |
| Densidad aparente (ρ_{bHAb}) | Kg m ⁻³ | 781 | 681 | 787 | 830 | 589 | 618 |
| Tiempo másico (τ') | 10 ⁶ Kgsm ⁻³ | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 2 | 2 |

s. d.: Sin datos. $EBCT$.: Tiempo de Contacto de Lecho Vacío. ¹En el punto de operación. ²Volumen del reactor.

Los reactores R3 y R4 se instalaron simultáneamente en una fecha posterior que el R1 y el R2, y funcionaron de modo intermitente, a una tasa diaria media de 1,1 h d⁻¹, durante 67 d, aunque con distinta frecuencia de encendido: mayor para el R3, que se encendió los 67 d, una

vez al día, en contraposición con el R4, que solo lo hizo 11 d, una vez a la semana. En consecuencia, el R3 funcionó 76 h y el R4, 12 h. En estos tiempos, trataron 774 L y 146 L de agua arsenical natural, respectivamente. La velocidad volumétrica de flujo osciló entre 3,4 y 20,0 L h⁻¹ en el R3 y entre 5,8 y 16,0 L h⁻¹ en el R4; en tanto, promedió 10,2 L h⁻¹ y 12,2 L h⁻¹, respectivamente. A estas velocidades volumétricas de flujo, la velocidad superficial osciló entre 12 y 68 cm min⁻¹ en el R3 y entre 20 y 54 cm min⁻¹ en el R4; en tanto, promedió 35 cm min⁻¹ y 41 cm min⁻¹, respectivamente. A estas velocidades superficiales y a lo largo de 97 cm de lecho, el *EBCT* osciló entre 1,4 y 8,4 min en el R3 y entre 1,8 y 4,9 min en el R4; en tanto, promedió 2,8 min y 2,3 min, respectivamente.

Los reactores R5 y R6 se instalaron simultáneamente en una fecha posterior que el R3 y el R4. En este caso, el R5 funcionó de modo ininterrumpido durante 53 h mientras que el R6 lo hizo de modo intermitente, a una tasa diaria promedio de 10,4 h d⁻¹, durante 130 d, con una frecuencia de encendido de 42 d, una vez al día, es decir, un total de 437 h. En estos tiempos, el R5 trató 108 L de agua arsenical natural y el R6, 848 L. La velocidad volumétrica de flujo osciló entre 1,3 y 3,4 L h⁻¹ en el R5 y entre 0,9 y 3,4 L h⁻¹ en el R6; en tanto que, en ambos casos, promedió 1,9 L h⁻¹. A estas velocidades volumétricas de flujo, la velocidad superficial osciló entre 4 y 12 cm min⁻¹ en el R5 y entre 5 y 12 cm min⁻¹ en el R6; y promedió, en ambos reactores, 6 cm min⁻¹. A estas velocidades superficiales y a lo largo de 300 cm de lecho (una longitud *c.a.* tres veces mayor que la del R1, el R2, el R3 o el R4), el *EBCT* osciló entre 26 y 68 min en el R5 y entre 26 y 59 cm en el R6; y promedió, en ambos reactores, 47 min.

El valor medio de la velocidad superficial en el R1, el R2, el R5 y el R6 equivale al valor de diseño que se había fijado (12 cm min⁻¹ para el R1, 25 cm min⁻¹ para el R2 y 6 cm min⁻¹ para el R5 y el R6). Sin embargo, no ocurre lo mismo en los casos del R3 y el R4, donde ambos valores medios (35 cm min⁻¹ y 41 cm min⁻¹, respectivamente) excedieron largamente el valor de diseño (12 cm min⁻¹). Se atribuye este desvío a que en el laboratorio, el personal especializado operó los reactores R1 y R2 a la diferencia de presión de diseño, con el extremo del tubo de salida formando un ángulo recto con el punto de operación. En cambio, los habitantes no fueron capaces de reproducir esta condición de funcionamiento en el R3 y el R4, debido a un error en el diseño que preveía un único tubo de salida, que al doblarse sobre la grampa omega en el punto de operación, formaba con este, durante el funcionamiento, un ángulo agudo (y no recto). Con motivo de esta no conformidad, se ejecutó, durante la segunda revisión del diseño, la siguiente acción correctiva: se instalaron conectores T en cada tomamuestras, cada uno con una porción mínima de manguera, de modo tal que fuera más sencillo reproducir dicho ángulo recto en cada punto de operación.

Asimismo, los valores máximo, mínimo y medio de la velocidad superficial en el R1, el R2, el R5 y el R6 son menores de 48 cm min^{-1} , el valor máximo que aconseja la USEPA. El mismo resultado se observa también para los valores mínimo y medio del R3 y el R4, no así para sus valores máximos (68 cm min^{-1} y 54 cm min^{-1} , respectivamente). Estas dos excepciones advierten que el agua en el R3 y en el R4 fluyó muy rápido, por lo tanto, la ZTM se ensanchó innecesariamente, de modo que la capacidad de adsorción de As de la HAb se habría desaprovechado más que en los demás reactores. Esta hipótesis, finalmente, se confirma en § 4.3.3.1.

3.3.2. Diagnóstico hidrodinámico del reactor

3.3.2.1. Fugas y obstrucciones en el lecho

La figura 3-5 muestra la dependencia de la longitud del lecho, la caída de presión y la presión en la cabeza de la primera columna de los reactores R3 y R4, con el tiempo de funcionamiento de estos y el volumen de agua tratada. La presión en la cabeza de la primera columna osciló entre 65 y 67 cm en el R3 y entre 64 y 65 cm en el R4; en tanto, promedió 65 cm y 64 cm, respectivamente. La caída de presión, por su parte, osciló entre 100 y 102 cm en el R3 y entre 99 y 102 cm en el R4; en tanto, promedió 100 cm y 99 cm, respectivamente. Finalmente, tanto en el R3 como en el R4, la longitud del lecho osciló entre 93 y 97 cm y promedió 95 cm. Los valores de la presión, la caída de presión y la longitud del lecho variaron de modo aleatorio en torno a sus valores de diseño, es decir, no derivaron hacia valores mayores o menores. Esta tendencia estable indica que no se generan fugas ni obstrucciones en el lecho del reactor aún cuando, en condiciones reales de uso, trata 774 L o 146 L de agua enriquecida con As y funciona de modo intermitente durante al menos 67 d, con una frecuencia de encendido diaria, durante 76 h, o semanal, durante 12 h.

No obstante la estabilidad aludida, en la segunda revisión del diseño, se ejecutó una segunda acción, en este caso, preventiva. Como soporte del lecho, se reemplazó la lana de vidrio por una rejilla de PE horadada, que a diferencia de la primera, encastra perfectamente sobre el conector inferior de la columna, y facilita, de este modo, que el lecho asiente sobre esta y no se desplace hacia abajo, como ocurría sobre la lana de vidrio. Una segunda rejilla de PE se colocó sobre el lecho, a exactamente 100 cm de distancia de la primera, para que actúe, en este caso, como difusor u homogeneizador del flujo de agua afluente. Esta modificación redundó en que los valores de la longitud de cada lecho y de la masa de HAb sean más repetitivas entre las columnas. Así se aprecia cuando se comparan estas variables entre los cuatro lechos del R1, el R2, el R3 y el R4 —prototipo y modelo I— y los seis lechos del R5 y el R6 —modelo II—. Mientras que en el prototipo y el modelo I, la longitud del lecho osciló entre 93 y 98 cm y la

masa de HAb, entre 327 y 390 g; en el modelo II, cada variable osciló entre 100 y 101 cm y entre 299 y 318 g. Es decir, de acuerdo con los rangos de las variables, en el modelo II se alcanzó una precisión mayor (1 cm y 19 g) que en el prototipo y el modelo I (5 cm y 63 g).

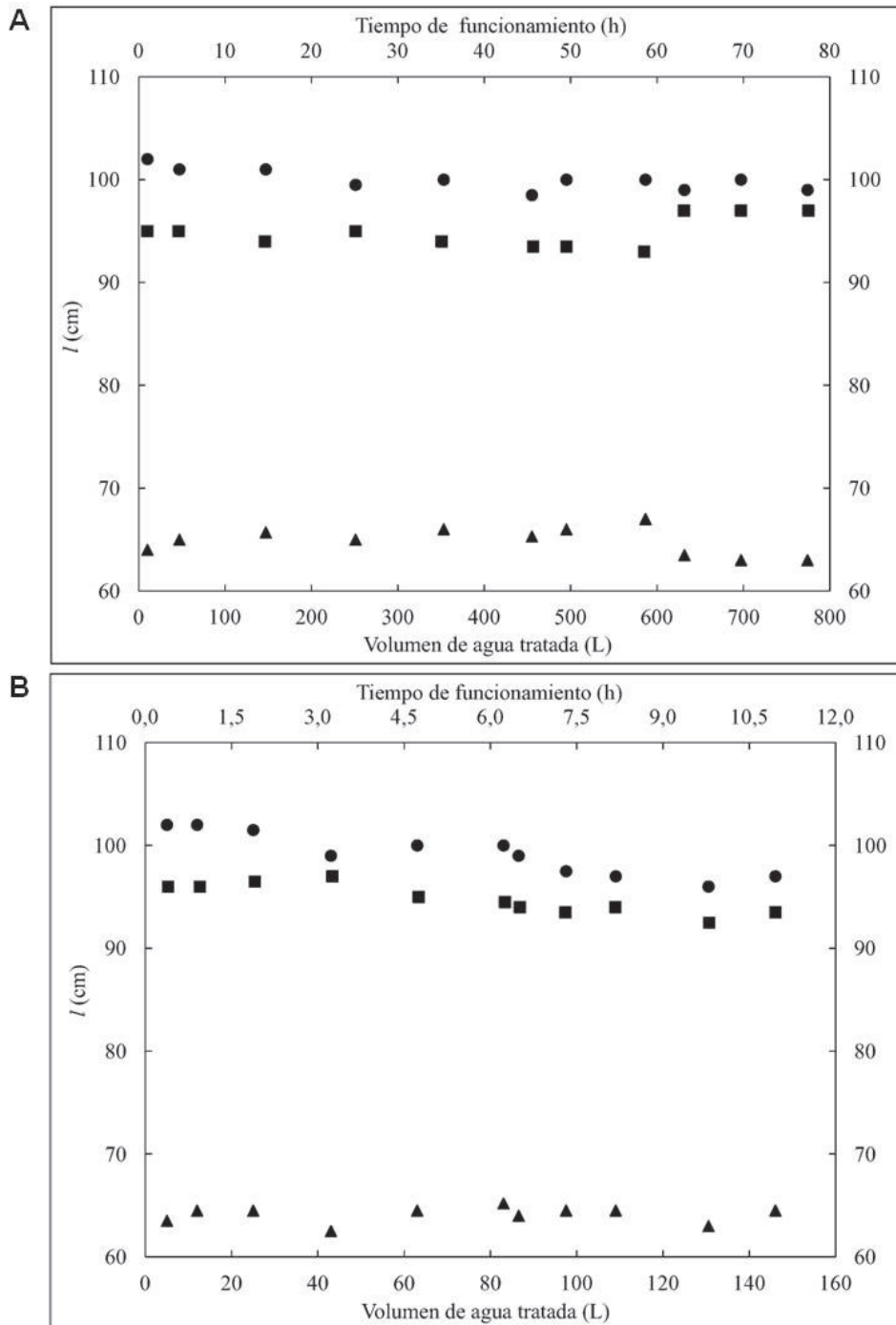


Figura 3-5. Evolución de la longitud del lecho de HAb (●), la caída de presión (■) y la presión en la cabeza de la columna (▲), expresadas en unidades de longitud (l), en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores: (A) R3, (B) R4.

3.3.2.2. Flujo laminar

La figura 3-6 muestra la evolución de la velocidad superficial (u_s), o de Darcy, con el gradiente hidráulico, medida en los reactores R1 (símbolo blanco) y R5 (símbolo negro), respectivamente, y modelada según la ecuación (3-51). Esta ecuación se ajustó a los datos experimentales con un valor de la conductividad hidráulica (K) de $43,6 \text{ cm min}^{-1}$. A partir de este valor, de la aceleración de la gravedad, de la viscosidad dinámica y de la densidad, se calculó un valor de la permeabilidad intrínseca (k) de la HAb de $6,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$. Se trata de un valor de orden de magnitud igual que el que informó Gómez del Río (2001: 69) ($8,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$) para otra HA, si bien sintética, también milimétrica, de diámetro de partícula comprendido entre 0,3 y 2,0 mm. Este resultado confirma que la HAb granular obtenida por un método extractivo con el proceso descrito en § 2.3.3. resulta igualmente permeable que otra HA de origen bien distinto, sintética y micrométrica, agregada en partículas milimétricas luego de haberla mojado —con agua desionizada—, secado, molido y tamizado.

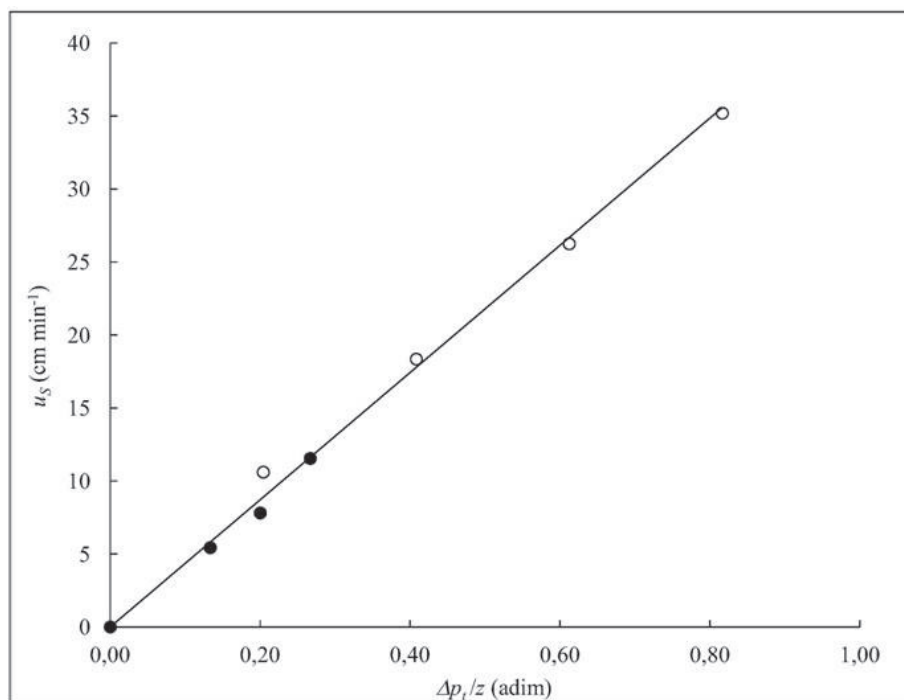


Figura 3-6. Velocidad superficial (u_s) en función del gradiente hidráulico ($\Delta p_t/z$), medida (símbolo redondo) a la salida de los reactores R1 (blanco) y R5 (negro) y modelada (línea continua) según la ley de Darcy —ecuación (3-51)—. Esta se ajustó a los datos experimentales con un valor de la conductividad hidráulica (K) de $43,6 \text{ cm min}^{-1}$, obtenido mediante la regresión lineal por mínimos cuadrados.

La tendencia lineal de los datos experimentales señala que se cumple la ley de Darcy, lo que no es otra cosa que confirmar el flujo de tipo laminar a través de los reactores. Esta deducción no podría alcanzarse, en este caso, mediante la inspección del número de Reynolds de los puntos

experimentales, pues sus valores, comprendidos entre 1,32 y 8,56, caen dentro de la zona de incertidumbre ($1 < Re < 10$) en la que no se puede afirmar ni rechazar la hipótesis. En un reactor de lecho fijo catalítico, el flujo laminar, en contraposición con el turbulento, garantiza el modo de contacto ideal entre el agua afluyente y el lecho de sólidos, porque mejora la eficacia de la transferencia de masa (As y F) desde la fase líquida hacia la sólida. Ciertamente, este resultado tiene relevancia desde el punto de vista tecnológico, pues descarta que se manifiesten dos modos de falla del reactor: la formación de caminos preferenciales y la erosión de la HAb. En caso de que ocurrieran estos modos de falla, el primero provocaría un contacto ineficiente entre la fase sólida y la fluida y el segundo reduciría el tamaño de la partícula de la HAb, por lo tanto, originaría polvo, que si, además, se acumulara, produciría una caída de presión, un efecto que, en definitiva, restringiría o, peor aún, impediría el tránsito del agua a través del lecho.

3.3.3. Magnitudes hidrodinámicas

La figura 3-7 muestra la evolución de la concentración másica de Br^- (ρ_{Br^-}) con el tiempo transcurrido desde la inyección del trazador, medida durante casi 20 min y 250 min a la salida de los reactores R3 (A) y R5 (B), respectivamente, y modelada según la ecuación (3-76). Esta ecuación se ajustó a los datos experimentales con los valores de los parámetros de transporte, θ_0 y P_D , que junto con las propiedades del sistema calculadas a partir de estos, resume la tabla 3-3.

Tabla 3-3. Estimadores de los parámetros (θ_0 y P_D) y de las propiedades del sistema encontrados luego de los experimentos en los reactores R3 y R5.

| Magnitud | Símbolo | Unidad | R3 | R5 |
|---|---------------|-----------------------------------|--------|--------|
| Parámetros | | | | |
| Tiempo de residencia medio del agua | θ_0 | min | 1,94 | 60,1 |
| Parámetro de dispersión | P_D | adim | 0,0026 | 0,0089 |
| Propiedades del sistema | | | | |
| Velocidad volumétrica de flujo | F | L h ⁻¹ | 15,1 | 1,5 |
| Volumen de agua móvil | V_m | L | 0,5 | 1,5 |
| Velocidad media | \bar{u} | cm min ⁻¹ | 48 | 5,0 |
| Coefficiente de dispersión longitudinal | D_L | cm ² min ⁻¹ | 122 | 13 |
| Dispersividad longitudinal | α_L | cm | 3 | 3 |
| Porosidad del lecho | ε | adim | 0,6 | 0,6 |

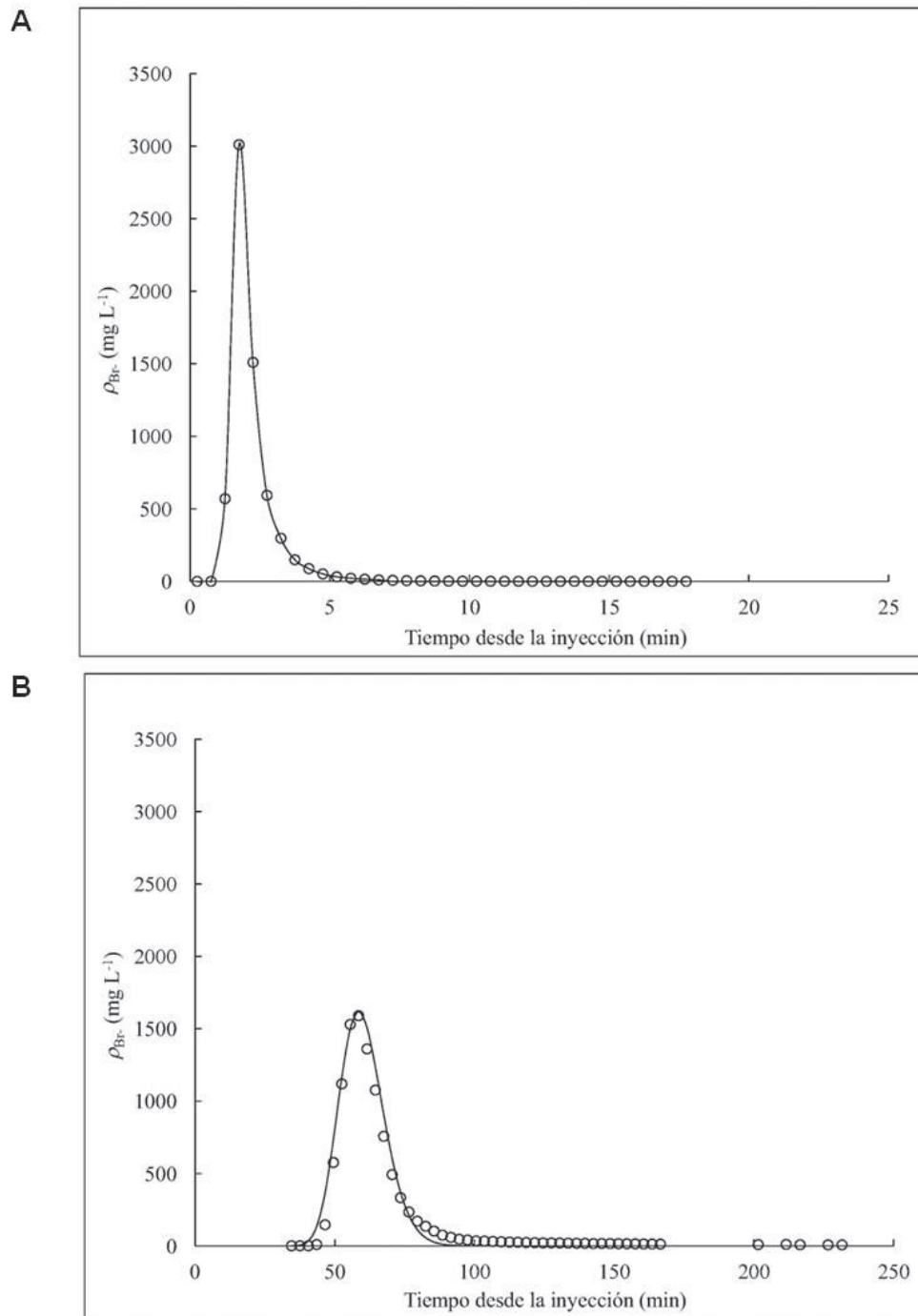


Figura 3-7. Concentración másica de Br^- (ρ_{Br^-}) en función del tiempo transcurrido desde la inyección del trazador, medida (símbolo redondo) a la salida de los reactores R3 (A) y R5 (B) y modelada (línea continua) según la ecuación (3-76). Esta se ajustó a los datos experimentales con los valores de los parámetros de transporte, θ_0 y P_D , obtenidos mediante la regresión no lineal por mínimos cuadrados. Los valores de θ_0 y P_D pueden consultarse en la tabla 3-3.

3.3.3.1. Parámetros de transporte

El valor de la concentración másica de Br^- permaneció constante, en el valor de fondo o línea de base ($\rho_{\text{Br}^-_b}$), desde la inyección hasta 0,8 min en el R3 y hasta 40,5 min en el R5. A partir

de estos instantes, aumentó hasta un máximo, 3011 mg L^{-1} y 1618 mg L^{-1} , en cada caso. En este punto de inflexión se registró el tiempo de residencia medio del agua dentro del reactor, 1,94 min y 60,1 min, respectivamente. A partir del tiempo de residencia medio, la concentración másica de Br^- disminuyó hasta alcanzar de nuevo el valor de fondo. El valor de la dispersividad longitudinal, de 3 cm, resultó el mismo en ambos casos. Este resultado indica que los lechos de los reactores R3 y R5, como todos los que se construyan a partir de una HAb fabricada con el proceso descrito en § 2.3.3., tienen el mismo grado de heterogeneidad, dado que esta constituye una propiedad específica del material.

En cuanto a los valores del parámetro de dispersión, 0,026 para el R3 y 0,0089 para el R5, varían entre sí solo porque difirieron las longitudes de los lechos entre los reactores (*ca.* 1 m y *ca.* 3 m, respectivamente). Sin embargo, los dos valores tienden a cero, un resultado que denota un grado de dispersión despreciable e indica, como afirma Levenspiel (1999: 296), que el agua fluyó a través de los reactores como un pistón. Este resultado se aprecia mejor mediante otra representación gráfica de la solución de la ecuación de transporte unidimensional, la de la función $E(t/\theta_0)$, que no es otra cosa que la forma adimensional de la ecuación (3-76)

$$E(t/\theta_0) = \frac{\rho_{\text{Br}^-}(t)F\theta_0}{m_{\text{Br}^-}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi P_D(t/\theta_0)^3}} \exp\left[-\frac{(1-t/\theta_0)^2}{4P_D t/\theta_0}\right] \quad (3-78)$$

La figura 3-8 muestra la evolución de la función $E(t/\theta_0)$ con el tiempo relativo al tiempo de residencia medio del agua para los reactores R3 (trazo continuo) y R5 (trazo discontinuo), modelada según la ecuación (3-78).

La forma de la función, simétrica en torno al tiempo relativo 1,0 en ambos casos, aunque con un grado mayor de intensidad en la que corresponde al R5, denota que si bien el agua fluyó a través de reactores de flujo pistón con un lecho fijo catalítico de HAb muy homogéneo, alcanzó esa idealidad en el R5 en un grado mayor que en el R3. Cabe aclarar que, si por el contrario, el agua hubiera fluido a través de un lecho heterogéneo, con una dispersión longitudinal apreciable, el máximo de la función habría estado desplazado hacia valores del tiempo relativo menores de 1, y la forma de esta no habría mostrado simetría en torno a un eje vertical.

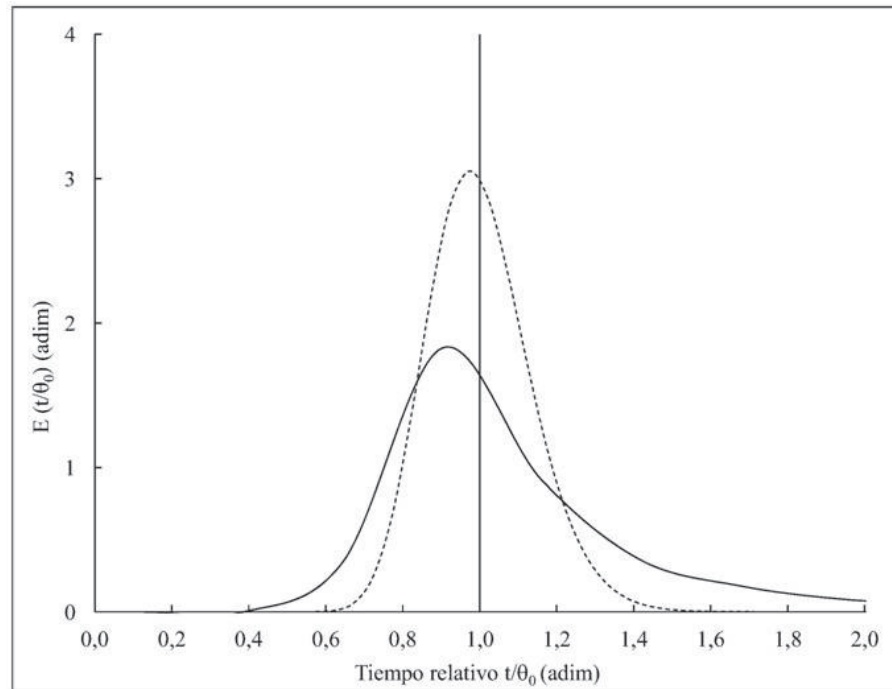


Figura 3-8. Solución normalizada de la ecuación de transporte 1D escrita en forma adimensional en función del tiempo relativo al tiempo de residencia medio del agua (o, también, tiempo normalizado), modelada, para los reactores R3 (trazo continuo) y R5 (trazo discontinuo), según la ecuación (3-78). Esta se ajustó a los datos experimentales con los valores de los parámetros de transporte, θ_0 y P_D , obtenidos mediante la regresión no lineal por mínimos cuadrados. Los valores de θ_0 y P_D pueden consultarse en la tabla 3-3.

3.3.3.2. Propiedades del sistema

Si bien en ambos casos se inyectó la misma masa de Br^- , el valor máximo de la concentración másica del trazador en el R3 casi duplicó al del R5. Por el contrario, el ancho de la base del pico fue veinticinco veces más angosto en el R3 (1 min) que en el R5 (25 min). Ambos resultados reflejan exclusivamente que el agua se movió en el R3 a una velocidad *ca.* diez veces mayor que en el R5 (48 cm min^{-1} vs. 5 cm min^{-1}), y recorrió, a través del lecho de HAb, un trayecto *ca.* tres veces menor (97 cm vs. 300 cm). Por otra parte, resultan comparables los valores de la velocidad volumétrica de flujo, calculados a partir del experimento con el trazador artificial ($15,1 \text{ L h}^{-1}$ en el R3 y $1,5 \text{ L h}^{-1}$ en el R5) y del experimento convencional que se describió en § 3.2.4.2. ($14,8 \text{ L h}^{-1}$ en el R3 y $1,7 \text{ L h}^{-1}$ en el R5). Sin embargo, los valores del par que corresponde a cada reactor no son exactamente iguales entre sí. En principio, porque representan velocidades volumétricas de flujo distintas, la media y la puntual, calculadas con datos recolectados, en el primer caso, durante 20 min en el R3 y 250 min en el R5, y, en el caso de la velocidad volumétrica puntual, durante solo 3 min, 5 min y 231 min después de la inyección de Br^- en el R3 y en el R5, respectivamente.

Como sucedió con la dispersividad longitudinal, también la porosidad del lecho de HAb mostró el mismo valor en ambos reactores: 60%. Este resultado revela dos evidencias fundamentales. Por un lado, señala que el proceso de empaquetamiento permite armar las columnas de un modo repetitivo y reproducible, con diferencias poco significativas entre ellas. Por otro lado, confirma que el valor 0,259 (25,9%) de la porosidad teórica, a partir del cual se calculó el diámetro equivalente de la partícula de HAb (\Rightarrow *supra* § 3.2.1.4.), había sido subestimado, como se previó en ese momento, cuando se supuso que el material se empaquetaría según un arreglo romboédrico. Ahora se sabe que la porosidad del lecho de HAb es 2,3 veces mayor que la prevista; por lo tanto, si se recalcula con la ecuación (3-65) el valor del diámetro de la partícula que asegura una caída de presión de 10 cm de H₂O a través de un lecho de 300 cm, se obtiene un valor óptimo de 0,35 mm. Definitivamente, si se hubiera utilizado una partícula de HAb con este diámetro, cuatro veces menor que el de diseño (1,3 mm), se habría favorecido la transferencia de masa entre las fases, o lo que es lo mismo, el lecho habría aumentado su capacidad para removerle As al agua.

3.4. CONCLUSIONES

En el hábitat rural disperso, el reactor de lecho fijo catalítico de HAb:

- puede construirse con el material adquirido, a lo sumo, en una ferretería;
- funciona con flujo laminar y de tipo pistón, que facilita el contacto eficiente entre el adsorbente y el agua de consumo humano enriquecida con As, impulsada solo por la gravedad, en virtud de que es despreciable la cantidad de agua que fluye por caminos preferenciales, a través de las canalizaciones, como la que permanece estancada, en potenciales zonas muertas;
- no presenta fugas ni obstrucciones del lecho, dos modos de falla típicos de esta clase de reactores, independientemente de si funciona en modo ininterrumpido o intermitente; y
- es capaz de funcionar con un diámetro equivalente de la partícula de 0,35 mm, cuatro veces menor que el estudiado en este trabajo; una medida que, indudablemente, mejora el contacto entre las fases y, por lo tanto, aumenta la remoción de F y, sobre todo, de As.

4. INTERACCIÓN ENTRE EL ARSÉNICO Y LA HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. Objetivo específico OE₃ e hipótesis de investigación H₃

En el capítulo 3 se demostró cómo se construye, en el hábitat disperso, el reactor de lecho fijo catalítico de HAb que funciona con flujo laminar y de tipo pistón, dos características que facilitan, por lo tanto, el contacto eficiente entre la HAb granular y el agua natural enriquecida con As, impulsada solo por la gravedad. Este capítulo describe la interacción, que tiene lugar dentro de ese reactor, entre la HAb y el As; a partir de la cual, fundamenta los cálculos de diseño necesarios para aumentar el tamaño del reactor experimental hasta la escala real. La tarea exige abordar tres temas principales: la reacción química que explicaría esa interacción; la termodinámica química, para discernir si esa reacción es espontánea, es decir, si tiene una tendencia natural a ocurrir; y, en tercer lugar, la cinética global de la interacción, regulada no solo por la velocidad de la reacción química sino también por la de la movilización de las moléculas del As hasta la superficie de la HAb y dentro de esta. En paralelo, el capítulo trata la interacción entre la HAb y el F, pues la concentración másica de este elemento, muy alta en el agua de consumo humano del sitio Médanos, es también nociva para la salud humana.

Por consiguiente, en este capítulo se desarrolla el objetivo específico OE₃ y se contrasta la hipótesis de investigación H₃, cuyos enunciados se transcriben a continuación:

- OE₃. Validar el rendimiento del reactor de lecho fijo catalítico de HAb respecto de la idoneidad para tratar agua de consumo humano enriquecida naturalmente con As y suministrarla con una concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ —valor de re-

ferencia en el agua potable que rige en las regiones de la República Argentina cuyos suelos no tienen alto contenido de As— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2, 2012: art. 1).

- **H₃**. En el reactor de lecho fijo catalítico de HAb instalado en el hábitat rural disperso, dadas la caída de presión y la composición química del agua afluente constantes, el mínimo diámetro medio del gránulo de HAb; el tiempo de contacto de lecho vacío razonable, determinado por la velocidad superficial mínima y la longitud del lecho de HAb máxima; y el diámetro interno de la columna máximo aumentan el volumen de agua tratada con una concentración másica de As menor o igual que 10 µg L⁻¹.

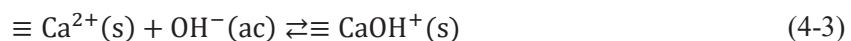
4.1.2. Reacciones químicas de adsorción

4.1.2.1. Reacción química entre la hidroxiapatita y el arsénico

Entre quienes estudiaron la remoción de As del agua (\Rightarrow *supra* § 2.1.4.5.), unos pocos solamente sugirieron los procesos mediante los cuales tendría lugar la interacción entre este elemento y la HA. Sneddon *et al.* (2005) consideraron más probable el proceso de adsorción que el de precipitación; sin embargo, no propusieron una reacción química representativa del fenómeno. Czerniczyniec (2008: 119) no solo apoyó la adsorción sino también confirmó, mediante el estudio de la movilidad electroforética de las partículas de HAb₅₀₀ (\Rightarrow *supra* § 2.2.2.1.) equilibradas con As(V), que el elemento se adsorbe como anión, y lo expresó formalmente. Propuso que el As(V), más exactamente el HAsO₄²⁻, se compleja sobre sitios \equiv Ca²⁺ de la HAb₅₀₀, un fenómeno que describió con la siguiente ecuación química:

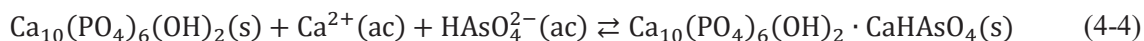


Asimismo, añadió que el HPO₄²⁻ y el OH⁻ disueltos en el agua compiten con el As(V) por esos sitios Ca, un fenómeno que representó con este par de ecuaciones químicas:

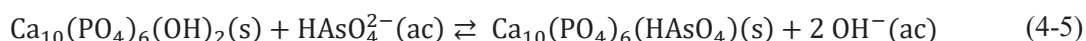


Chen *et al.* (2008) estudiaron cómo actúa la reacción en medio alcalino. Suspendieron y equilibraron carbón de hueso de animales comercial en disoluciones de As(V) y un pH igual a 10; luego, aislaron los sólidos y recopilamos los espectros FTIR. A partir del análisis de estos, sugirieron que la HAb remueve el As mediante un proceso combinado de co-precipitación e intercambio iónico, donde intervienen los grupos funcionales Ca – OH⁺(ac) y \equiv Ca – OH⁺. El

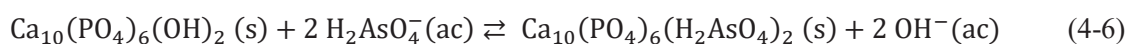
cación $\text{Ca}-\text{OH}^+$ se adsorbe sobre la HAb y, luego, se combina con el HAsO_4^{2-} , para formar arseniato ácido de calcio (CaHAsO_4), que co-precipita sobre la superficie de HAb, según la reacción química



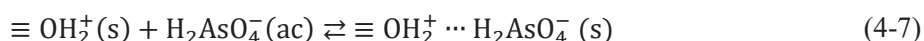
Por su parte, el grupo $\equiv \text{Ca} - \text{OH}^+$ de la HAb intercambia sus OH^- con los aniones HAsO_4^{2-} (97% a pH 10, según la figura 1-1) disueltos en la disolución, según la reacción



Liu *et al.* (2014) estudiaron la reacción en medio ácido. Suspendieron y equilibraron carbón de hueso bovino comercial en disoluciones de As(V) y un pH igual a 4. Como en el caso anterior, recopilaron los espectros FTIR de los sólidos, a partir de cuyo análisis descartaron la co-precipitación con iones Ca, pues no observaron precipitación superficial sobre el sólido, y manifestaron su apoyo al intercambio iónico con grupos OH^- , aunque a diferencia de Chen *et al.* (2008), no de HAsO_4^{2-} sino de H_2AsO_4^- (la especie más abundante a ese pH: 98% a pH 4, según la figura 1-1), de acuerdo con la ecuación



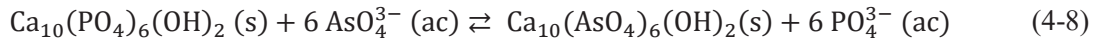
Por último, propusieron una vía adicional de remoción de As(V) mediante la siguiente interacción electrostática entre el H_2AsO_4^- y los OH^- protonados superficiales de la HAb:



Para dilucidar cuál de los diversos procesos propuestos representa la realidad, o bien si existe otro que pudiera hacerlo mejor, la investigación explicativa¹ —similar a las de Sherman y Randall (2003) y Jönsson y Sherman (2008) reseñadas en § 1.2.2, que estudian la interacción entre el HFO y el As— es la más adecuada. De este modo, Rouff *et al.* (2016) estudiaron, también en medio alcalino, cómo actúa la reacción. Suspendieron y equilibraron HA comercial (no la sintetizaron, ni la aislaron ni la caracterizaron como hubiera sido deseable) en disoluciones de As(V), de fuerza iónica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloruro de sodio (NaCl) y un pH igual a 10 u 11; luego, aislaron los sólidos y recopilaron los espectros de absorción de rayos X extendida de estructura fina (EXAFS), cuya deconvolución sirvió, finalmente, para determinar que en la superficie se había generado una estructura similar a la johnbaumita [$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$], como consecuencia de los enlaces que se forman entre los tipos de sitios

¹ La nota al pie 45 (\Rightarrow *infra* § 1.5.3.) aclara sobre la *investigación explicativa* que es aquella que “pretende establecer las causas de los eventos, sucesos o fenómenos que se estudian”.

$\equiv \text{Ca}^{2+}$, que ocupan diferentes posiciones entre los grupos PO_4^{3-} y OH^- en la red cristalina de la HA, y el AsO_4^{3-} , disuelto en las disoluciones (3% a pH 10 y 24% a pH 11, en la figura 1-1), que sustituye al PO_4^{3-} en la HA, según indica la ecuación (2-9), que se desarrolla y se transforma en



Este proceso es bien diferente al intercambio iónico por OH^- que postularon Chen *et al.* (2008); sin embargo, está respaldado fuertemente por otra investigación explicativa, la de Lee *et al.* (2009), quienes, mediante una síntesis de vía húmeda a baja temperatura similar a la que se describió en § 2.1.5.1., demostraron que el As(V) co-precipita con la HA, por lo menos cuando el pH es igual a 10. Sobre alícuotas de una disolución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, estos autores adicionaron gota a gota una disolución de dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4) u otra de dihidrógeno arseniato de potasio (KH_2AsO_4) o mezclas de distintas composiciones de estas, que reaccionaron para formar, respectivamente, HA, johnbaumita y una serie completa de disoluciones sólidas entre ambas, es decir, con distinto grado de sustitución del PO_4^{3-} en la HA por el AsO_4^{3-} . En suma, independientemente de las discrepancias, existe consenso acerca de que la reacción química entre la HA y el As se trata de una quimiadsorción de aniones (H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} o AsO_4^{3-}) sobre grupos reactivos superficiales de la HAb ($\equiv \text{Ca}^{2+}$ o $\equiv \text{Ca} - \text{OH}^+$).

4.1.2.2. Reacción química entre la hidroxiapatita y el flúor

La interacción entre la HA y el F, a diferencia de la que ocurre entre esta y el As, es una reacción química muy estudiada desde hace bastante tiempo. Debe su interés a una enfermedad y a una de sus medidas de prevención, hoy día, bien conocidas: la caries dentaria humana, una erosión producida por bacterias que se inicia en la superficie del esmalte de los dientes, cuya fase mineral es la HAb; y la incorporación artificial de F^- al esmalte² que ayuda a prevenirla. Volker, Hodge, Wilson y Van Voorhis (1940), alertados por la evidencia reciente³ de que el F estaba relacionado con la inhibición de la caries dentaria, confirmaron en el laboratorio que no solo el esmalte, la dentina y el hueso, sino también la HA sintética adsorben F^- . Otros autores esbozaron el mecanismo de esa adsorción. En este sentido, Neuman, Neuman, Main, O' Leary y Smith (1950) señalaron que, a concentraciones máxicas bajas de F^- , este no desplaza al PO_4^{3-} sino que se intercambia con los grupos superficiales OH^- y HCO_3^- de la HAb constitutiva de los huesos largos de

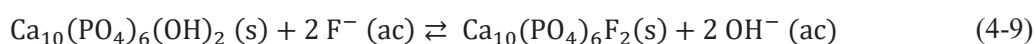
² Mediante la sal de mesa, el agua potable, los dentífricos, los enjuagues bucales y las aplicaciones tópicas.

³ Los autores destacan y citan tres evidencias fundamentales: (1) Los análisis químicos muestran que el esmalte sano de las piezas dentales sanas contiene más F^- que aquel de los dientes cariados, siendo esta la única diferencia química establecida entre los tejidos cariados y los sanos. (2) Los estudios de campo demuestran una incidencia menor de caries dentaria en áreas geográficas donde el esmalte moteado (fluorosis dental) es frecuente. (3) En experimentación animal, se encontró que las ratas desarrollan menos caries cuando ingieren una dieta generadora de caries enriquecida con F^- .

los ratones. En tanto, McCann y Fath (1958) hipotetizaron un mecanismo adicional, resultado de la exposición prolongada entre la HA (y la HAb) y el F^- : la disolución de la HA, seguida de la precipitación (recristalización) de la fluorapatita (FA), de fórmula cristalográfica $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$.

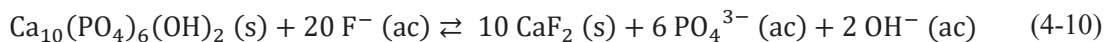
Hubo quienes estudiaron específicamente la reacción química entre la HA y el F^- ; sin embargo, como los autores anteriores, propusieron los mecanismos, todavía no a partir de espectroscopias para el análisis de superficies, sino de balances de masa calculados con los resultados de los análisis individuales de Ca, PO_4^{3-} y F en la HA tratada con F^- y sin tratar. McCann (1952) analizó el Ca y el PO_4^{3-} por gravimetría y el F, por colorimetría; en tanto, Spinelli, Brudevold y Moreno (1971) lo hicieron por espectrofotometría y un método basado en la difusión del fluoruro de hidrógeno (HF), respectivamente. Los autores, en cada caso, sintetizaron, aislaron y caracterizaron HA, la suspendieron y equilibraron en disoluciones de F^- , de concentración másica comprendida entre 1 mg L^{-1} y 2%, el primero, y entre 1 y 10 mg L^{-1} , los segundos. Luego, aislaron los sólidos, y les analizaron el Ca, el PO_4^{3-} y el F. McCann (1952) postuló que la reacción química entre la HA y el F^- depende de la concentración másica de F^- en la disolución: se forman FA, hasta un valor de esa de unos mg L^{-1} ; FA o CaF_2 , hasta un valor de 2%, dependiendo de la relación molar Ca/P de la HA; y únicamente CaF_2 , para valores mayores de 2%. Spinelli *et al.* (1971) añadieron, a la precipitación de la FA, la disolución de la HA seguida de la recristalización como FA; y la adsorción e intercambio iónico entre el F^- y grupos superficiales OH^- de la HA.

Finalmente, Lin, Raghavan y Fuerstenau (1981) y Chander y Fuerstenau (1985), también sintetizaron, aislaron y caracterizaron HA; la suspendieron y equilibraron en disoluciones de F^- , de fuerza iónica y pH controlados; y, a continuación, aislaron los sólidos. Sin embargo, a diferencia de los demás autores, recopilaron los espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)⁴, a partir de cuya deconvolución identificaron la naturaleza de los productos de la reacción química entre la HA y el F^- . De esta manera, Lin *et al.* (1981) concluyeron que el mecanismo más probable para esta reacción depende de la concentración másica de F^- . Por un lado, cuando esta magnitud toma valores relativamente bajos ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$), tiene lugar el intercambio iónico entre el F^- y el OH^- con la formación de FA, de acuerdo con la ecuación química que surge de reemplazar adecuadamente la ecuación (2-3)



⁴ A esta técnica analítica se la conoce también con el nombre de espectroscopia de electrones para el análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

Por el otro lado, cuando la magnitud toma valores relativamente altos ($> 100 \text{ mg L}^{-1}$), ocurre la desintegración parcial de la estructura cristalina de la HA, con la consecuente precipitación superficial de CaF_2 de acuerdo con la ecuación



Chander y Fuerstenau (1985), por su parte, confirmaron este mecanismo. No obstante, postularon una capa interfacial compuesta de iones Ca^{2+} , OH^- , PO_4^{3-} y F^- como precursora de la nucleación de la fase cristalina, producto esta de la desintegración parcial de la HA, que puede determinar la precipitación no solo de CaF_2 sino de FA si la solución se torna supersaturada respecto de este compuesto y no del primero. En definitiva, hoy día existe consenso acerca de que las ecuaciones químicas (4-9) y (4-10) explican la interacción entre la HA y el F^- . Es preciso asegurar, entonces, que, en virtud de la concentración másica típica del agua de consumo humano del sitio Médanos, en particular, y de las demás aguas de esta clase enriquecidas naturalmente con F^- , en general, la reacción que ocurre en ellas entre la HA y el F^- es el intercambio iónico entre el F^- de la disolución y el OH^- de la HA con la formación de FA.

4.1.3. Termodinámica de la adsorción desde una disolución

La estabilización de las emulsiones y de las espumas, la detergencia y la flotación, ente otros tantos fenómenos en apariencia disímiles, al igual que la remoción de As con la HAb, suceden a partir de la adsorción desde una disolución. La adsorción disminuye, en la interfase entre dos fases, la tensión superficial⁵. En términos descriptivos, la tensión superficial es, según el *Diccionario Español de Ingeniería* de la Real Academia de Ingeniería (2014), la “propiedad de una interfase que mantiene su superficie unida y requiere una fuerza externa para penetrarla”. En términos más formales, en cambio, el compendio de terminología química de la IUPAC (2014) la define como “el trabajo requerido para incrementar el área de una superficie dividido entre dicha área”⁶. La adsorción desde una disolución ocurre sobre una interfase móvil, es decir, una capa superficial insoluble o soluble, según las especies adsorbidas sean más o menos solubles en una o en ambas fases adyacentes. También ocurre, al igual que la adsorción desde una fase gaseosa, sobre una interfase inmóvil, como la superficie de un sólido. Tanto para las interfases móviles solubles como para las inmóviles, una misma expresión, la ecuación de Gibbs, relaciona la tensión superficial de la interfase con el exceso superficial del soluto. Esta relación se evalúa de modo diferente en cada caso, pues las magnitudes que pueden obtenerse de los experimentos

⁵ También llamada tensión interfacial cuando ambas fases son líquidas.

⁶ Traducción personal del lema *surface tension*.

varían con el tipo de interfase. Así, la tensión superficial es fácil de medir en las interfaces móviles y no en las inmóviles, en las que se mide directamente la adsorción.

4.1.3.1. Ecuación de adsorción de Gibbs

Hiemenz y Rajagopalan (1997: 323 y ss.), entre otros autores, dedujeron la ecuación de adsorción de Gibbs (1875-1878) para un sistema de varios componentes. Su deducción se expone en el APÉNDICE C. Ahora bien, si se consideran solo dos componentes, uno de ellos, el disolvente, generalmente agua, y el otro, el soluto, y se los identifica, respectivamente, con los subíndices 1 y 2, la ecuación de adsorción de Gibbs —ecuación (C-16)— deviene

$$n_1^s d\mu_1 + n_2^s d\mu_2 + A_s d\gamma = 0 \quad (4-11)$$

donde el superíndice s refiere a la interfase; n es la cantidad de moles; μ , el potencial químico; γ , la tensión superficial y A_s es el área de la interfase. Es conveniente dividir la ecuación (4-11) por A_s , y luego despejar $d\gamma$ para obtener

$$d\gamma = -\frac{n_1^s}{A_s} d\mu_1 - \frac{n_2^s}{A_s} d\mu_2 \quad (4-12)$$

En esta expresión, el primer factor de cada uno de los miembros del segundo término corresponde a una magnitud sumamente útil: el exceso superficial⁷ de la concentración del componente A (Γ_A), que el compendio de terminología química de la IUPAC (2014) define como “el cociente entre el exceso superficial (n_A^s) y el área de la interfase”⁸.

$$\Gamma_A = \frac{n_A^s}{A_s} \quad (4-13)$$

Reemplazando la ecuación (4-13) en la ecuación (4-12) se obtiene, entonces,

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4-14)$$

⁷ Hiemenz y Rajagopalan (1997: 325-327) explican de modo didáctico qué significa el exceso superficial de una propiedad. En el sentido matemático, la interfase no es una superficie, sino más bien una zona a través de cuyo espesor las propiedades del sistema varían desde valores característicos de la fase α hacia los característicos de la fase β . Es decir, cada propiedad describe un perfil de variación en la interfase. Es menester establecer la posición de la “superficie matemática” que ocupa la interfase; una posición que más que un límite físico es un nivel de referencia para todas las propiedades interfaciales. Esa posición se elige arbitrariamente, para eliminar la propiedad menos conveniente de manipular matemáticamente. Esta condición se alcanza cuando se divide la superficie de modo tal que la diferencia entre los valores sobreestimados y subestimados, es decir, el exceso superficial de la propiedad “inconveniente” es igual a cero.

⁸ Traducción personal del lema *surface excess concentration (at an interface)*.

y si se ubica la interfase en la posición donde la cantidad de solvente por unidad de área de la interfase, es decir el exceso superficial de la concentración del solvente, es igual a cero ($\Gamma_1 = 0$), la ecuación (4-14) se simplifica para dar como resultado

$$d\gamma = -\Gamma_2^1 d\mu_2 \quad (4-15)$$

Desde el punto de vista físico, mediante este arbitrio se comparan dos porciones de disolución, una de la interfase y la otra del seno de la disolución, que contienen cantidades idénticas de solvente. Asimismo, la diferencia entre las cantidades de soluto en las muestras de la interfase y del seno de la disolución es igual al exceso superficial de la cantidad de soluto, según esta convención. Esta cantidad dividida por el área superficial equivale al exceso superficial de la concentración de soluto (Γ_2^1), donde el superíndice 1 se usa para enfatizar que el exceso superficial del solvente se eligió igual a cero. La ecuación (4-15) es una forma muy útil de la ecuación de adsorción de Gibbs, pues vincula el exceso superficial de la concentración del soluto y la tensión superficial de una interfase. En aquellas interfases móviles en las que puede medirse la tensión superficial, sirve para calcular, a partir de este resultado, el exceso superficial de la concentración de un soluto. En las interfases sólidas, en las que no puede medirse la tensión superficial; se mide la cantidad de soluto adsorbido, una magnitud que se relaciona con la disminución de la energía libre de Gibbs que la adsorción provoca en la interfase.

La ecuación (4-15) puede desarrollarse aún un poco más. Los potenciales químicos dependen de la actividad según

$$\mu_2 = \mu_2^0 + R T \ln a_2 \quad (4-16)$$

donde μ_2^0 es el potencial químico del soluto en condiciones del estado estándar, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura del sistema. En tanto que a_2 es la actividad, que en el caso de la adsorción desde una disolución, es igual al producto entre el coeficiente de actividad (f_2) y la concentración (C_2) o la presión del componente. La diferenciación de la ecuación (4-16) a temperatura constante da como resultado

$$d\mu_2 = R T \frac{da_2}{a_2} = R T d\ln(f_2 C_2) \quad (4-17)$$

En las disoluciones diluidas, el coeficiente de actividad tiende a uno; por lo tanto, luego de reemplazar la ecuación (4-17) en la ecuación (4-15), y despejar Γ_2^1 se obtiene como resultado

$$\Gamma_2^1 = -\frac{C}{R T} \left(\frac{d\gamma}{dC_2} \right)_T = -\frac{1}{R T} \left(\frac{d\gamma}{d\ln C_2} \right)_T \quad (4-18)$$

Esta última forma de la ecuación de Gibbs permite apreciar que el exceso superficial de la concentración del soluto no es sino la pendiente de una representación gráfica de la tensión superficial en función de la concentración (o de la actividad, si la disolución no es ideal) del soluto.

4.1.3.2. Adsorción sobre superficies sólidas

Una cantidad indeterminada de adsorbatos líquidos y gaseosos se adsorben sobre otra cantidad indeterminada de superficies sólidas, aunque de manera diferente según el estado de agregación de aquellos. Mientras entre una molécula de un gas y la superficie sólida no se interponen otras moléculas, entre esta y una molécula de líquido, sí lo hacen las moléculas del solvente, generalmente agua. Cuanto mayor es la concentración de la sustancia disuelta, mayor es también su interacción con el solvente. Por el contrario, cuando la disolución es muy diluida, esa interacción resulta despreciable. En consecuencia, según afirma Dabrowski (2001: 164), la adsorción sobre un sólido desde una disolución diluida se describe como si ocurriera desde una fase gaseosa. En las interfases sólidas, el exceso superficial de la concentración de soluto, o adsorbato, no puede determinarse mediante la medición de la tensión superficial. Si se hace, en cambio, midiendo la cantidad de soluto adsorbido, que en el equilibrio y a una temperatura constante, depende de la presión parcial del adsorbato, si este integra una mezcla gaseosa, o de su concentración, si está en disolución. La relación entre ambas magnitudes se denomina isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción son las expresiones matemáticas mediante las cuales se analizan los resultados de un experimento de equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente. Cuando el adsorbato es líquido, el experimento se realiza dentro de tanques agitados continuos, preferentemente envases de vidrio de entre 250 y 1000 mL de capacidad, de color ámbar con tapa a rosca de teflón⁹, en los que alícuotas de una masa (w_B) medida y constante del adsorbente, un sólido finamente subdividido¹⁰, de tamaño de partícula menor de 0,074 mm (Crittenden *et al.*, 2012: 1136), que provee una gran superficie disponible para la adsorción, se suspenden en volúmenes (V_d) medidos de al menos una docena de disoluciones diluidas del adsorbato A, de distintas concentraciones máscas iniciales (ρ_{A_0}) extendidas, por lo general, hasta dos órdenes de magnitud por encima y por debajo del valor típico esperado en el agua afluyente del reactor experimental de lecho fijo. Alternativamente, puede mantenerse constante la concentración máscas inicial de la disolución del adsorbato y variarse la dosis del adsorbente, es decir, la masa de adsorbente por unidad de volumen del reactor, entre valores típicos comprendidos entre 0,2 y

⁹ El vidrio, el color ámbar y la tapa a rosca de teflón previenen la pérdida del adsorbato por adsorción sobre el envase, por reacciones fotolíticas y por volatilización, respectivamente.

¹⁰ Crittenden *et al.* (2012: 1136) destacan que si el adsorbente es granular, se muele, se tamiza y se aísla la fracción que atraviesa el tamiz ASTM de malla 200, la que se lava, se seca hasta obtener una medida constante de la masa libre de humedad y, finalmente, se almacena en un recipiente sellado dentro de un desecador de vacío hasta el momento de usarla.

2 g L^{-1} . Una vez transcurrido el tiempo que permite alcanzar el equilibrio, de cada reactor se extraen alícuotas de la suspensión, que se filtran para aislar las fases líquidas, en las que se mide la concentración másica del adsorbato aún disuelto, o sea, la concentración másica en el equilibrio (ρ_{A_e}), y para las que, finalmente, se resuelve el siguiente balance de masas:

$$q_{e_{A,B}} = \frac{V_d}{w_B} (\rho_{A_0} - \rho_{A_e}) \quad (4-19)$$

Con la ecuación (4-19), entonces, se calcula la masa del adsorbato en la fase del adsorbente por unidad de masa del adsorbente ($q_{e_{A,B}}$), también llamada capacidad de adsorción de A del adsorbente B en el equilibrio, una magnitud que en unidades prácticas para la comparación se expresa en miligramos de adsorbato A por gramo de adsorbente B. En el caso de una disolución diluida de As, de concentraciones másicas inicial (ρ_{As_0}) y en el equilibrio (ρ_{As_e}) en contacto con una masa de HAb (w_{HAb}), la ecuación (4-19) se escribe como

$$q_{e_{As,HAb}} = \frac{V_d}{w_{HAb}} (\rho_{As_0} - \rho_{As_e}) \quad (4-20)$$

En definitiva, las isotermas sirven para describir la capacidad de adsorción de los adsorbentes. Si bien desde el punto de vista teórico es deseable describir la adsorción en términos de las propiedades moleculares, en especial, de la ecuación de estado del material adsorbido, desde el punto de vista práctico, resulta adecuada cualquier teoría que relacione la cantidad de material adsorbido con la masa o el área superficial del adsorbente, y prediga de modo adecuado cómo varía la adsorción con la temperatura (Hiemenz y Rajagopalan, 1997: 412). En la práctica, entonces, satisfacen ese requisito no solo las isotermas de adsorción, elaboradas a partir de los datos que proveen los experimentos entre un adsorbente y un adsorbato diluido, sino también los métodos predictivos, que no requieren de la experimentación. Crittenden *et al.* (2012: 1147) explican que los ingenieros, en una etapa preliminar del diseño, estiman las isotermas y sus parámetros a través de correlaciones: una de ellas, basada en la teoría de potencial de Polanyi (1916)¹¹, útil para evaluar la combinación infinita entre los compuestos orgánicos nocivos para la salud, disueltos en el agua de consumo humano, y otros tantos carbones activos comerciales que pudieran elegirse para removerlos; y otra, basada en la teoría de la disolución ideal adsorbida (IAST, por sus siglas en inglés: *Ideal Adsorbed Solution*

¹¹ Según Crittenden *et al.* (2012: 1148), Polanyi define el potencial de adsorción como el trabajo o la energía libre que requiere una molécula para trasladarse desde el seno de la disolución hasta el espacio de adsorción, suponiendo que el estado adsorbido se trata de una solución saturada. Asimismo, esta teoría requiere de las siguientes suposiciones: Existe un volumen de poro fijo, cerca de la superficie del adsorbente, donde ocurre la adsorción; las fuerzas de adsorción se originan a partir de interacciones del tipo London-Van der Waals y, por último, las moléculas que se adsorben se concentran en sitios de alta energía sobre la superficie del adsorbente donde experimentan una precipitación acentuada dentro de los poros del adsorbente.

Theory), útil para describir las interacciones competitivas de los adsorbatos sobre la superficie de los adsorbentes.

No obstante, la investigación de las reacciones químicas de adsorción nuevas, como la que ocurre entre el As disuelto en el agua y la HAb (\Rightarrow *supra* § 4.1.2.1.), exige la realización de las isothermas pertinentes. Las isothermas de adsorción difieren entre sí, fundamentalmente, en que unas asumen que el exceso superficial de la cantidad de adsorbato cubre uniformemente la superficie del adsorbente hasta una profundidad de una molécula y forma, por lo tanto, una monocapa. Otras, en cambio, admiten que la cantidad de adsorbato agregado por área sea mayor que la que produce una monocapa y forme, en consecuencia, una multicapa. Entre estas últimas se destacan la isoterma de Freundlich (1906), una ecuación empírica que se usa para describir los datos de los adsorbentes heterogéneos, es decir, los que poseen sitios activos de adsorción de distintas energías, como el carbón activo; y la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (1938), o isoterma BET, que trata de la adsorción en multicapas, muy característica de la fisiadsorción. Aunque la más versátil y de uso más extendido, sin dudas, es la isoterma de Langmuir (1918), una ecuación que describe la fisiadsorción y la quimiadsorción sobre superficies sólidas con un solo tipo de sitio activo, cuyo desarrollo se trata en el próximo subapartado.

4.1.3.3. *Isoterma de Langmuir*

La isoterma de Langmuir describe la adsorción de gases a presiones relativamente bajas. Esta misma fórmula, con la concentración del adsorbato como variable independiente en lugar de la presión, describe la adsorción de una sustancia desde una disolución diluida hacia la superficie de un adsorbente sólido. Hiemenz y Rajagopalan (1997: 331 y ss.), entre otros autores, derivaron la expresión para este caso, un razonamiento que se expone en el APÉNDICE D. En concreto, para una disolución diluida de As, de concentración C_{As} , en contacto con la HAb, las expresiones de la fracción de recubrimiento de As de la HAb ($\theta_{As,HAb}$), de la cantidad de moles de As adsorbida (n_{As}^s) por unidad de área de HAb (A_{HAb}) y de la cantidad de moles de As adsorbida por unidad de masa de HAb (w_{HAb}) son las siguientes:

$$\theta_{As,HAb} = \frac{KC_{As}}{KC_{As} + 1} \quad (4-21)$$

$$\left(\frac{n_{As}^s}{A_{HAb}} \right)_{sat} = \frac{1}{N_A \sigma^0} \quad (4-22)$$

$$\left(\frac{n_{As}^s}{w_{HAb}}\right)_{sat} = \frac{A_{sp_{HAb}}}{N_A \sigma^0} \quad (4-23)$$

donde K es la constante de equilibrio; N_A , el número de Avogadro; σ^0 , el área ocupada por una molécula y $A_{sp_{HAb}}$, el área específica de la HAb.

Muchos sistemas no cumplen los postulados que estableció Langmuir, sin embargo, sus datos experimentales se ajustan satisfactoriamente con la ecuación (D-15). Es necesario afirmar, entonces, que la bondad de un ajuste de este tipo no constituye necesariamente un ensayo robusto del modelo. Por ello, para estos casos, en los que el significado de las constantes es dudoso, la ecuación de Langmuir se escribe como

$$m \left(\frac{n_A^s}{w_B}\right) = \frac{(m/b)C_A}{(m/b)C_A + 1} \quad (4-24)$$

donde los subíndices A y B representan al adsorbato y al adsorbente, respectivamente; en tanto, m y m/b son constantes empíricas. El método para calcular los valores numéricos de estas constantes a partir de los datos experimentales se obtiene una vez que se reordena¹² y se reescribe la ecuación (4-24)

$$\frac{C_A}{n_A^s/w_B} = mC_A + b \quad (4-25)$$

Esta expresión es una ecuación de la recta, en la que se aprecia que $\frac{C_A}{n_A^s/w_B}$ es la variable independiente; C_A , la variable dependiente; m , la pendiente y b , la ordenada al origen. Si el sistema experimental, además de ajustar a la recta, satisface los postulados del modelo de Langmuir, se le atribuirá un significado físico a esas constantes, cuando se compara la ecuación (4-24) con las ecuaciones (D-12) y (D-15)¹³.

$$(m/b) = K \quad (4-26)$$

$$m = \frac{N_A \sigma^0}{A_{sp_B}} \quad (4-27)$$

¹² En primer lugar, el factor (n_A^s/w_B) pasa dividiendo al segundo miembro; en segundo lugar, los factores (m/b) y $[(m/b)C_A + 1]$ pasan al primer miembro dividiendo y multiplicando, respectivamente. A continuación, en el primer miembro se aplica la propiedad distributiva, primero en el numerador y después entre el numerador y el denominador. Se simplifica en el primer término y, por último, los miembros de la ecuación se intercambian.

¹³ Se observan los segundos miembros de las ecuaciones (4-24) y (D-15), y se verifica que $(m/b) = K$. Por otra parte, se observan los primeros miembros de las ecuaciones (4-24) y (D-15), y se verifica que $m \left(\frac{n_A^s}{w_B}\right) = \theta_A$; finalmente, se observan el primer miembro de esta expresión y el segundo miembro de la ecuación (D-12), y se verifica que $m = \frac{N_A \sigma^0}{A_{sp_B}}$.

Por consiguiente, la ecuación (4-27) sirve para calcular el área ocupada por una molécula de adsorbato a partir de los valores experimentales de m y del área específica del adsorbente (A_{sp_B}). Más aún, como la constante de equilibrio (K') se relaciona con la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG^0) del proceso de adsorción que describe la ecuación (D-1), a partir de la ecuación (D-2), pueden determinarse los valores de las variaciones de la entalpía (ΔH^0) y de la entropía (ΔS^0) de dicho proceso, a partir de experimentos realizados a diferentes valores de temperatura. Más allá de si el sistema experimental satisface el modelo teórico de Langmuir, donde m/b es igual que K , o no lo satisface, donde m/b es solo una constante empírica, la relación de equilibrio de la adsorción del As sobre la HAb se expresará simplemente mediante $K_{L_{As,HAb}}$, la constante de Langmuir, para comparar la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, medida de formas distintas por autores también distintos.

4.1.3.4. Equilibrio de la adsorción del arsénico sobre la hidroxiapatita biológica

Entre todos los autores que estudiaron la remoción de As del agua con HAb (\Rightarrow *supra* § 2.1.4.5.), solo Sneddon *et al.* (2005) y Czerniczyniec (2008: 103) calcularon la constante de equilibrio. Para la quimiadsorción que describe la ecuación (4-1), esta autora publicó, para dos niveles de la concentración de Ca ($4,00 < pCa < 4,45$ y $1,57 < pCa < 1,71$), los valores de la constante de Langmuir ($K_{L_{As,HAb}}$) y de la máxima capacidad de adsorción de As en el equilibrio ($q_{As,HAb_{emax}}$), o cobertura superficial máxima, de dos HAb obtenidas por destilación seca de huesos vacunos a 500 °C (HAb₅₀₀) y a 900 °C (HAb₉₀₀). De los cuatro pares de valores que calculó, se ajusta a la HAb el par formado por $K_{L_{As,HAb}} = 5,36 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($0,0715 \text{ L mg}^{-1}$) y $q_{As,HAb_{emax}} = 2,13 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ($1,60 \text{ mg g}^{-1}$), de la HAb₅₀₀, de calidad comparable a la de la HAb (\Rightarrow *supra* § 2.4.), equilibrada a $pCa = 4,45$ ($\rho_{Ca} = 1,4 \text{ mg L}^{-1}$), una concentración másica de Ca similar a la de la matriz del agua de consumo humano de los sitios Los Pereyra y Médanos ($2 \text{ mg L}^{-1} < \rho_{Ca} < 30 \text{ mg L}^{-1}$), en la que interactuaron el As y la HAb (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.5.).

Czerniczyniec (2008: 104), asimismo, comparó sus valores de la constante de Langmuir y de la cobertura superficial máxima con los que publicaron otros autores para la adsorción sobre HA sintética de antimonilo (SbO^+), Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y vanadilo (IV) (VO^{2+}). Verificó, por un lado, que solo en este último caso, la constante de Langmuir es mayor que las que calculó para la interacción entre la HAb y el As, es decir, el VO^{2+} tiene una afinidad mayor por la HA que el As. Por el otro, que la cobertura superficial máxima es del orden de magnitud de las de los sistemas con Co^{2+} o Zn^{2+} y menor que la del sistema con Cu^{2+} . La tabla 4-1 muestra la máxima

Tabla 4-1. Máxima capacidad de adsorción de As en el equilibrio de biocarbones, carbones y cenizas.

| Adsorbente | ρ_{As} (mg L^{-1}) | pH | $K_{LAs,B}$ (L mg^{-1}) | $q_{As,B_{\text{emax}}}$ (mg g^{-1}) | Referencias |
|---|---------------------------------------|------|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| [B] de madera de pino (nZVI) | 0 – 400 | 4,1 | $5,8 \times 10^{-6}$ | 125 | Wang <i>et al.</i> (2017) |
| [B] de paja de arroz (Al) | 22,5 – 90 | 5,0 | 1,00 | 50,0 | Qian <i>et al.</i> (2013) |
| [B] de paja de soja (Al) | 22,5 – 90 | 5,0 | 1,03 | 48,4 | Qian <i>et al.</i> (2013) |
| [B] de paja de maní (Al) | 22,5 – 90 | 5,0 | 0,690 | 48,4 | Qian <i>et al.</i> (2013) |
| [B] de residuos sólidos urbanos | 5 – 400 | N.I. | 0,078 | 24,5 | Jin <i>et al.</i> (2014) |
| [B] de madera de álamo (Al) | 5 – 200 | N.I. | 0,304 | 17,4 | Zhang y Gao (2013) |
| [B] de cascarilla de arroz (Fe) | 3 – 300 | 6,0 | 0,011 | 16,9 | Samsuri <i>et al.</i> (2013) |
| [B] de madera de roble rojo (ZVI) | 0 – 25 | 7,2 | 1,15 | 15,6 | Bakshi <i>et al.</i> (2018) |
| [B] de tallo de fruto aceite de palma (Fe) | 3 – 300 | 6,0 | 0,010 | 15,2 | Samsuri <i>et al.</i> (2013) |
| [B] de fango de planta depuradora | 0,09 – 0,85 | N.I. | 0,010 | 13,4 | Agrafioti <i>et al.</i> (2014) |
| [C] de leonardita | 1 – 80 | 7,0 | 2,46 | 8,40 | Chammui <i>et al.</i> (2014) |
| [B] de camalote (Fe) | 0,1 – 5 | 5,7 | 0,268 | 8,19 | Zhang <i>et al.</i> (2016) |
| [B] de pasto varilla (ZVI) | 0 – 25 | 7,2 | 0,48 | 7,92 | Bakshi <i>et al.</i> (2018) |
| [B] de cascarilla de arroz | 3 – 300 | 6,0 | 0,008 | 7,10 | Samsuri <i>et al.</i> (2013) |
| [B] de madera de pino taeda (Ni – Mg) | 0 – 40 | 8,0 | 0,0046 | 6,52 | Wang <i>et al.</i> (2016) |
| [B] de tallo de fruto de aceite de palma | 3 – 300 | 6,0 | 0,007 | 5,50 | Samsuri <i>et al.</i> (2013) |
| [C] de hueso | 4 – 100 | 8,1 | 11,8 | 4,50 | Sneddon <i>et al.</i> (2005) |
| [B] de madera de roble japonés | 0,05 – 7 | 7,0 | 0,0015 | 3,89 | Niazi <i>et al.</i> (2018) |
| [B] de <i>Kans Grass</i> (Fe) | 0,40 – 0,80 | 7,0 | 142 | 3,13 | Baig <i>et al.</i> (2014) |
| [B] de nogal americano (Fe) | 0 – 55 | 5,8 | 2,36 | 2,16 | Hu <i>et al.</i> (2015) |
| Hidroxiapatita biológica - HAB ₅₀₀ | 0,05 – 10 | 8,5 | 0,0715 | 1,60 | Czerniczyniec (2008) |
| [Ce] de briqueta de panal (Fe – Mn) | 0,10 – 0,80 | 7,0 | 24,1 | 1,47 | Zhu <i>et al.</i> (2015) |
| [B] de cascarilla de arroz (Fe) | 0 – 2,5 | N.I. | 20,9 | 1,46 | Cope <i>et al.</i> (2014) |
| [B] de madera de pino (Fe) | 1 – 50 | N.I. | 0,159 | 0,429 | Wang <i>et al.</i> (2015) |
| [B] de tallo de fruto de aceite de palma | 0 – 200 | N.I. | 0,0073 | 0,424 | Sari <i>et al.</i> (2014) |
| [B] de cascarilla de arroz | 0 – 200 | N.I. | 0,0248 | 0,352 | Sari <i>et al.</i> (2014) |
| [B] de madera de pino | 1 – 50 | N.I. | 0,074 | 0,265 | Wang <i>et al.</i> (2015) |
| [C] de hierro esponja | 0,05 – 0,15 | N.I. | 274 | 0,029 | Yadav <i>et al.</i> (2014) |
| [Ce] de bagazo de biodisel (Fe) | 0,05 – 0,15 | N.I. | 205 | 0,026 | Yadav <i>et al.</i> (2014) |

[B]: Biocarbón. [C]: Carbón. [Ce]: Ceniza. (Al, Fe, Fe – Mn, Ni – Mg, ZVI o nZVI): Modificadores. N.I.: No informado. Todos los experimentos se realizaron en suspensiones compuestas de adsorbente, con dosis comprendidas entre 0,5 y 6 g L^{-1} , y agua enriquecida artificialmente con As(V), a partir de dihidrógenoarseniato de potasio (KH_2AsO_4), dihidrógenoarseniato de sodio (NaH_2AsO_4), hidrógenoarseniato de disodio heptahidrato ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) o arseniato de sodio dodecahidrato ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

capacidad de adsorción de As de la HAB₅₀₀ ordenada en relación con las de otros adsorbentes de bajo costo de su misma categoría, los biocarbones, los carbones y las cenizas, modificados o no,

cuya factibilidad para remover As del agua, todavía a escala de laboratorio, han investigado numerosos autores especialmente durante los últimos cinco años.

De los veinte adsorbentes cuya máxima capacidad de adsorción de As en el equilibrio es mayor que la de la HAb, solo siete son, como esta, carbones sin modificar; el resto, en cambio, está modificado con un metal, generalmente Fe o Al y, en menor medida, Ni, Mg o Mn. La máxima capacidad de adsorción de As en el equilibrio de la HAb es del orden de magnitud de las de la mayoría de los carbones sin modificar; aunque dos órdenes de magnitud menor que la del adsorbente que encabeza el *ranking*, el biocarbón de madera de pino modificado con nZVI; y un orden de magnitud menor que las de los otros nueve adsorbentes que suceden a este en la clasificación. Estos resultados cimentan la viabilidad del uso de la HAb como lecho fijo catalítico de un reactor que le remueva As al agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas.

4.1.4. Cinética de la adsorción desde una disolución

Una quimiadsorción, como la reacción entre la HAb y el As (o el F), se asemeja a la catálisis heterogénea, pues comparte con esta los fundamentos de la adsorción. Difieren en cuanto al rol del sólido: mientras en la quimiadsorción es uno de los reactantes, en la catálisis heterogénea es el catalizador —según el compendio de terminología química de la IUPAC (2014), la “sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin modificar el cambio de la energía de Gibbs estándar de la reacción”¹⁴—. Esta diferencia no impide, sin embargo, que la cinética de la primera pueda explicarse como un caso simplificado de la segunda. Por otra parte, los principios y las ecuaciones que rigen la cinética de una reacción catalítica heterogénea son los mismos que para una reacción homogénea, toda vez que las concentraciones y las temperaturas que se sustituyan en aquellas, en lugar de las del seno del sistema, sean las que imperan en la interfase, más exactamente en los sitios activos. El compendio de terminología química de la IUPAC (2014) define a estos como “los sitios efectivos donde se desarrolla una reacción catalítica heterogénea”, y se forma el complejo superficial, es decir, “la entidad constituida por el adsorbato y la parte del adsorbente a la cual está unido”¹⁵, una singularidad que la ecuación cinética debe considerar. Asimismo, otra característica saliente de una quimiadsorción es que también modifican la velocidad total de la reacción, los procesos de transporte entre el fluido y el sólido poroso o dentro de este, que tratan los balances de masa (\Rightarrow *supra* § 3.1.3.2.), de energía (\Rightarrow *supra* § 3.1.3.3.) y de cantidad de movimiento (\Rightarrow *supra* § 3.1.3.4.).

¹⁴ Traducción personal del lema *catalyst*.

¹⁵ Traducción personal de los lemas *Active site (in heterogeneous catalysis)* y *Adsorption complex*.

4.1.4.1. Enfoque cualitativo

Para que la quimiadsorción ocurra, las moléculas de uno de los reactantes, el adsorbato, se movilizan tanto hasta la superficie del otro reactante, el adsorbente, como dentro de este y reaccionan sobre los sitios activos, donde los productos formados permanecen adsorbidos hasta tanto un cambio de las condiciones fisicoquímicas los desorba y los movilice hacia el seno de la disolución. Todas estas acciones integran un proceso que ofrece una resistencia en serie a la transferencia de masa. Para entender ese proceso en la catálisis heterogénea, Fogler (2006: 656) y Froment *et al.* (2011: 62), entre otros autores, identificaron la siguiente secuencia de siete pasos, cada uno de los cuales está representado en la figura 4-1:

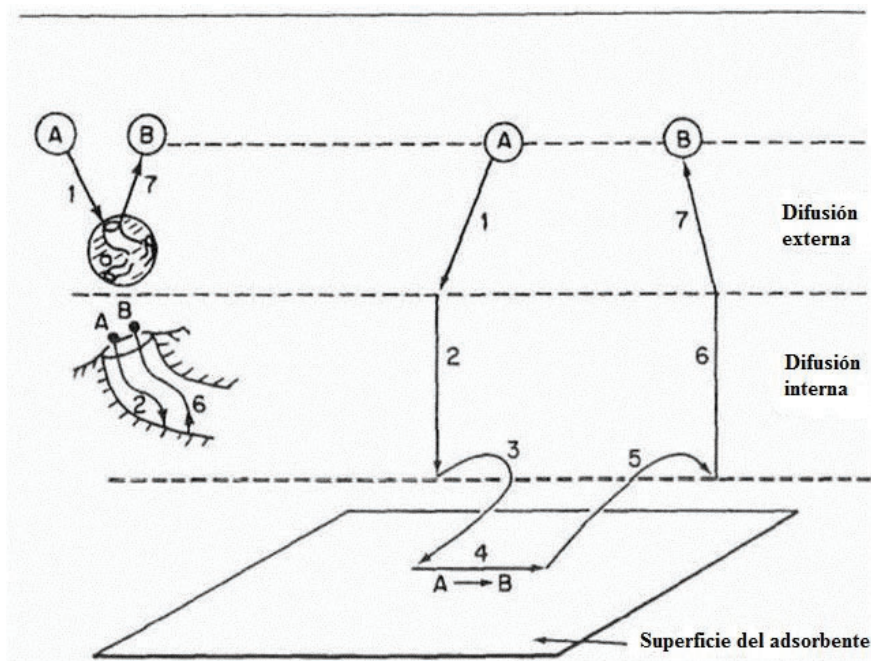


Figura 4-1. Las siete etapas de una reacción catalítica heterogénea o las cuatro etapas de una quimiadsorción. Adaptado de Froment, G. F., Bischoff, K. B. y de Wilde, J. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3.^a ed. Copyright 2011. John Wiley & Sons, Inc.

1. La difusión del adsorbato —A, con $A = \text{HAsO}_4^{2-}(\text{ac})$, por ejemplo— desde el seno de la disolución hasta la superficie exterior del adsorbente (por ejemplo, HAb).
2. La difusión del adsorbato desde la boca del poro, a través de los poros del adsorbente, hacia la superficie interna de este.
3. La adsorción del adsorbato sobre el sitio activo —por ejemplo, $\equiv \text{Ca}^{2+}(\text{s})$ —, en la superficie del adsorbente.
4. La reacción química — $A \rightarrow B$, por ejemplo, la ecuación (4.1), donde B es $\equiv \text{CaHAsO}_4(\text{s})$ — sobre la superficie del adsorbente.
5. La desorción de los productos desde la superficie del adsorbente.

6. La difusión de los productos desde el interior del adsorbente hacia la boca del poro, en la superficie externa
7. La difusión de los productos desde la superficie externa del adsorbente hasta el seno de la disolución.

En una quimiadsorción, a diferencia de la catálisis heterogénea, no suceden los pasos 5, 6 y 7. Los pasos 1, 3, 4, 5 y 7 son procesos consecutivos y pueden estudiarse de modo separado y luego combinarse en una velocidad total, algo similar a lo que sucede con una serie de resistencias a la transferencia de calor a través de una pared. En cambio, los pasos 2 y 6 no pueden separarse enteramente pues los sitios activos están esparcidos dentro de los poros, lo que implica que las moléculas tienen que viajar distancias diferentes, por lo tanto, la resistencia que encuentran no es la misma para todas. La velocidad total de la reacción es igual a la velocidad del paso más lento de este mecanismo. En este sentido, Fogler (2006: 657) asevera que cuando la difusión (pasos 1, 2, 6 y 7) es muy rápida comparada con la reacción (pasos 3, 4 y 5), las concentraciones en la vecindad inmediata de los sitios activos son indistinguibles de aquellas en el seno de la disolución, por lo tanto, la velocidad total de la reacción no depende de la difusión. Sí depende, por el contrario, cuando esta es más lenta que la reacción. Tanto un cambio de la velocidad superficial (\Rightarrow *supra* § 3.2.1.1.), en un reactor de lecho fijo catalítico, como un cambio de la velocidad de agitación, en los tanques agitados, modificarán la velocidad total de la reacción si esa dependencia la causa la difusión externa (pasos 1 y 7), o la mantendrán inalterada si la causa la difusión interna (pasos 2 y 6) dentro de un adsorbente poroso.

En una quimiadsorción que transcurre en un reactor de lecho fijo catalítico, tanto sean la difusión externa como la interna los pasos que limitan la resistencia a la transferencia de masa, a medida que esta aumenta, la zona de transferencia de masa (ZTM) se ensancha. En este sentido, se dijo que un aumento de la velocidad superficial hasta un valor límite aumenta la velocidad de la difusión externa, o sea, torna depreciable este paso frente a los otros tres y, por lo tanto, angosta la ZTM. Sin embargo, si la velocidad superficial excede ese valor, dispersa más el adsorbato a lo largo del reactor, es decir, amplía la zona de contacto con el adsorbente y ensancha, en consecuencia, la ZTM. Asimismo, un adsorbato muy diluido lentifica la reacción química, o sea, aumenta la resistencia de esta, así pues, ensancha la ZTM. Cuando los cuatro pasos son rápidos, la resistencia a la transferencia de masa es despreciable, por eso, la ZTM se reduce a un frente, una línea recta o un escalón, o dicho de otro modo, su ancho en la coordenada del tiempo tiende a cero: se dice que el sistema está bajo control termodinámico. Este caso es casi improbable que ocurra en la práctica. Por el contrario, cuando la velocidad de alguno de los cuatro pasos es significativa, la resistencia a la transferencia de masa es finita: se dice que el sistema está bajo con-

trol cinético. Este es el caso más frecuente y alcanza, por supuesto, a la quimiadsorción del As o el F en un reactor de lecho fijo catalítico de HAb.

4.1.4.2. Ley de velocidad

La ley de velocidad, también llamada ecuación diferencial de velocidad empírica, es, según el compendio de terminología química de la IUPAC (2014), “una expresión de la velocidad de una reacción particular en términos de las concentraciones de las especies químicas y de parámetros constantes, generalmente, los coeficientes de velocidad (k)¹⁶, independientes de las concentraciones, y los órdenes parciales de reacción, unos exponentes constantes independientes de la concentración y del tiempo”¹⁷. Para desarrollar la ley de velocidad de una reacción catalítica heterogénea y, por supuesto, también de una quimiadsorción, se necesita una expresión que relacione la velocidad y la cantidad de adsorción con la actividad de un soluto (o su concentración si este está diluido) en contacto con la superficie. Froment *et al.* (2011: 71) atribuyen a Hougen y Watson (1947) el desarrollo de esas expresiones tanto para las reacciones de quimiadsorción más complejas, como para la quimiadsorción sencilla que expresa la ecuación (D-1), cuya ley de velocidad se deduce observando el razonamiento de estos autores.

La ley de velocidad de la adsorción de un soluto A, en moles de A por unidad de tiempo y por unidad de masa de adsorbente (r_A), desde una disolución diluida de A en contacto con la superficie de un adsorbente se expresa como

$$r_A = -k_A C_A^S C_l \quad (4-28)$$

donde k_A es la constante de la velocidad de adsorción del adsorbato A, C_A^S es la concentración del adsorbato A disuelto en la interfase y C_l es la concentración de sitios activos vacantes. Como la quimiadsorción es un fenómeno reversible, el adsorbato A también se desorbe desde la superficie, a una velocidad de desorción por unidad de tiempo y unidad de masa cuya ley es la siguiente:

$$r_A = k'_A C_{A,B} \quad (4-29)$$

donde k'_A es la constante de la velocidad de desorción de A y $C_{A,B}$ es la concentración de A quimiadsorbido en B. La velocidad neta de la adsorción de A es, luego, la suma algebraica entre la velocidad de adsorción y la de desorción.

¹⁶ Los coeficientes de velocidad que se refieren (o se cree que refieren) a reacciones elementales se denominan constantes de velocidad.

¹⁷ Traducción personal del lema *Rate law (empirical differential rate equation)*.

$$r_A = -k_A C_A^s C_l + k'_A C_{A,B} \quad (4-30)$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la velocidad neta de la adsorción es cero ($r_A = 0$), por lo tanto, de la ecuación (4-30) se deduce que

$$\frac{C_{A,B}}{C_A^s C_l} = \frac{k_A}{k'_A} = K_{L,A,B} \quad (4-31)$$

donde $K_{L,A,B}$ es la constante de Langmuir, que caracteriza el equilibrio de la adsorción de A sobre B. Si se combinan¹⁸ las ecuaciones (4-30) y (4-31), se obtiene la expresión de la velocidad neta de adsorción de A cuando todos los sitios son igualmente accesibles ($r_A^{n,a}$).

$$r_A^{n,a} = k_A \left(C_A^s C_l - \frac{C_{A,B}}{K_{L,A,B}} \right) = k_A C_l (C_A^s - C_A^{s*}) \quad (4-32)$$

donde C_A^{s*} es la concentración del adsorbato A disuelto en la interfase en el equilibrio, o sea, en equilibrio con las moléculas de A quimiadsorbidas sobre la superficie.

Si más de un soluto de la disolución se adsorbe sobre un mismo tipo de sitios activos, para cada uno se plantean las ecuaciones de velocidad (4-30) y de equilibrio (4-31) y puede encontrarse la ley de velocidad de adsorción, similar a la ecuación (4-32) aunque más compleja, pues contempla el efecto de la competencia por los sitios activos. No resulta difícil imaginar, entonces, cuánto se complicaría el tratamiento matemático si, además, como ocurre frecuentemente, los adsorbatos fueran afines por sitios activos diferentes del adsorbente; o más aún, si la quimiadsorción fuera un tanto más compleja que la que expresa la ecuación (D-1). Por otra parte, si bien es cierto que existe consenso acerca de que la reacción química entre la HA y el As es una quimiadsorción de aniones sobre grupos reactivos superficiales de la HAb, no se conoce su mecanismo. Tampoco, los sitios activos de esta son igualmente accesibles, porque el adsorbente es granular y forma parte de un lecho fijo, donde la zona de transferencia de masa, a medida que avanza, deja detrás de ella sitios desactivados, es decir, sitios que, temporaria o definitivamente, perdieron su capacidad de adsorción. No obstante estas restricciones, el diseño de un reactor de lecho fijo catalítico, en contraposición con lo que exigiría la síntesis de un adsorbente, no requiere conocer la ley de velocidad que explique el mecanismo de la reacción química; basta conocer

¹⁸ En primer lugar, de la ecuación (4-31), se despeja k'_A y se obtiene $k'_A = \frac{k_A}{K_{L,A,B}}$, que se reemplaza en la ecuación (4-30), donde, a continuación, se extrae el factor común k_A , para obtener el segundo miembro de la ecuación (4-32). En segundo lugar, de la ecuación (4-31), se despeja $C_{A,B}$ y se obtiene $C_{A,B} = K_{L,A,B} C_A^s C_l$, una expresión que se reemplaza en el segundo miembro de la ecuación (4-32), donde se simplifica $K_{L,A,B}$, se extrae el factor común C_l , y se obtiene, finalmente, el tercer miembro de la ecuación (4-32).

una expresión que caracterice la velocidad de la quimiadsorción y pueda incorporarse fácilmente en las ecuaciones de diseño del reactor; en este caso, la ecuación (3-49).

4.1.4.3. Factor de retardo

Si bien no se trata de una ley de velocidad, sino de un número adimensional, el factor de retardo (R_{dA}) es un parámetro útil para caracterizar la velocidad de la quimiadsorción de una especie A. Se define del siguiente modo:

$$R_{dA} = \frac{\bar{u}}{u_A} \quad (4-33)$$

donde \bar{u} representa la velocidad media del agua, calculada a partir de un experimento con trazador artificial conservativo (\Rightarrow *supra* § 3.2.5.), y u_A es la velocidad media de la especie reactiva A. El factor de retardo ofrece un vínculo entre los experimentos que se realizan en los reactores discontinuos (*batch*) y los continuos, puesto que puede estimarse a partir de los primeros o calcularse a partir de los segundos, según señala la siguiente relación:

$$R_{dA} = \frac{\bar{u}}{u_A} = 1 + K_{dA}(\rho_B/\varepsilon) \quad (4-34)$$

donde ρ_B es la densidad aparente del adsorbente B, ε es la porosidad del lecho y K_{dA} es el coeficiente de distribución, el que efectivamente se calcula a partir de experimentos en reactores discontinuos, y se define del siguiente modo:

$$K_{dA} = \frac{V_d}{w_B} \left(\frac{\rho_{A_0} - \rho_{A_e}}{\rho_{A_e}} \right) \quad (4-35)$$

donde w_B es la masa de adsorbente, V_d es el volumen medido de una disolución diluida del adsorbato A, ρ_{A_0} y ρ_{A_e} son las concentraciones másicas inicial y en el equilibrio, respectivamente. El coeficiente de distribución es un estimador del equilibrio termodinámico entre el adsorbato y el adsorbente. La ecuación (4-35) asume implícitamente que el equilibrio es instantáneo y la isoterma de adsorción es lineal; por consiguiente, como muchos procesos de adsorción-desorción siguen cinéticas de reacción no lineales, no debe aplicarse con carácter general (Leibundgut *et al.*, 2009: 81).

Conca *et al.* (2002) explican cómo se calcula el factor de retardo a partir de un experimento realizado en un reactor continuo. En primer lugar, señalan que se construye una curva de ruptura normalizada, como la que muestra la figura 4-2, muy apropiada para comparar sistemas de tamaño distinto. Se trata de la representación de la concentración másica del adsorbato

normalizada (ρ_{A_n}), es decir, la relación entre las concentraciones máscas medida en el efluente en el tiempo t y la inicial (ρ_{A_t}/ρ_{A_0}), en función de una coordenada de tiempo adimensional ($T = ut/z$), equivalente a la cantidad de volúmenes de poro de agua tratada ($T = V_{pp} = V_{H_2O}/V\varepsilon$), que surge de dividir el volumen de agua tratada (V_{H_2O}), entre el volumen de poro del lecho ($V_p = V\varepsilon$), el cual equivale al volumen del lecho (V) multiplicado por la porosidad (ε) de este. Finalmente, los autores añaden que, para cuando la concentración máscas del adsorbato en el efluente es la mitad de su valor inicial, es decir, cuando $\rho_{A_t}/\rho_{A_0} = 0,5$, se calcula la cantidad de volúmenes de poro de agua tratada. Este valor corresponde al factor de retardo.

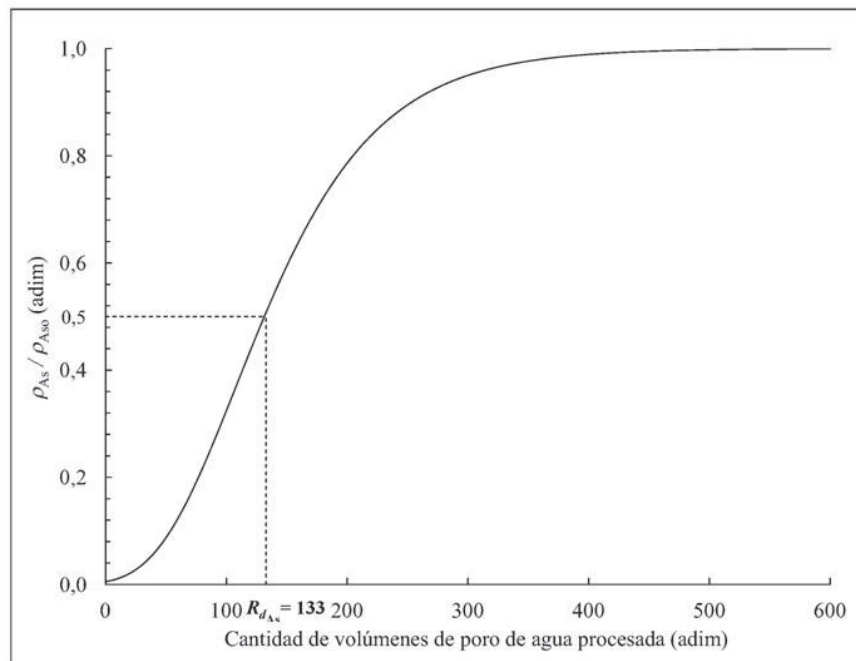


Figura 4-2. Factor de retardo. El ejemplo corresponde al factor de retardo del As ($R_{d_{As}}$) en un reactor de lecho fijo catalítico.

El factor de retardo (R_{dA}) reemplaza a la velocidad de cambio de la cantidad de A debida a la reacción química (R_A) en la ecuación de transporte unidimensional (1 D), según revelan van Genuchten, Simunek, Leij, Toride y Sejna (2012).

$$D_L \frac{\partial^2 \rho_{As}}{\partial z^2} - \mathbf{u} \frac{\partial \rho_{As}}{\partial z} = R_{d_{As}} \frac{\partial \rho_{As}}{\partial t} \tag{4-36}$$

La ecuación (4-36) corresponde a la reescritura de la ecuación (3-26), que describe el transporte de un soluto A (en este caso uno reactivo como el As) en un reactor tubular en función de la concentración máscas de A. Asimismo, en esa ecuación, los autores introducen el número de Peclet —ecuación (3-21)— y reemplazan las variables z , t y C_A por sus semejantes adimensionales de

distancia ($Z = z_i/z$, donde z_i es la distancia medida desde el inicio de la columna, por lo tanto, a la salida de esta, $Z = 1$), de tiempo (T) y de concentración másica, en este caso, la concentración másica normalizada (ρ_{Asn}), para obtener, en consecuencia, la ecuación de transporte 1 D escrita en forma adimensional.

$$R_{dAs} \frac{\partial \rho_{Asn}}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 \rho_{Asn}}{\partial Z^2} - \frac{\partial \rho_{Asn}}{\partial Z} \quad (4-37)$$

Sujeta a algunas condiciones de contorno, los autores atribuyen a Lapidus y Amundson (1952) la siguiente solución analítica para la ecuación (4-37):

$$\frac{\rho_{As_e}}{\rho_{As_0}} = 0,5 [1 + \exp(P_e)] \operatorname{erfc} \left[\frac{P_e^{1/2} (R_{dAs} - V_{pp})}{2(R_{dAs} V_{pp})^{1/2}} \right] \quad (4-38)^{19}$$

La limitación del factor de retardo incorporado de este modo a la ecuación (4-36) radica en que considera a la demora una consecuencia de la reacción de equilibrio reversible entre el soluto y la fase condensada, motivo por el cual, la ecuación (4-37) describe el transporte del As como si se tratara de un soluto conservativo. Si se aplicara esta perspectiva al reactor de lecho fijo catalítico de HAb, se supondría que si bien el As o el F reaccionan con la HAb, en algún instante, a un tiempo de residencia mayor que el del Br^- , toda la masa de As o de F que ingresa al reactor se recogería en el tomamuestras, lo cual no es cierto para estos solutos que se quimiadsorben. Dicho esto, el factor de retardo es un buen indicador cinético; sin embargo, es un parámetro insuficiente para modelizar las curvas de ruptura de un reactor de lecho fijo catalítico.

4.1.4.4. Desactivación de un catalizador

La desactivación de un catalizador depende de dos factores principales, el decaimiento y la ralentización provocada por la difusión a través de los poros. El decaimiento lo producen ciertas reacciones de adsorción, y se denomina, en este caso, envenenamiento. Según el material que se adsorba sobre los sitios activos del catalizador y los desactive sea un producto lateral de la reacción química principal (C), otro material —originado por la descomposición u otra reacción química del producto de la reacción química principal— (P) o una impureza de la alimentación (I), el envenenamiento se denomina, respectivamente, paralelo, en serie o lateral. También produce decaimiento, el sinterizado o envejecimiento, que es la reducción del área superficial como consecuencia de la exposición prolongada a las temperaturas altas. El sinterizado depende del tiempo que el catalizador está expuesto al ambiente agresivo y, a diferencia del envenenamiento,

¹⁹ $\operatorname{erfc}(x)$ es la función error complementaria, definida a partir de la función error como $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$.

no depende de las sustancias que acarrea el fluido; en consecuencia, se lo denomina también desactivación independiente. El envenenamiento es el fenómeno que más apreciablemente tiene lugar en los reactores de lecho fijo catalítico a medida que avanza la zona de transferencia de masa. En particular, en el reactor de HAb, sucede uno paralelo: la desactivación de la HAb resulta un producto lateral de la quimiadsorción del As o del F, las reacciones químicas principales.

En un gránulo de catalizador, la intensidad de la difusión a través de los poros puede modificar el envenenamiento. En las reacciones paralelas, el reactante puede distribuirse uniformemente, si los poros no ofrecen resistencia; o por el contrario, si esta es muy fuerte, puede concentrarse en la superficie exterior, y formar, en los casos extremos, una cáscara fina, que se engrosa con el tiempo y provoca que el frente de desactivación se mueva hacia dentro. En la desactivación en serie, cuando los poros ofrecen una resistencia fuerte, la concentración del producto es mayor dentro del gránulo que en el exterior. Por lo tanto, la desactivación procede desde adentro hacia afuera. En las reacciones laterales, no es la concentración de los reactantes ni la de los productos, sino la velocidad de la reacción entre la impureza de la alimentación y la superficie, el factor que determina dónde se origina la desactivación. Esta sucederá uniforme en toda la superficie del catalizador si la velocidad de la reacción es baja, y se concentrará en el exterior del gránulo en el caso contrario.

Levenspiel (1999: 475 y ss) describió las leyes de velocidad para el decaimiento, teniendo en cuenta, además, la difusión del adsorbato a través de los poros del adsorbente. En primer lugar, definió la actividad de un gránulo de catalizador en cualquier instante (α) como

$$\alpha = \frac{\text{velocidad a la cual el gránulo convierte al reactante A}}{\text{velocidad de reacción de A cuando el gránulo es nuevo}} = \frac{r_A}{r_{A_0}} \quad (4-39)$$

y propuso las formas, en términos del fluido que circunda el gránulo, de las velocidades de reacción de A y de desactivación del catalizador $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ como

$$r_A = -f_1(T \text{ en el fluido}) \cdot f_3(C \text{ en el fluido}) \cdot f_5 \left(\begin{array}{l} \alpha \text{ actual del gránulo} \\ \text{de catalizador} \end{array} \right) \quad (4-40)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -f_2(T \text{ en el fluido}) \cdot f_4(C \text{ en el fluido}) \cdot f_6 \left(\begin{array}{l} \text{estado actual del gránulo} \\ \text{de catalizador} \end{array} \right) \quad (4-41)$$

donde T es la temperatura; C , la concentración y f_1, f_2, f_3, f_4, f_5 y f_6 son funciones. En términos de una cinética de orden n , de una dependencia de la temperatura del tipo Arrhenius y de condiciones isotérmicas, las ecuaciones (4-40) y (4-41) se transforman, respectivamente, en

$$r_A = -k_A C_A^n a = -k_{A0} e^{-E/RT} C_A^n a \quad (4-42)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_{d_{B,i}} C_i^m a^d = -k_{d_{B,i0}} e^{-E_d/RT} C_i^m a^d \quad (4-43)$$

donde i es el componente del cual depende la desactivación: A, P o I, según esta sea paralela, en serie o lateral. Por su parte, n , m y d son los órdenes parciales respecto de A, de i y de la actividad; E y E_d son las energías de activación, que expresan la dependencia de la temperatura tanto de la reacción principal como de la desactivación, y $k_{d_{B,i}}$ es el coeficiente de velocidad de la desactivación del adsorbente B debida a i . La ecuación (4-43) representa el caso más general, cuando la desactivación depende de la concentración del componente que la produce; sin embargo, si es independiente de esta, la velocidad de desactivación del catalizador se escribe como

$$\frac{da}{dt} = -k_{d_{B,i}} a^d \quad (4-44)$$

En segundo lugar, trató el análisis cuantitativo de la difusión del reactante A a través de los poros del adsorbente. En este sentido, aseguró que la disminución progresiva, a lo largo de un poro de adsorbente, de la concentración de un adsorbato, transportado por un fluido, depende de un número adimensional (M_{TA}), el módulo de Thiele (1939), que se define como

$$M_{TA} = L \sqrt{k_A''' / D_L} \quad (4-45)$$

donde L es el tamaño característico de un gránulo de adsorbente poroso ($L = r_p/3$, para gránulos esféricos de diámetro d_p y radio $r_p = d_p/2$); D_L es el coeficiente de dispersión longitudinal, definido por la ecuación (3-20); y k_A''' es el coeficiente de velocidad de la quimiadsorción de A basado en el volumen de los gránulos del adsorbente ($k_A''' = k_A \rho_{bB}$, donde ρ_{bB} es la densidad aparente del adsorbente B). Si el módulo de Thiele es menor de 0,4, la relación entre las leyes de velocidad de la adsorción de A media real (la velocidad con difusión) y cuando no está lentificada por la difusión a través de los poros (la velocidad sin difusión) es aproximadamente igual a uno. Este resultado indica que la concentración del reactante A no disminuye apreciablemente dentro de los poros del adsorbente (Levenspiel, 1999: 385). En consecuencia, la resistencia que ofrece la difusión del adsorbato a través de los poros del adsorbente (etapa 2 en la figura 4-1) es despreciable frente a las demás resistencias que presenta esta figura. Esta conclusión puede establecerse, además, mediante el análisis de la ecuación (4-45): un valor pequeño del módulo de Thiele es causa del poro pequeño (L pequeño), de la reacción química lenta (k_A''' pequeña), o de la difusión rápida (D_L grande), tres factores que tienden a disminuir la resistencia de la difusión.

Cuando se trata de encontrar la ley de velocidad que se incorpore fácilmente en las ecuaciones de diseño del reactor, Levenspiel (1999: 478) prescribe comenzar con la forma cinética más simple y observar si ajusta a los datos experimentales; y si no lo hace, intentar con otra forma cinética más compleja y así sucesivamente. En este sentido, la expresión más simple es la que se deriva a partir de un reactor de lecho fijo catalítico, a través del cual el fluido fluye como un pistón, para la reacción de interés de primer orden ($n = 1$) y la de la desactivación del catalizador, también de primer orden ($d = 1$) e independiente de la concentración del componente que lo desactiva. Por lo tanto, se reescriben las ecuaciones (4-42) y (4-44) para la quimiadsorción del As sobre la HAb

$$r_{\text{As}} = -k_{\text{As}} C_{\text{As}} \mathbf{a} \quad (4-46)$$

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = -k_{d_{\text{HAb,As}}} \mathbf{a} \quad (4-47)$$

Esta última ecuación se integra entre \mathbf{a}_0 , la actividad en el tiempo inicial ($t_0 = 0$), y \mathbf{a}_t , la actividad en el tiempo t

$$\int_{\mathbf{a}_0}^{\mathbf{a}_t} \frac{d\mathbf{a}}{\mathbf{a}} = -k_{d_{\text{HAb,As}}} \int_{t_0}^t dt \quad (4-48)$$

cuya integración da como resultado

$$\ln \frac{\mathbf{a}_t}{\mathbf{a}_0} = -k_{d_{\text{HAb,As}}} t \quad (4-49)$$

Por observación de la ecuación (4-39), se verifica que $\mathbf{a}_0 = 1$; además, se reordena la ecuación (4-49), y resulta una expresión para calcular la actividad del catalizador en función del tiempo

$$\mathbf{a}_t = e^{-k_{d_{\text{HAb,As}}} t} \quad (4-50)$$

En definitiva, la ecuación (4-46), con la actividad del catalizador en función del tiempo definida por la ecuación (4-50), es la ley de velocidad de la quimiadsorción del As sobre la HAb que se incorpora en la ecuación de diseño del reactor de lecho fijo catalítico de HAb —ecuación (3-49)—.

En efecto, para combinar las ecuaciones (4-46), (4-50) y (3-49), antes de nada, se supone que la velocidad superficial es una velocidad media de diseño, constante; por lo tanto, se extrae fuera del diferencial en la ecuación (3-49), la que, a su vez, se reordena y reescribe como

$$-\frac{dC_{As}}{r_{As}} = \frac{\rho_{bHAb} dz}{u_s} \quad (4-51)$$

A continuación, se sustituye la velocidad superficial por la expresión de la ecuación (3-46):

$$-\frac{dC_{As}}{r_{As}} = \frac{\rho_{bHAb} A_c dz}{F_0} \quad (4-52)$$

Y se escribe la velocidad volumétrica de flujo inicial en función de la velocidad volumétrica de flujo molar inicial de As, según $F_0 = F_{As0}/C_{As0}$, para dar:

$$-\frac{dC_{As}}{r_{As}} = \frac{\rho_{bHAb} C_{As0} A_c dz}{F_{As0}} \quad (4-53)$$

Enseguida, se sustituye la velocidad de desaparición de As por la expresión de la ecuación (4-46), se aplican integrales y se obtiene

$$\int \frac{dC_{As}}{k_{As} C_{As} \mathbf{a}} = \int \frac{\rho_{bHAb} C_{As0} A_c dz}{F_{As0}} \quad (4-54)$$

Posteriormente, se extraen las constantes fuera de las integrales; simultáneamente, se reemplaza \mathbf{a} por la expresión de la ecuación (4-50) y se definen los límites de integración: entre C_{As_t} y C_{As0} , las concentraciones de As en el tiempo t y en el tiempo inicial (t_0); y entre z y 0 , las profundidades del lecho en el tiempo t y en el tiempo inicial.

$$\frac{1}{k_{As} e^{-k_{dHAb,As} t}} \int_{C_{As0}}^{C_{As_t}} \frac{dC_{As}}{C_{As}} = \frac{\rho_{bHAb} C_{As0} A_c}{F_{As0}} \int_0^z dz \quad (4-55)$$

Luego, se resuelven ambas integrales y se obtiene

$$\frac{1}{k_{As} e^{-k_{dHAb,As} t}} \ln \frac{C_{As0}}{C_{As_t}} = \frac{\rho_{bHAb} C_{As0} A_c z}{F_{As0}} \quad (4-56)$$

En este punto, se sustituye la densidad aparente de la HAb por su definición ($\rho_{bHAb} = w_{HAb}/V$) y se tiene en cuenta que el producto de la sección transversal del reactor tubular (A_c) por la longitud del lecho (z) equivale al volumen del reactor ($V = A_c z$).

$$\frac{1}{k_{As} e^{-k_{dHAb,As} t}} \ln \frac{C_{As0}}{C_{As_t}} = \frac{w_{HAb} C_{As0}}{F_{As0}} \quad (4-57)$$

El segundo miembro de la ecuación (4-57) no es otra cosa que el “tiempo másico” (τ') que define la ecuación (3-54)

$$\tau' = \frac{1}{k_{As} e^{-k_{d_{HAb,As}} t}} \ln \frac{C_{As0}}{C_{As t}} \quad (4-58)$$

En última instancia, se pasa $k_{As} e^{-k_{d_{HAb,As}} t}$ al primer miembro, se aplican logaritmos naturales a ambos miembros, se reemplazan las concentraciones de As por las concentraciones másicas, se reordena y, finalmente, se obtiene

$$\ln \ln \frac{\rho_{As0}}{\rho_{As t}} = -k_{d_{HAb,As}} t + \ln(k_{As} \tau') \quad (4-59)$$

La ecuación (4-59) sirve para examinar las expresiones cinéticas de las ecuaciones (4-46) y (4-47). Se trata de la ecuación de una recta con variable dependiente $\ln \ln \frac{\rho_{As0}}{\rho_{As t}}$, variable independiente t , pendiente $-k_{d_{HAb,As}}$ y ordenada al origen $\ln(k_{As} \tau')$. Razonando de un modo análogo puede obtenerse la ecuación que describe la cinética de la quimiadsorción del F sobre la HAb

$$\ln \ln \frac{\rho_{F0}}{\rho_{F t}} = -k_{d_{HAb,F}} t + \ln(k_F \tau') \quad (4-60)$$

donde $\rho_{F t}$ y ρ_{F0} son las concentraciones másicas de F en el tiempo t y en el tiempo inicial; $k_{d_{HAb,F}}$ es el coeficiente de velocidad de la desactivación de la HAb debido a la acción del F y k_F es el coeficiente de velocidad de la quimiadsorción del F sobre la HAb. Cabe destacar que las ecuaciones (4-59) y (4-60) sin modificar²⁰ son válidas solo si la resistencia que ofrece la difusión del As y el F a través de los poros de la HAb es poco significativa ($M_{T_{As}}$ y $M_{T_F} < 0,4$), un requisito que el reactor de lecho fijo catalítico de HAb cumple de manera cabal (\Rightarrow *infra* § 4.3.1.1.).

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Esta sección describe los experimentos dinámicos de adsorción de As y de F, en especial, su fundamentación, el modo de inyección de ambos trazadores reactivos, el muestreo de agua y las dos técnicas de medición de las concentraciones másicas de As y de F, las espectrometrías con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y la potenciometría con electrodo selectivo de F, respectivamente. Asimismo, esta sección fundamenta, a la luz de los resultados de esos experimentos, el aumento a escala del reactor de lecho fijo catalítico de HAb ajustando el cálculo de dos parámetros de diseño de la columna, su diámetro interno (d_c) y la longitud del lecho (z).

²⁰ Si la resistencia que ofrece la difusión del As y el F a través de los poros de la HAb es significativa ($M_{T_{As}}$ y $M_{T_F} > 0,4$), las ecuaciones (4-59) y (4-60) toman, respectivamente, las siguientes formas: $\ln \ln \frac{\rho_{As0}}{\rho_{As t}} = -\frac{k_{d_{HAb,As}}}{2} t + \ln \left(\frac{k_{As} \tau'}{M_{T_{As}}} \right)$ y $\ln \ln \frac{\rho_{F0}}{\rho_{F t}} = -\frac{k_{d_{HAb,F}}}{2} t + \ln \left(\frac{k_F \tau'}{M_{T_F}} \right)$ (Levenspiel, 1999: 485).

4.2.1. Experimentos de adsorción dinámicos

4.2.1.1. Fundamentación

Los experimentos con los trazadores reactivos, As o F, tanto artificiales como naturales, se realizaron para conocer los valores de cuatro parámetros: los coeficientes de velocidad de la desactivación de la HAb ($k_{d_{HAb,As}}$ y $k_{d_{HAb,F}}$) y de la quimiadsorción de As o de F (k_{As} y k_F). A partir de los cuales, se calcularon las siguientes magnitudes: los volúmenes de agua tratada con una concentración másica de As o de F menor que la inicial o menor que los valores de referencia en el agua potable que rigen en la República Argentina —para el As, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ en las regiones cuyos suelos tienen alto contenido de As y $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en las demás regiones; para el F, $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ en las zonas donde las temperaturas anuales media y máxima son $14,7 \text{ }^\circ\text{C}$ y $17,6 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente—. La evolución de la capacidad del reactor de lecho fijo catalítico de HAb para remover As se evaluó a partir de comparar esos volúmenes de agua tratada entre dos unidades del modelo I (R3 y R4) alimentadas con agua natural del sitio Médanos; entre el R4 y una unidad del modelo II (R5) alimentada con la misma agua y entre el R5 y otra unidad del modelo II (R6), alimentada con agua natural del sitio Los Pereyra. El resultado del análisis cinético, que verifica las expresiones de las ecuaciones (4-46) y (4-47) y sus equivalentes para la quimiadsorción del F sobre la HAb, son las ecuaciones (4-59) y (4-60), representaciones del doble logaritmo natural de la inversa de la concentración másica relativa de As o de F en función del tiempo de funcionamiento, de pendiente (m) $-k_{d_{HAb,As}}$ o $-k_{d_{HAb,F}}$ y ordenada al origen (b) $\ln(k_{As}\tau')$ o $\ln(k_F\tau')$.

Los valores de los parámetros y de los volúmenes límite de agua tratada enunciados en el párrafo anterior se obtuvieron a partir del modelado matemático de los datos experimentales. En el caso de los parámetros, esos datos experimentales correspondieron solo a los valores de la concentración másica relativa de As o de F comprendidos entre 0,2 y 0,8, las cotas que delimitan la ZTM, región de la curva de ruptura asintótica a las zonas de equilibrio aguas arriba y aguas abajo de esta, en las que la concentración másica relativa de As o de F tiende a cero y a uno, respectivamente. Los coeficientes de velocidad de la desactivación de la HAb ($k_{d_{HAb,As}}$) se estimaron con la expresión

$$k_{d_{HAb,As \text{ o } F}} = -m \quad (4-61)$$

y los de de la quimiadsorción neta de As (k_{As}) o de F con la expresión

$$k_{As \text{ o } F} = \frac{e^b}{\tau'} \quad (4-62)$$

En el caso de los volúmenes límite de agua tratada, con los valores de los parámetros, se ajustaron las soluciones teóricas de las expresiones matemáticas de las curvas de ruptura del As y del F a todos los valores experimentales de la concentración másica de As (o de la concentración másica relativa) o de F. Estas expresiones matemáticas son simplemente las formas no linealizadas de las ecuaciones (4-59) y (4-60): para la quimiadsorción del As sobre la HAb,

$$\frac{\rho_{As_t}}{\rho_{As_0}} = \frac{1}{\exp \left[k_{As} \tau' / \exp(k_{d_{HAb,As}} t) \right]} \quad (4-63)$$

y

$$\rho_{As_t} = \frac{\rho_{As_0}}{\exp \left[k_{As} \tau' / \exp(k_{d_{HAb,As}} t) \right]} \quad (4-64)$$

y para la quimiadsorción del F sobre la HAb,

$$\rho_{F_t} = \frac{\rho_{F_0}}{\exp \left[k_F \tau' / \exp(k_{d_{HAb,F}} t) \right]} \quad (4-65)$$

Ahora que se conocen las expresiones matemáticas de las curvas de ruptura, resulta apropiado extenderse un poco más en el análisis de la información que estas proporcionan. Una curva de ruptura se construye a partir de datos experimentales, en este caso, las concentraciones másicas de As o de F en función del tiempo de funcionamiento, recolectados en el agua tratada, por lo general, a la salida de la columna, o sino en tomamuestras ubicados a lo largo de esta. No obstante, la curva de ruptura ofrece utilidad no porque revele un proceso que acontece fuera del lecho sino dentro de él: el desplazamiento a lo largo de este de la ZTM, nada menos que la porción donde se desarrolla la quimiadsorción. Una quimiadsorción es, en general, exotérmica²¹. Sin embargo, en los sistemas con adsorbatos diluidos, como los que trata este trabajo, la quimiadsorción se considera isotérmica, puesto que libera una cantidad de calor muy pequeña, insuficiente para modificar la temperatura de los alrededores y, por ende, insuficiente para trazar el movimiento de la ZTM con termómetros instalados en el lecho. En definitiva, de modo indirecto, merced a la curva de ruptura, se infieren propiedades de la ZTM inestimables para el diseño de un reactor de lecho fijo catalítico, muy difíciles de medir de modo más directo.

La figura 4-3 muestra dos gráficos: la curva de ruptura de un adsorbato medida a la salida de un reactor de lecho fijo catalítico, en la parte A, y la capacidad de adsorción de A del adsorbente

²¹ Como en todo proceso espontáneo, la variación de la energía libre de Gibbs es negativa ($\Delta G < 0$); asimismo, como la libertad de traslación del adsorbato, una vez adsorbido, se reduce, la variación de la entropía es negativa ($\Delta S < 0$). En consecuencia, solo una variación de entalpía negativa ($\Delta H < 0$) —proceso exotérmico— asegura que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, la relación que vincula el primero y el segundo principio de la termodinámica, sea negativa.

B ($q_{A,B}$) en función de la distancia a lo largo de un lecho de longitud z , medida desde el inicio de este ($z = z_0 = 0$), en la parte B. La ruptura empieza en el tiempo t_{bk} , cuando la concentración másica del adsorbato A al final del lecho aumenta por encima del valor de ruptura, un valor arbitrario ρ_{Abk} , que es, en general, el valor de referencia del adsorbato en el fluido. Asimismo, mientras la ruptura continúa, la concentración másica de A en el agua tratada aumenta gradualmente hasta alcanzar el valor de la alimentación ρ_{A0} en el tiempo t_e (punto E). Cuando se alcanza este punto, cesa la adsorción en el lecho y la masa de adsorbato en el adsorbente estará vinculada con la concentración másica del adsorbato en la alimentación exclusivamente mediante el equilibrio termodinámico. En términos geométricos, la parte B resulta de girar la parte A 180° alrededor del eje *DSC*. En términos prácticos, la parte B podría construirse a continuación de la curva de ruptura, una vez disecado el lecho en tramos representativos de la distancia desde z_0 , con los valores de $q_{A,B}$ medidos en cada tramo. La equivalencia entre la curva de ruptura y la capacidad de adsorción del adsorbente en función de la distancia a lo largo de un lecho de longitud z es válida solo si la ZTM es estable, una condición que esta alcanza cuando su tamaño es delimitado y la isoterma de adsorción es favorable²².

Keller II, Anderson y Yon (1987: 673) proponen dos maneras de subdividir la longitud de un lecho de adsorción para su análisis: en tres secciones en torno al inicio y al final del frente de transferencia de masa (FTM) *ESB* o en dos secciones respecto del frente estequiométrico (FE) *DSC*. En el primer caso, se distingue la ZTM, entre z_e (t_{bk}) y z_{bk} (t_e), donde la $q_{A,B}$ en función de la distancia a lo largo del lecho y la concentración másica de A (ρ_A) en función del tiempo de funcionamiento describen una curva con forma de S (*ESB*, el FTM) mientras transita entre dos secciones en las que rige el equilibrio termodinámico: la sección de equilibrio propiamente dicha (SE I), aguas arriba de la ZTM, entre z_0 (t_0) y z_e (t_{bk}), y el lecho sin utilizar (SE II), aguas abajo de la ZTM, entre z_{bk} (t_e) y z (t), el final del lecho. En cada una, el valor de $q_{A,B}$ es, respectivamente, el que resulta del equilibrio con la concentración másica de A en la alimentación ($q_{A,B_{e\rho_{A0}}}$) y el mismo que tiene el adsorbente nuevo, es decir, su valor de fondo o capacidad de adsorción residual (q_{A,B_b}). La capacidad de adsorción de A del adsorbente B en el equilibrio con una disolución de concentración másica ρ_A ($q_{A,B_{e\rho_A}}$) se calcula con la ecuación (4-21). En función de la concentración másica de AS, con $\theta_{As,HAb} = q_{As,HAb_{e\rho_{As}}} / q_{As,HAb_{emax}}$,

²² Para un adsorbato único removido isotérmicamente de un componente no adsorbible, una isoterma favorable es aquella en la que la capacidad de adsorción del adsorbente en función de la concentración de adsorbato en la disolución describe una línea cóncava hacia el eje de la abscisas (una isoterma desfavorable, por el contrario, es cóncava hacia el eje de las ordenadas) para todo el dominio de la función, en los reactores discontinuos, y para todo valor de las abscisas situado aguas abajo del punto *s*, en los reactores de lecho fijo catalítico. Cabe señalar que si el adsorbato no se removiera isotérmicamente, los efectos de la temperatura podrían tornar desfavorable una isoterma de adsorción favorable.

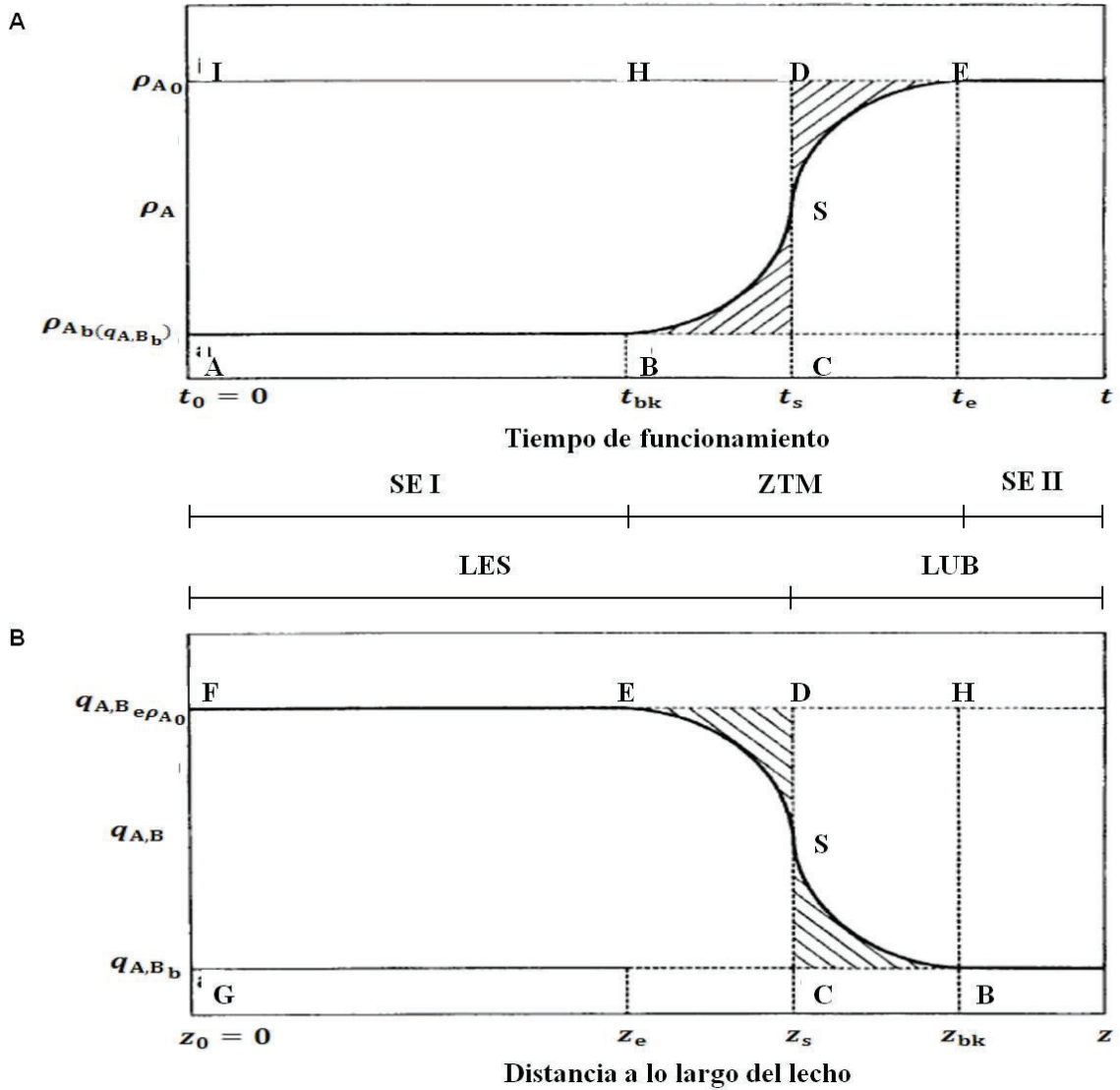


Figura 4-3. (A) Curva de ruptura de un adsorbato A medida a la salida de un reactor de lecho fijo catalítico. (B) Capacidad de adsorción de A del adsorbente B ($q_{A,B}$) en función de la distancia a lo largo de un lecho de longitud z , medida desde el inicio de este ($z = z_0 = 0$). La concentración másica de A en la fase fluida (ρ_A) toma el valor de fondo, o línea de base, $\rho_{A_b(q_{A,B_b})}$, hasta el tiempo de ruptura (t_{bk}) y el valor en la alimentación (ρ_{A_0}) a partir del tiempo de equilibrio (t_e). Las líneas ESB y DSC son los frentes de transferencia de masa (FTM) y estequiométrico (FE), respectivamente. La ZTM se distingue entre z_e (t_{bk}) y t_e (z_{bk}). Rige el equilibrio termodinámico en la sección de equilibrio propiamente dicha (SE I), aguas arriba de la ZTM, entre z_0 (t_0) y z_e (t_{bk}), y el lecho sin utilizar (SE II), aguas abajo de la ZTM, entre z_{bk} (t_e) y z (t), el final del lecho. La $q_{A,B}$ toma el valor en el equilibrio con ρ_{A_0} ($q_{A,B_e\rho_{A_0}}$) hasta el final de la SE I (z_e) y el valor de fondo (q_{A,B_b}) desde el inicio de la SE II (z_{bk}) hasta el final del lecho (z). La longitud del lecho de adsorción se subdivide respecto del FE, en las longitudes de la sección de equilibrio equivalente (LES) y del lecho sin utilizar equivalente (LUB). Tanto las áreas equivalentes IEBAI e IDCAI, en la parte A, como FEBGF y FDCGF, en la parte B, representan la $q_{A,B}$ utilizada. El área EHBE representa la $q_{A,B}$ sin utilizar. Adaptado de R. W. Rousseau (ed.), *Handbook of Separation Process Technology*, 1.^a ed. Copyright 1987. John Wiley & Sons, Inc., citado por Thomas y Crittenden (1998: 104).

toma valores de $9 \mu\text{g g}^{-1}$ ($q_{\text{As,HAb}_{e\rho_{\text{As}_0}}}$) y de $0 \mu\text{g g}^{-1}$ ($q_{\text{As,HAb}_{e\rho_{\text{As}_b}}}$) para la quimiadsorción del As sobre la HAb caracterizada por la constante de Langmuir $K_{L_{\text{As,HAb}}} = 0,0715 \text{ L mg}^{-1}$ y la capacidad de adsorción en el equilibrio máxima $q_{\text{As,HAb}_{\text{emax}}} = 1,60 \text{ mg g}^{-1}$, según se discutió en 4.1.3.4., dadas las concentraciones másicas de As hipotéticas $\rho_{\text{As}_0} = 75 \mu\text{g L}^{-1}$, en la alimentación, y $\rho_{\text{As}_b} = 0 \mu\text{g L}^{-1}$, el valor de fondo.

La segunda manera subdivide la longitud del lecho de adsorción respecto del frente estequiométrico (FE) *DSC*. El FTM tiende al FE cuando la velocidad de transferencia de masa es máxima. El FE recibe este nombre porque su posición en cualquier tiempo se determina estrictamente mediante un balance de masa. Ambos frentes se relacionan, en la parte B de la figura 4-3, mediante las áreas FEBGF y FDCGF, limitadas a la derecha por el FTM y el FE, respectivamente. Tales áreas son equivalentes y representan la $q_{\text{A,B}}$ utilizada. Dado que en las dos partes de la figura 4-3 el tamaño de la ZTM es el mismo, las áreas IEBCAI e IDCAI en la curva de ruptura (parte A) son lo que las áreas FEBGF y FDCGF, al gráfico de la $q_{\text{A,B}}$ en función de la longitud del lecho (parte B); es decir, al igual que estas, representan la $q_{\text{A,B}}$ utilizada. En las dos partes de la figura, el área EHBE, por el contrario, representa la $q_{\text{A,B}}$ sin utilizar. Las dos secciones de la longitud del lecho (z) subdivididas respecto del FE *DSC* son la longitud de la sección de equilibrio equivalente (*LES*, por sus siglas en inglés: *Length of Equilibrium Section*), aguas arriba del FE, entre $z_0(t_0)$ y $z_s(t_s)$; y la longitud del lecho sin utilizar equivalente (*LUB*, por sus siglas en inglés: *Length of Unused Bed*), aguas abajo del FE, entre $z_s(t_s)$ y $z(t)$.

El promedio de la capacidad de adsorción de As de la HAb ($q_{\text{As,HAb}_c}$) puede calcularse en condiciones dinámicas mediante un método integral, también a partir de la curva de ruptura. A esta se le incorpora un eje horizontal secundario, el del volumen de agua tratada, que se vincula con el tiempo de funcionamiento, el eje horizontal principal, mediante la velocidad volumétrica de flujo. Para una concentración másica relativa de As igual a uno ($\rho_{\text{As}_t}/\rho_{\text{As}_0} = 1$), exactamente en el punto de saturación del adsorbente (bk sat), cuando el lecho perdió la capacidad de remover adsorbato, la capacidad de adsorción de As de la HAb es la del equilibrio con la concentración másica de As en la alimentación ($q_{\text{As,HAb}_{e\rho_{\text{As}_0}}$). Este valor se calculó a partir de la curva de ruptura del reactor R1, resultado de un experimento donde el lecho de HAb se saturó dentro de un período práctico de tiempo, con una disolución sintética de As, bastante más concentrada que el agua de consumo humano enriquecida naturalmente con As, de una concentración másica que, en principio, habría bastado para alcanzar la adsorción máxima de As de la HAb en el equilibrio ($q_{\text{As,HAb}_{\text{emax}}}$). En la figura 4-4 se distinguen dos áreas relevantes, una

encima de la curva de ruptura aunque debajo de la concentración másica de As inicial y la otra, debajo de la curva de ruptura; simbolizan las masas de As adsorbida sobre el lecho de HAb (m_{AsAd}) y transportada por el agua tratada a la salida del reactor (m_{AsS}), respectivamente.

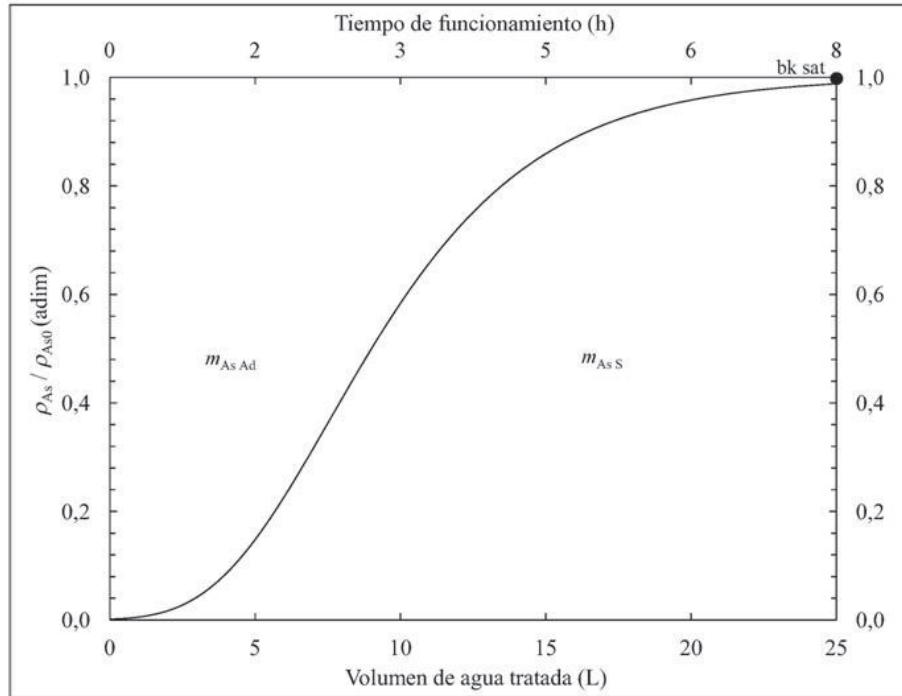


Figura 4-4. Curva de ruptura de un reactor de lecho fijo catalítico. En este caso corresponde a la concentración másica relativa de As (ρ_{As}/ρ_{As0}) a la salida del reactor en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento modelada (línea continua) según la ecuación (4-63). El área encima de la curva de ruptura pero debajo de la concentración másica relativa de As en el punto de saturación (bk sat) simboliza la masa de As adsorbida sobre el lecho de HAb (m_{AsAd}) y el área debajo de la curva hace lo propio con la masa de As que salió del reactor (m_{AsS}), transportada por el agua tratada.

El área debajo de la curva de ruptura es el resultado de la integral de la ecuación (4-63), un cálculo que se aproxima por la siguiente suma:

$$m_{As_s} = \sum_i^N \rho_{As_{t_i}} \Delta V_{H_2O_i} \tag{4-66}$$

donde $\rho_{As_{t_i}}$ es la concentración másica de As medida a la salida del reactor en el tiempo t_i , el límite superior del intervalo, que se asume como la concentración másica de As media en todo el intervalo; en tanto que $\Delta V_{H_2O_i} = V_{H_2O_{t_i}} - V_{H_2O_{t_{i-1}}}$ es el volumen de agua tratada entre dos muestras recogidas en los extremos del intervalo, los tiempos t_i y t_{i-1} , y N es la cantidad de muestras. La masa de As que ingresó al reactor (m_{AsAf}) se calculó como el producto entre la concentración másica de As inicial (ρ_{As0}) y el volumen total de agua tratada (V_{H_2O}):

$$m_{AsAf} = \rho_{As_0} V_{H_2O} \quad (4-67)$$

El balance de masa del As planteado entre la entrada y la salida del reactor lo expresa la siguiente ecuación:

$$m_{AsAf} = m_{As_s} + m_{AsAd} \quad (4-68)$$

La masa de As adsorbida sobre el lecho de HAb, en consecuencia, se calculó del siguiente modo:

$$m_{AsAd} = m_{AsAf} - m_{As_s} \quad (4-69)$$

El valor promedio de la capacidad de adsorción de As de la HAb se calculó, finalmente, como el cociente entre la masa de As adsorbida sobre el lecho de HAb y la masa inicial de esta (w_{HAb}) en el R1 (puede consultarse en la tabla 3-2), pues se consideró despreciable la pérdida potencial de adsorbente durante el experimento. Se reemplazan las ecuaciones (4-66) y (4-67) en la ecuación (4-69) y se plantea el cociente para obtener la expresión final

$$q_{As,HAb_c} = \frac{m_{AsAd}}{w_{HAb}} = \frac{\rho_{As_0} V_{H_2O} - \sum_i^N \rho_{As_{t_i}} \Delta V_{H_2O_i}}{w_{HAb}} \quad (4-70)$$

4.2.1.2. Composición química y muestreo de las aguas enriquecidas con arsénico o flúor

Para los experimentos que se llevaron a cabo en los prototipos R1 y R2, se diseñó una disolución de agua enriquecida artificialmente con As, o agua arsenical sintética, de concentración másica nominal de 100 mg L^{-1} . Este valor práctico garantiza recubrir de As la HAb casi en su totalidad; más exactamente en un 90%, tal el valor de la fracción de recubrimiento de As de la HAb ($\theta_{As,HAb}$) calculado con la ecuación (4-21) y $K_{L_{As,HAb}} = 0,0715 \text{ L mg}^{-1}$. En concreto, el R1 y el R2 se alimentaron con agua arsenical sintética de una concentración másica de As de 90 mg L^{-1} y de 93 mg L^{-1} , respectivamente, preparada disolviendo 5,47 g o 5,65 g de óxido de As(V) (As_2O_5) en 40 L de disolución. Para ajustar la fuerza iónica a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ y el pH a 7,0, se disolvieron, además, 34,90 g de KBr y 3,24 g de NaOH en la primera disolución y 34,92 g de KBr y 3,26 g de NaOH en la segunda. Estas disoluciones se prepararon por gravimetría, con una balanza Mettler Toledo PT1200, el material de vidrio y el H_2O descritos en § 2.2.2.1, el KBr descrito en § 3.2.5.2. y As_2O_5 Sigma y NaOH Merck, dos reactivos que cumplen las normas ACS, ISO y Reag. Ph. Eur.

La tabla 4-2 reseña el análisis físico químico de esa agua arsenical sintética, que se utilizó en los reactores R1 y R2; así como el de las aguas subterráneas extraídas de sendos pozos someros

en los sitios Médanos y Los Pereyra, que se utilizaron, la primera, en los experimentos que se realizaron en los reactores R3, R4 y R5 y, la segunda, en el que se realizó en el reactor R6.

Tabla 4-2. Análisis físico químico del agua arsenical sintética y de las aguas subterráneas extraídas de sendos pozos someros en los sitios Médanos y Los Pereyra.

| Analitos | Tipo de agua Arsenical | | | |
|-------------------------------|------------------------|-------|--------------------------|---------------------|
| | Sintética | | Natural | |
| | R1 | R2 | Médanos (R3, R4 y R5) | Los Pereyra (R6) |
| Cationes | | | | |
| K ⁺ | 286,7 | 286,8 | N. A. | 15,7 (0,4) |
| Na ⁺ | N. A. | N. A. | 255,3 (11,1) | 291 (12,7) |
| Ca ²⁺ | N. A. | N. A. | 94,5 (4,7) | 118 (5,9) |
| Mg ²⁺ | N. A. | N. A. | 47,2 (3,9) | 29,2 (2,4) |
| Aniones | | | | |
| Br ⁻ | 585,8 | 586,2 | N. A. | N. A. |
| Cl ⁻ | N. A. | N. A. | 159,6 (4,5) | 123 (3,5) |
| HCO ₃ ⁻ | N. A. | N. A. | 427,1 (7,0) | 571 (9,4) |
| SO ₄ ²⁻ | N. A. | N. A. | 192,1 (4,0) | 408 (8,5) |
| Trazas | | | | |
| As | 90 | 93 | 0,11 | 0,16 |
| F ⁻ | N. A. | N. A. | 4,17 | N. A. |
| Otros | | | | |
| pH | 7,0 | 7,1 | 7,8 | 7,7 |
| SDT | 1090 | 1096 | 980 | 1650 |

Todas las concentraciones máxicas están expresadas en mg L⁻¹. Entre paréntesis, se consignan las concentraciones expresadas en meq L⁻¹, adecuadas para construir el diagrama de Stiff. N. A.: No analizado. N. D.: No detectado. La composición química del agua del sitio Médanos fue determinada por la delegación Hilario Ascasubi del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), sobre una muestra extraída del pozo somero cuya agua alimentó los reactores R3, R4 y R5; la del agua del sitio Los Pereyra, en cambio, representa al agua de un pozo somero de la cuenca hidrogeológica de Burruyacú, donde se asienta el sitio Los Pereyra, según informaron Nicolli *et al.* (2009).

Desde el punto de vista de la composición química, el diagrama de Stiff (1951)²³ de la figura 4-5 revela, por un lado, que estas aguas naturales son bicarbonatadas sódicas y, por el otro, que el agua del sitio Los Pereyra posee un grado de mineralización mayor que la del sitio Médanos.

²³ El diagrama de Stiff es una herramienta para interpretar datos hidroquímicos. Está compuesto de cuatro ejes horizontales, que unen cationes en sus extremos izquierdos con aniones en sus extremos derechos (de este modo, el primer eje vincula el Na⁺ (+K⁺) con el Cl⁻; el segundo, el Ca²⁺ con el HCO₃⁻; el tercero, el Mg²⁺ con el SO₄²⁻ y el cuarto, el Fe²⁺ con el CO₃²⁻). En cada eje, se establecen el cero en el centro y una escala graduada en mEq L⁻¹ a cada lado de este. Sobre la escala se marcan los puntos y sobre estos se traza un polígono, cuya forma y cuyo ancho revelan el tipo de agua y su grado de mineralización, respectivamente. Así es que los puntos extremos derecho e izquierdo del polígono indican el anión y el catión mayoritario, mientras que un polígono de superficie mayor que otro indica un mayor grado de mineralización en el primer caso que en el segundo.

Estas aguas enriquecidas con As se distribuyeron a los reactores experimentales según se explicó en § 3.3.1.1.

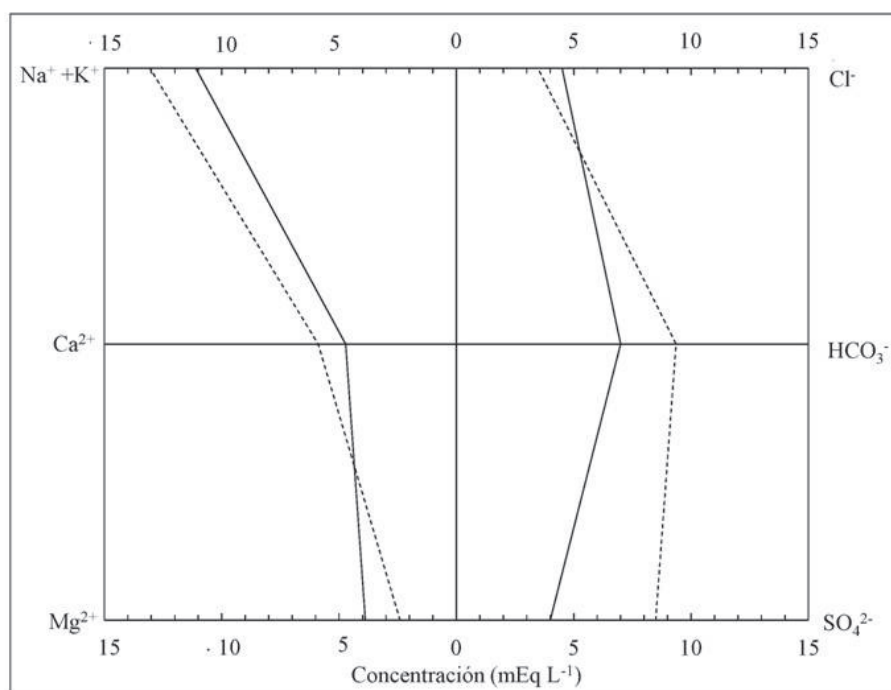


Figura 4-5. Diagrama de Stiff de las aguas subterráneas de sendos pozos someros en los sitios Médanos (línea continua) y Los Pereyra (línea discontinua), representativas del agua de alimentación de los reactores R3, R4 y R5, la primera, y R6, la segunda. Ambas son bicarbonatadas sódicas aunque la del sitio Los Pereyra posee un grado de mineralización mayor que la del sitio Médanos.

En los reactores experimentales, desde el inicio del tiempo de funcionamiento, se realizó un muestreo de agua apta para el análisis de iones, según el procedimiento descrito en § 3.2.5.2. En concreto, se recogieron muestras discretas de agua tratada del punto de operación de cada reactor: veintiuna del R1, treinta y tres del R2, diez del R3, diez del R4, doce del R5 y once del R6. De este último, se recogieron, además, otras tantas de agua afluyente. En el R1 se recogieron aleatoriamente hasta las 2,5 h de funcionamiento y, desde aquí, cada 15 min hasta las 6,2 h; en el R2, cada 3 min durante la primera hora y, desde aquí, cada 15 min hasta las 5 h; en el R3 y el R4, una vez a la semana, durante once semanas; en el R5, cada hora hasta las 7 h, cada dos horas hasta las 30 h y se recogieron dos muestras adicionales a las 47 h y las 52 h; y, por último, en el R6 se recogieron una vez a la semana durante once semanas. Cada muestra representó, en consecuencia, un tiempo de funcionamiento, o lo que es lo mismo, el volumen de agua tratada por cada reactor hasta el instante del muestreo. Por otra parte, cada muestra se fraccionó en dos alícuotas de volúmenes iguales: una se transfirió a un tubo de polipropileno Corning LS, de 50 mL de capacidad, se preservó con 2 mL del HNO₃ descrito en § 2.2.2.1. y se conservó a 4 °C en la oscuridad hasta que se analizó la concentración másica de As y, también, las de Ca y P (\Rightarrow *infra*

§ 5.2.2.5.), mediante espectrometría con fuente de plasma de acoplamiento inductivo; la otra alícuota se mantuvo a la temperatura ambiente hasta que se analizó la concentración másica de F^- , mediante potenciometría con electrodo selectivo de iones F^- .

4.2.1.3. *Espectrometrías con fuente de plasma de acoplamiento inductivo*

Las espectrometrías de emisión atómica o de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES o ICP-MS) se eligieron para medir la concentración másica de As. Se utilizaron dos espectrómetros con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, uno de emisión atómica de vista axial *Perkin Elmer Optima 3100 XL* y otro de masas *Perkin Elmer NexION 300Q*. En cada uno, un generador de radiofrecuencia conectado a un serpentín de Cu emite campos eléctricos y magnéticos, a la vez que una chispa extrae algunos electrones de una corriente de Ar. Ese campo magnético los atrapa y acelera: este modo de adicionar energía a los electrones es el acoplamiento inductivo. Estos electrones de alta energía ionizan en cadena más moléculas de Ar y generan, en consecuencia, un plasma, de una temperatura cercana a los 6800 K (Boss y Freeden, 2004: 2-5). A continuación, una bomba peristáltica suministra la muestra en disolución hacia un nebulizador neumático, que la introduce en forma de aerosol dentro del plasma, donde la energía de este la desolvata, la atomiza y la ioniza. Finalmente, en el ICP-AES, un espectrómetro dispersa la radiación UV que emiten los átomos por longitud de onda y un detector registra las intensidades de estas líneas de emisión; en tanto que en el ICP-MS, una bomba de vacío extrae los iones, un cuadrupolo, mientras barre el intervalo de masas comprendido entre 5 y 250 UMA, los separa sobre la base de su relación carga/radio y, por último, un multiplicador de electrones los detecta.

La concentración másica de As se midió con ICP-AES o con ICP-MS según un procedimiento de medida basado en los métodos EPA 200.7 (Martin *et al.*, 1994) y EPA 200.8 (Creed, Brockhoff y Martin, 1994). Se registraron dos señales analíticas; con ICP-AES, la longitud de onda de 193,759 nm, de un límite de detección de $53 \mu\text{g L}^{-1}$ (Martin *et al.*, 1994: 41), y con ICP-MS, el isótopo 75, de un límite de detección de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (Creed *et al.*, 1994: 41). El sistema de medida se calibró previo al uso con patrones de trabajo diario preparados por diluciones sucesivas del patrón de trabajo Merck de $(986 \pm 7) \text{mg L}^{-1}$ de concentración másica de As, compuesto por H_3AsO_4 en HNO_3 (2-3)% trazable al patrón de referencia NIST SRM 3103a. Todas las disoluciones se prepararon por gravimetría, con la balanza, el material de vidrio y el H_2O descritos en § 2.2.2.1. La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto. La calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica. Asimismo, las incertidumbres de medida se estimaron según indica la guía CG 4 EURACHEM-CITAC (Ellison y Williams, 2012).

4.2.1.4. Potenciometría con electrodo selectivo de fluoruro

La concentración másica de F^- se midió según un procedimiento de medida basado en la norma ASTM D 1179 – 99 (ASTM International, 2003a). Se utilizó un sistema de medida formado por los aparatos Metrohm descritos en § 3.2.5.3., excepto el electrodo selectivo de Br^- , que se reemplazó por su equivalente de F^- 60502150. El sistema de medida se calibró previo al uso con cuatro patrones de trabajo diario de ($0,514 \pm 0,008$; $2,12 \pm 0,01$; $5,27 \pm 0,03$ y $10,37 \pm 0,05$) de concentración másica de F^- , expresada en $mg\ Kg^{-1}$, con un factor de cobertura de 2, preparados por diluciones sucesivas del patrón primario de (1023 ± 5) $mg\ Kg^{-1}$ de concentración másica de F^- , preparado, a su vez, disolviendo 0,2227 g de fluoruro de sodio (NaF) en 100 mL de disolución. Tanto en estos como en las muestras se ajustaron la fuerza iónica, a $0,5\ mol\ L^{-1}$, y el pH, entre 5 y 5,5, con alícuotas de una disolución amortiguadora compuesta de ácido acético glacial (HAc), NaCl e NaOH. Todas las disoluciones se prepararon por gravimetría, con la balanza y el H_2O descritos en § 2.2.2.1., matraces aforados y vasos de precipitados de polietileno y NaF, HAc, NaCl y NaOH, todos ellos reactivos Merck que cumplen las normas ACS, ISO y Reag. Ph. Eur. La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto, de pendiente igual a $-59\ mV$. La calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica, mediante la verificación de la calibración con el patrón de trabajo diario de ($2,12 \pm 0,01$) $mg\ Kg^{-1}$ de concentración másica de F^- . Asimismo, las incertidumbres de medida se estimaron según indica la guía CG 4 EURACHEM-CITAC (Ellison y Williams, 2012).

4.2.2. Modificación de la escala del reactor experimental

4.2.2.1. Fundamentación

La modificación de la escala es la acción de transformar o cambiar, en este caso, el reactor experimental de HAb en un reactor a escala real mudando alguna de sus características. En orden creciente de fiabilidad, Crittenden *et al.* (2012: 1237) enumeran tres métodos para diseñar un reactor de carbón activo granular a escala real: los modelos matemáticos, las pruebas rápidas en columnas a escala pequeña (RSSCTs, por sus siglas en inglés: *Rapid Small-Scale Column Tests*) (ASTM International, 2003e) y los reactores experimentales de prueba en planta piloto. Los autores califican a los primeros como buenos, si están calibrados con datos recolectados de alguno de los otros dos métodos, o como regulares, si no lo están; a los segundos como buenos, si se conoce de antemano el factor de modificación de la escala, y a los reactores experimentales de prueba en planta piloto como excelentes. Estos poseen como desventaja que deben realizarse en campo y que la recolección de resultados demanda mucho tiempo; sin embargo, ostentan la ventaja de ser los que predicen de modo más exacto el funcionamiento de un reactor a escala real.

La modificación de la escala en un reactor experimental de prueba en planta piloto se basa en los procesos que ocurren dentro de la ZTM. En este sentido, el razonamiento de los autores, adaptado a la interacción entre el As y la HAb, se expone en las próximas líneas. Para un solo componente, el As, de concentración másica constante en el agua afluyente, se deduce, a partir del balance de masa en la ZTM móvil (delimitada por líneas grises en la figura 3-1 y entre los tiempos t_{bk} y t_e en la figura 4-3 A), la siguiente expresión:

$$\frac{\rho_{As(z)}}{\rho_{As_0}} = \frac{q_{As,HAb(z)}}{q_{As,HAb_e}} \quad (4-71)$$

donde $\rho_{As(z)}$ es la concentración másica de As en la posición z dentro de la ZTM; ρ_{As_0} es la concentración másica de As en el agua afluyente; $\rho_{As(z)}/\rho_{As_0}$ es la concentración másica relativa de As en la posición z dentro de la ZTM; $q_{As,HAb(z)}$ es la masa de As en la HAb por unidad de masa de HAb en la posición z dentro de la ZTM; q_{As,HAb_e} es la masa de As en la HAb por unidad de masa de HAb en el equilibrio, o lo que es lo mismo, la capacidad de adsorción de As de la HAb en el equilibrio; finalmente, $q_{As,HAb(z)}/q_{As,HAb_e}$ es el grado de saturación con As de la HAb en la posición z dentro de la ZTM. La utilidad de la ecuación (4-71) radica en que para toda posición en el lecho fijo, la concentración másica relativa de adsorbato en la fase líquida iguala al grado de saturación del adsorbente.

Por otra parte, el rendimiento específico (R_{sp}) es un parámetro que se utiliza para cuantificar el funcionamiento de un reactor de lecho fijo catalítico y se define como el volumen de agua tratada hasta el punto de ruptura ($V_{H_2O_{bk}}$) en el objetivo del tratamiento —en el caso del As, los valores de referencia en el agua potable que rigen en la República Argentina, en las regiones cuyos suelos tienen alto contenido de As ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) y en las demás regiones ($10 \mu\text{g L}^{-1}$)—, dividido entre la masa de adsorbente dentro del reactor. La magnitud recíproca del rendimiento específico es la tasa de uso del adsorbente (TUA), una relación que se escribe como

$$R_{sp} = \frac{V_{H_2O_{bk}}}{w_{HAb}} = \frac{1}{TUA} \quad (4-72)$$

Esta variante combinada con las relaciones entre la velocidad volumétrica de flujo (\Rightarrow *supra* § 3.2.2.4.) y el *EBCT* (\Rightarrow *supra* § 3.2.1.2.) y entre la masa del adsorbente dentro del reactor y la densidad aparente generan otras relaciones:

$$R_{sp} = \frac{V_{H_2O_{bk}}}{w_{HAb}} = \frac{F t_{bk}}{w_{HAb}} = \frac{V t_{bk}}{EBCT w_{HAb}} = \frac{V t_{bk}}{EBCT \rho_{bHAb} V} = \frac{t_{bk}}{EBCT \rho_{bHAb}} \quad (4-73)$$

Vale aclarar que el volumen de agua tratada, en lugar de medirse, puede calcularse a partir de medir la velocidad volumétrica de flujo y el tiempo hasta el punto de ruptura en el objetivo del tratamiento (t_{bk}), y luego multiplicar ambas magnitudes. La figura 4-6 muestra dónde se localizan los volúmenes y los tiempos de ruptura en los objetivos del tratamiento. Una ZTM pequeña describe una curva de ruptura cuya forma tiende a un escalón y no a una ese; lo que asegura que el lecho de HAb estará saturado exactamente en la posición donde el As alcanza la salida del reactor, un punto que corresponde al de mayor rendimiento específico o, lo que es lo mismo, al de menor tasa de uso de la HAb. En este punto, toda la masa de As que ingresó al reactor se adsorbió sobre la HAb, cuya capacidad de adsorción está en equilibrio con la concentración másica de As en el agua afluyente, una condición que en términos del balance de masa del As que expresa la ecuación (4-68) puede escribirse como

$$m_{AsAf} = m_{AsAd} \quad (4-74)$$

Despejando m_{AsAd} de la ecuación (4-70), y reemplazando tanto la expresión resultante como la ecuación (4-67) en la ecuación (4-74), resulta entonces

$$\rho_{As0} V_{H_2O_{bk}} = q_{eAs,HAb} w_{HAb} \quad (4-75)$$

Teniendo en cuenta las relaciones que presenta la ecuación (4-73), el rendimiento específico máximo (R_{spmax}) y la tasa de uso del adsorbente mínima (TUA_{min}) pueden despejarse de la ecuación (4-75), de modo que se obtiene

$$R_{spmax} = \frac{V_{H_2O_{bk}}}{w_{HAb}} = \frac{q_{As,HAb_e}}{\rho_{As0}} \quad (4-76)$$

$$TUA_{min} = \frac{w_{HAb}}{V_{H_2O_{bk}}} = \frac{\rho_{As0}}{q_{As,HAb_e}} \quad (4-77)$$

En cambio, si se precisa un objetivo del tratamiento, ρ_{As_t}/ρ_{As0} , los valores del rendimiento específico y de la tasa de uso del adsorbente se calculan a partir del balance de masa del As completo que expresa la ecuación (4-68). Una vez más, despejando m_{AsAd} de la ecuación (4-70), y reemplazando la expresión resultante y las ecuaciones (4-66) y (4-67) en la ecuación (4-68), se obtiene

$$\rho_{As0} V_{H_2O_{bk}} = \sum_i^N \rho_{As_{t_i}} \Delta V_{H_2O_i} + q_{As,HAb_c} w_{HAb} \quad (4-78)$$

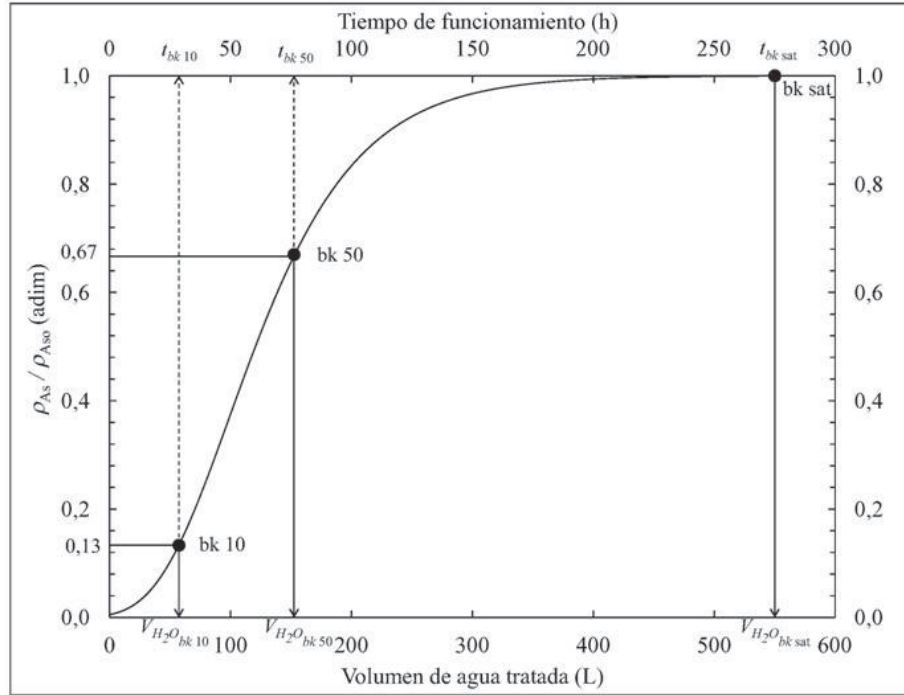


Figura 4-6. Curva de ruptura de un reactor de lecho fijo catalítico. En este caso corresponde a la concentración másica relativa de As (ρ_{As}/ρ_{As_0}) a la salida del reactor en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, modelada (línea continua) según la ecuación (4-63). La concentración másica de As en la alimentación (ρ_{As_0}) es de $75 \mu\text{g L}^{-1}$. Las líneas continuas horizontales en $\rho_{As}/\rho_{As_0} = 1,0$; $0,67$ y $0,13$ representan, respectivamente, los valores de las concentraciones másicas relativas de As cuando la concentración másica de As en el agua tratada alcanza su valor inicial o los valores de referencia en el agua potable que rigen en la República Argentina: $50 \mu\text{g L}^{-1}$, en las regiones cuyos suelos tienen alto contenido del elemento, o $10 \mu\text{g L}^{-1}$, en las demás regiones. Las líneas continuas verticales indican sobre el eje horizontal los volúmenes de ruptura, es decir, los respectivos volúmenes de agua tratada ($V_{H_2O_{bk\ sat}}$, $V_{H_2O_{bk\ 50}}$ y $V_{H_2O_{bk\ 10}}$) en los puntos de ruptura (bk sat, bk 50 y bk 10). Las líneas de trazo discontinuo prolongan las anteriores hasta el eje horizontal secundario donde se leen los tiempos de ruptura para cada volumen de ruptura ($t_{bk\ sat}$, $t_{bk\ 50}$ y $t_{bk\ 10}$). En todos los casos, el área encima de la curva de ruptura pero debajo de la concentración másica relativa de As en el punto de ruptura simboliza la masa de As adsorbida sobre el lecho de HAb ($m_{As_{Ad}}$) y el área debajo de la curva hace lo propio con la masa de As que salió del reactor (m_{As_s}), transportada por el agua tratada.

El rendimiento específico puede calcularse luego de dividir miembro a miembro la ecuación (4-78) por w_{HAb} y pasar ρ_{As_0} al segundo miembro; resulta entonces,

$$R_{sp} = \frac{V_{H_2O_{bk}}}{w_{HAb}} = \frac{\sum_i^N \rho_{As_{t_i}} \Delta V_{H_2O_i}}{\rho_{As_0} w_{HAb}} + \frac{q_{As,HAb_c}}{\rho_{As_0}} \quad (4-79)$$

Cuando el objetivo del tratamiento es pequeño ($\rho_{As_t}/\rho_{As_0} < 0,05$), en el segundo miembro de la ecuación (4-79), el primer término es despreciable frente al segundo; en consecuencia, el rendimiento específico se reduce a la expresión

$$R_{sp} = \frac{V_{H_2O_{bk}}}{w_{HAb}} = \frac{q_{As,HAb_c}}{\rho_{As_0}} \quad (4-80)$$

El rendimiento específico sirve para seleccionar el *EBCT* razonable, es decir, el *EBCT* que maximiza el rendimiento específico en el objetivo del tratamiento sin incrementar innecesariamente los costos de capital. El método para seleccionar el *EBCT* razonable a partir de los resultados experimentales se aprecia cabalmente en la figura 4-13. Consiste en representar, como muestra la parte A de esta figura, la concentración másica del contaminante medida a la salida de reactores con diferentes valores de *EBCT* en función del rendimiento específico del adsorbente. Se trata, en concreto, de otra forma de representar la curva de ruptura de un reactor, puesto que el rendimiento específico, la variable independiente, es sencillamente el volumen de agua tratada, es decir, la abscisa de la figura 4-6, dividido entre una constante, la masa de adsorbente dentro del reactor. Se interpolan, a continuación, los valores de los rendimientos específicos en el objetivo del tratamiento para cada *EBCT*, que finalmente se representan en función de este, como muestra la parte B de la figura 4-13. En este gráfico se aprecia que a partir de un valor, el *EBCT* razonable, el rendimiento específico tiende a disminuir o a ser independiente del *EBCT*.

4.2.2.2. *Parámetros de diseño de la columna*

La modificación del reactor desde la escala experimental hasta la escala real exige ajustar el cálculo de una variable de diseño, las dimensiones de la columna (\Rightarrow *supra* § 3.2.1.5.), más concretamente la longitud del lecho (z) y el diámetro interno (d_c). En el caso de la longitud del lecho, el cálculo toma como elementos de entrada a los resultados de los experimentos de adsorción dinámicos, en particular, los volúmenes de agua tratada hasta los puntos de ruptura ($V_{H_2O_{bk}}$) en los objetivos del tratamiento ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ o $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para el As y $1,3 \text{mg L}^{-1}$ para el F) (\Rightarrow *infra* §§ 4.3.2.1. y 4.3.2.2.), cuyos valores divididos entre la masa de adsorbente (\Rightarrow *supra* § 3.3.1.2.) dentro de cada reactor experimental resultan en los rendimientos específicos de la HAb (\Rightarrow *infra* § 4.3.3.1.), que permiten seleccionar la velocidad superficial y el *EBCT* razonable. Puede calcularse, por un lado, la longitud mínima del lecho de HAb, de acuerdo con USEPA (2003: 103), con la expresión que surge de despejar z de la ecuación (3-59).

$$z \geq u_s EBCT \quad (4-81)$$

Este valor mínimo de z asegura que la longitud del lecho sea mayor que la de la ZTM, y que la forma de esta, toda vez que la isoterma de adsorción sea favorable, sea la clásica curva de ruptura que muestra la parte A de la figura 4-3: el patrón constante, independiente de la longitud del lecho, cuyo fundamento matemático proveyeron Cooney y Lightfoot (1965). Esta estabilidad de la ZTM permite utilizar el tiempo de ruptura y el tiempo estequiométrico para calcular otro parámetro cinético derivado de la transferencia de masa y de la adsorción dinámica, también independiente de la longitud del lecho: la longitud del lecho sin utilizar equivalente (LUB). Cuando del diseño de una columna se trata, en general, esta longitud se prefiere a la de la ZTM, pues permite calcular la longitud del lecho de modo más exacto. La LUB , simplemente, se adiciona a la longitud de la sección de equilibrio equivalente (LES), un parámetro termodinámico calculado a partir de la capacidad de adsorción en el equilibrio con la ecuación (4-75). En el reactor experimental de HAb, cuyas variables de diseño se fijaron en § 3.2.1., dados la concentración másica de As en la alimentación (ρ_{As_0}), el volumen requerido de agua tratada en el punto de ruptura ($V_{H_2O_{bk}}$) y la capacidad de adsorción de As de la HAb en el equilibrio (q_{As,HAb_e}), con la ecuación (4-75), se calcula, en realidad, la masa de HAb (w_{HAb}) necesaria para alcanzar el equilibrio. Con este valor, mediante una comparación con la masa de HAb que cabe en toda la longitud del lecho (z), finalmente, se calcula la LES . Por el contrario, si en lugar de la LUB , a la LES se le adicionara la longitud de la ZTM, no se incluiría parte de la adsorción que ocurre en esta; en consecuencia, se sobreestimaría la longitud del lecho y, por supuesto, también la masa de adsorbente necesaria.

En concreto, de acuerdo con la manera de subdividir el lecho en dos secciones respecto del frente estequiométrico DSC , la longitud del lecho (z) consiste en la suma de las longitudes de la sección de equilibrio equivalente y del lecho sin utilizar equivalente, por lo que puede escribirse

$$z = LES + LUB \quad (4-82)$$

Y, también, la inspección de la figura 4-3, permite escribir la siguiente identidad entre los tiempos de funcionamiento y las longitudes del lecho características:

$$\frac{t_{bk}}{LES} = \frac{t_s}{z} \quad (4-83)$$

Ahora bien, la ecuación (4-82) predice que $LES = z - LUB$, una expresión que se reemplaza en la ecuación (4-83), en la que, a continuación, se separan los tiempos, en el primer término, y las longitudes, en el segundo, al que se le aplica la propiedad distributiva y del que se despeja, finalmente, LUB . Se obtiene, como resultado, la expresión que permite calcular la longitud de

lecho no utilizado a partir de la longitud del lecho, una variable de diseño, y de los tiempos de ruptura y estequiométrico, dos datos experimentales.

$$LUB = \left(1 - \frac{t_{bk}}{t_s}\right) z \quad (4-84)$$

Por otro lado, puede calcularse la longitud del lecho de HAB necesaria para que el elemento que limita el funcionamiento del reactor —el que alcanza antes el valor de ruptura en el objetivo del tratamiento, en este caso el As (y no el F)—, alimente el reactor a la velocidad volumétrica de flujo molar F_{As_0} y se convierta hasta el objetivo del tratamiento ρ_{As_t}/ρ_{As_0} a la velocidad de cambio de As de la reacción de quimiadsorción del As sobre la HAB $r_{As} = -k_{As} e^{-k_{d_{HAB,As}} t}$. Para ello, se utiliza la expresión que surge de tener en cuenta que $F_{As_0} = F_0 C_{As_0}$ y de despejar de la ecuación (4-56) la longitud del lecho en función de las concentraciones másicas de As, al inicio (ρ_{As_0}) y en el objetivo del tratamiento (ρ_{As_t}):

$$z = \frac{F_0}{\rho_{b_{HAB}} A_c k_{As} e^{-k_{d_{HAB,As}} t}} \ln \frac{\rho_{As_0}}{\rho_{As_t}} \quad (4-85)$$

En el caso del diámetro interno de la columna (d_c), por su parte, los elementos de entrada del cálculo son la velocidad superficial (\Rightarrow *supra* § 3.2.1.1.) y el caudal de diseño, un parámetro vinculado con el característica técnica de la cantidad de agua (\Rightarrow *supra* § 1.4.1.1.), que no es otra cosa que la velocidad volumétrica de flujo (\Rightarrow *supra* § 3.2.2.4.) del reactor a escala real, simbolizada con Q para distinguirla de la de los reactores experimentales. El caudal de diseño se calcula de 30 L d^{-1} para una familia tipo de cuatro personas, es decir, cuatro veces $7,5 \text{ L p}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (\Rightarrow *supra* § 1.4.1.1.), la cantidad mínima de agua para cubrir las necesidades de consumo (bebida y preparación de alimentos) de la mayoría de las personas en casi todas las condiciones promedio. El valor del diámetro interno del reactor a escala real se calculó, de acuerdo con USEPA (2003: 102), con la expresión que surge de reemplazar en la ecuación (3-46) la sección transversal del reactor tubular (A_c) por su equivalente, $\pi d_c^2/4$, y despejar, luego, d_c ; una expresión que, en función de la cantidad de columnas múltiples en paralelo (n_p)²⁴, se escribe como

$$d_c = \left(\frac{4 Q}{\pi n_p u_s}\right)^{0,5} \quad (4-86)$$

²⁴ Cuando la longitud de la ZTM es pequeña y el caudal de diseño, grande, resulta más conveniente utilizar columnas múltiples en paralelo que un diseño en serie. Por las razones que se discuten en 4.3.3.3., ninguna de las dos condiciones se cumplen en el reactor a escala real. Este, en consecuencia, no requiere columnas múltiples en paralelo, lo que equivale a plantear que $n_p = 1$.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Análisis cinético

La tabla 4-3 resume los resultados de dos parámetros de calidad de agua, la concentración másica de As y la concentración másica de F, que se obtuvieron luego de procesar 129 datos de dos procedencias, el laboratorio y el campo. En el laboratorio, los profesionales recolectaron 54 datos de los prototipos R1, durante 6 h, y R2, durante 5 h, en las que estos trataron, respectivamente, 21 L y 38 L de agua enriquecida artificialmente con As. En el campo, los habitantes rurales dispersos recolectaron, por un lado, 64 datos de las unidades R3, durante 76 h, R4, durante 12 h, y R5, durante 53 h, en las que trataron, respectivamente, 774 L, 146 L y 108 L de agua enriquecida naturalmente con As y F; y, por el otro lado, 11 datos del R6, durante 437 h, en las que trató 848 L de agua enriquecida naturalmente con As.

Tabla 4-3. Concentraciones másicas de As y F en el agua tratada de los reactores R1, R2, R3, R4, R5 y R6.

| Reactor | n_{As} (u) | n_F (u) | Parámetro | | | | | |
|-----------|-----------------|--------------|--|--------|----------|---|--------|----------|
| | | | Concentración másica de As ($\mu\text{g L}^{-1}$ o mg L^{-1}) ^a | | | Concentración másica de F (mg L^{-1}) | | |
| | | | Mínimo | Máximo | Promedio | Mínimo | Máximo | Promedio |
| R1 | 21 | ... | 0,2 | 86 | 52 | ... | ... | ... |
| R2 | 33 | ... | 0,2 | 76 | 59 | ... | ... | ... |
| R3 | 10 | 10 | 25 | 66 | 57 | 0,5 | 5,0 | 2,9 |
| R4 | 10 | 10 | 17 | 73 | 43 | 0,1 | 1,8 | 0,9 |
| R5 | 12 | 12 | 0 | 25 | 10 | 0,003 | 0,005 | 0,004 |
| R6 | 11 | ... | 0 | 107 | 62 | ... | ... | ... |

n_{As} y n_F : cantidad de muestras en que se midieron, respectivamente, As o F, expresada en unidades (u). ^a Los valores de medida de los reactores R1 y R2 están expresados en mg L^{-1} ; los de los demás, en $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.3.1.1. Velocidades de la quimiadsorción y de la desactivación de la hidroxiapatita biológica

La figura 4-7 muestra la evolución del doble logaritmo natural de la inversa de la concentración másica relativa de As (A) y de F (B) en función del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la salida de los reactores experimentales de lecho fijo catalítico de HAb R1 (●), R2 (○), R3 (■), R4 (□) y R5 (▲), y modelada (línea continua) según las ecuaciones (4-59), para el As, y (4-60), para el F. Estas ecuaciones se ajustaron a los datos experimentales, resumidos en la tabla 4-3, con los valores de los coeficientes de velocidad de la desactivación de la HAb, $k_{d_{HAb,As}}$ y $k_{d_{HAb,F}}$, y de la quimiadsorción de As o de F, que, en conjunto con los parámetros, la pendiente y la ordenada al origen, reúne la tabla 4-4.

El valor del módulo de Thiele, en todos los reactores, fue menor de 0,4. Este resultado confirma que, entre las etapas que ofrecen una resistencia en serie a la transferencia de masa entre el As o el F y la HAb (figura 4-1), la difusión del As o el F a través de los poros de la HAb (etapa 2) es despreciable frente a la adsorción del As o el F sobre el sitio activo de la HAb (etapa 3) y la reacción química propiamente dicha entre esta y los elementos (etapa 4). En consecuencia, los modelos que representan las ecuaciones (4-59) y (4-60) son válidos para las condiciones de funcionamiento en servicio de los reactores reseñadas en la tabla 3-2. Por otra parte, los valores del doble logaritmo natural de la inversa de la concentración másica relativa de As y de F decrecieron con el tiempo de funcionamiento y satisficieron la ecuación de una recta. Este resultado permite conjeturar que en el reactor experimental de lecho fijo catalítico, a través del cual el fluido fluye como un pistón, tanto el As como el F se quimiadsorben sobre la HAb mediante sendas reacciones de primer orden, como las que expresan la ecuación (4-46) para el As y su equivalente para el F; mientras la HAb sufre una desactivación de primer orden e independiente de la concentración de As o de F, como la que expresan la ecuación (4-47) para la desactivación de la HAb mediada por el As y su equivalente para el F.

En la figura 4-7 se distinguen tres grupos de curvas paralelas para el As y uno para el F, cada cual vinculado a una pendiente de orden de magnitud similar. El significado físico de este resultado radica en que los sitios activos de la HAb donde se adsorbe el As se desactivan en el R1 y el R2 con una velocidad mayor que en el R3 o el R4, donde, a su vez, esta es diez veces mayor que en el R5. En el primer grupo, la HAb se desactiva más rápido porque la velocidad volumétrica de flujo másico media de As (el producto entre los valores medios de la velocidad volumétrica de flujo y la concentración másica de As) en el R1 (306 mg h^{-1}) o el R2 (698 mg h^{-1}) es entre trescientas y mil veces mayor que en el R3 ($673 \text{ } \mu\text{g h}^{-1}$) o el R4 ($965 \text{ } \mu\text{g h}^{-1}$). A su vez, estos dos últimos valores son entre cinco y seis veces mayores que el valor que toma la variable en el R5 ($150 \text{ } \mu\text{g h}^{-1}$), hecho este que explica por qué la HAb se desactiva más rápido en esos reactores que en el R5.

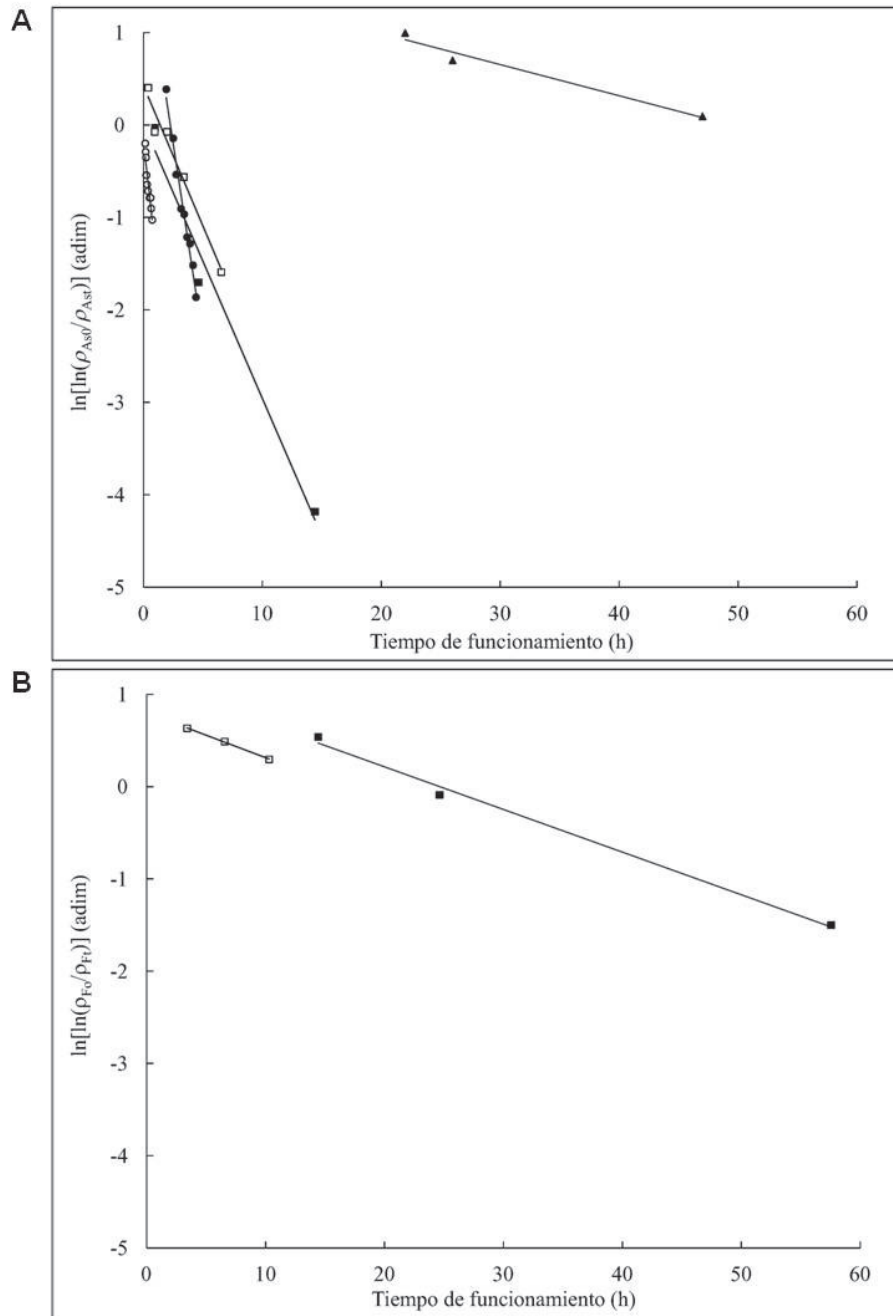


Figura 4-7. Doble logaritmo natural de la inversa de la concentración másica relativa de As (A) y de F (B) en función del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la salida de los reactores experimentales de lecho fijo catalítico de HAb R1 (●), R2 (○), R3 (■), R4 (□) y R5 (▲), y modelada (línea continua) según las ecuaciones (4-59) (As) y (4-60) (F). Estas se ajustaron a cada juego de datos experimentales con los valores de dos parámetros, los coeficientes de velocidad de la desactivación de la HAb ($k_{d_{HAb,As}}$ y $k_{d_{HAb,F}}$) y de la quimiadsorción (k_{As} y k_F), obtenidos mediante la regresión lineal por mínimos cuadrados. Los valores de $k_{d_{HAb,As}}$, $k_{d_{HAb,F}}$, k_{As} y k_F pueden consultarse en la tabla 4-4.

Tabla 4-4. Estimadores de los parámetros y de los coeficientes de velocidad encontrados luego de los experimentos en los reactores R1, R2, R3, R4 y R5.

| Ri | Parámetros | | | | Coeficientes de velocidad | | | | Verificación | |
|----|------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------|---|----------------------|------------------------------|-----------------|
| | Pendiente (h ⁻¹) | | Ordenada (adim) | | Desactivación HAb (h ⁻¹) | | Quimiadsorción (Kg ⁻¹ s ⁻¹ m ³) | | Thiele (x 10 ⁻³) | |
| | -k _{dHAb,As} | -k _{dHAb,F} | ln(k _{As} τ') | ln(k _F τ') | k _{dHAb,As} | k _{dHAb,F} | k _{As} | k _F | M _{TAs} | M _{TF} |
| R1 | -0,844 | ... | 1,91 | ... | 8,4x10 ⁻¹ | ... | 1,7x10 ⁻⁵ | ... | 1,4 | ... |
| R2 | -1,58 | ... | 0,130 | ... | 1,6x10 ⁰ | ... | 7,3x10 ⁻⁶ | ... | 0,9 | ... |
| R3 | -0,297 | -0,0462 | 0,0115 | 1,14 | 3,0x10 ⁻¹ | 4,6x10 ⁻² | 9,3x10 ⁻⁶ | 2,9x10 ⁻⁵ | 1,0 | 1,8 |
| R4 | -0,304 | -0,0489 | 0,427 | 0,803 | 3,0x10 ⁻¹ | 4,9x10 ⁻² | 1,3x10 ⁻⁵ | 1,9x10 ⁻⁵ | 3,7 | 4,4 |
| R5 | -0,0337 | ... | 1,66 | ... | 3,4x10 ⁻² | ... | 3,3x10 ⁻⁶ | ... | 1,8 | ... |

Ri: número de reactor. Los valores de τ', el "tiempo másico", pueden consultarse en la tabla 3-2. El módulo de Thiele se calculó con la ecuación (4-45). En esta se reemplazaron, sucesivamente, el tamaño característico de un gránulo esférico de adsorbente poroso ($L = d_p/6$), calculado a partir del diámetro medio del gránulo esférico de HAb, cuyo valor ($\overline{d_p} = 1,125$ mm) puede consultarse en el subapartado 2.2.1.5.; el coeficiente de dispersión longitudinal (D_L), cuyos valores pueden consultarse en la tabla 3-3; y los coeficientes de velocidad de la quimiadsorción de As o de F sobre la HAb basados en el volumen de los gránulos de la HAb ($k_{As}''' = k_{As}\rho_{bHAb}$ y $k_F''' = k_F\rho_{bHAb}$), calculados a partir de la densidad aparente de la HAb (ρ_{bHAb}), cuyos valores pueden consultarse en la tabla 3-2.

Por otro lado, en el R3 y el R4, los sitios activos de la HAb donde se adsorbe el F se desactivan con una velocidad *c.a.* seis veces menor que sus pares donde se adsorbe el As; aún cuando la velocidad volumétrica de flujo molar media es entre *c.a.* doscientas y trescientas cuarenta veces mayor para el F (2,7 mmol h⁻¹ en el R3 y 3,1 mmol h⁻¹ en el R4) que para el As (9,0 μmol h⁻¹ en el R3 y 13 μmol h⁻¹ en el R4). Este resultado bien señalaría que la HAb posee una densidad mayor de sitios activos para el F que para el As o, también, que los primeros están más accesibles que los segundos. Finalmente, las velocidades de la quimiadsorción del As y del F son prácticamente del mismo orden de magnitud; es decir, la diferencia que pudiera haber entre ellas no la discerniría la exactitud del método gráfico utilizado.

4.3.1.2. Capacidad de adsorción de arsénico de la hidroxiapatita biológica

La figura 4-8 muestra la evolución de la concentración másica relativa de As (ρ_{As_t}/ρ_{As_0}) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida a la salida de los reactores R1 (A) y R2 (B) y modelada según la ecuación (4-63). Esta ecuación se ajustó a los datos experimentales con los valores de los coeficientes k_{As} y $k_{dHAb,As}$, que resume la tabla 4-4. La concentración másica relativa de As osciló entre 0,002 y 1,0 en el R1 y entre 0,002 y 0,8 en el R2. Los valores de la concentración másica relativa de As permanecieron constantes hasta 1,5 L en el R1. Desde aquí y desde el inicio del experimento en el R2, aumentaron rápidamente con el volumen

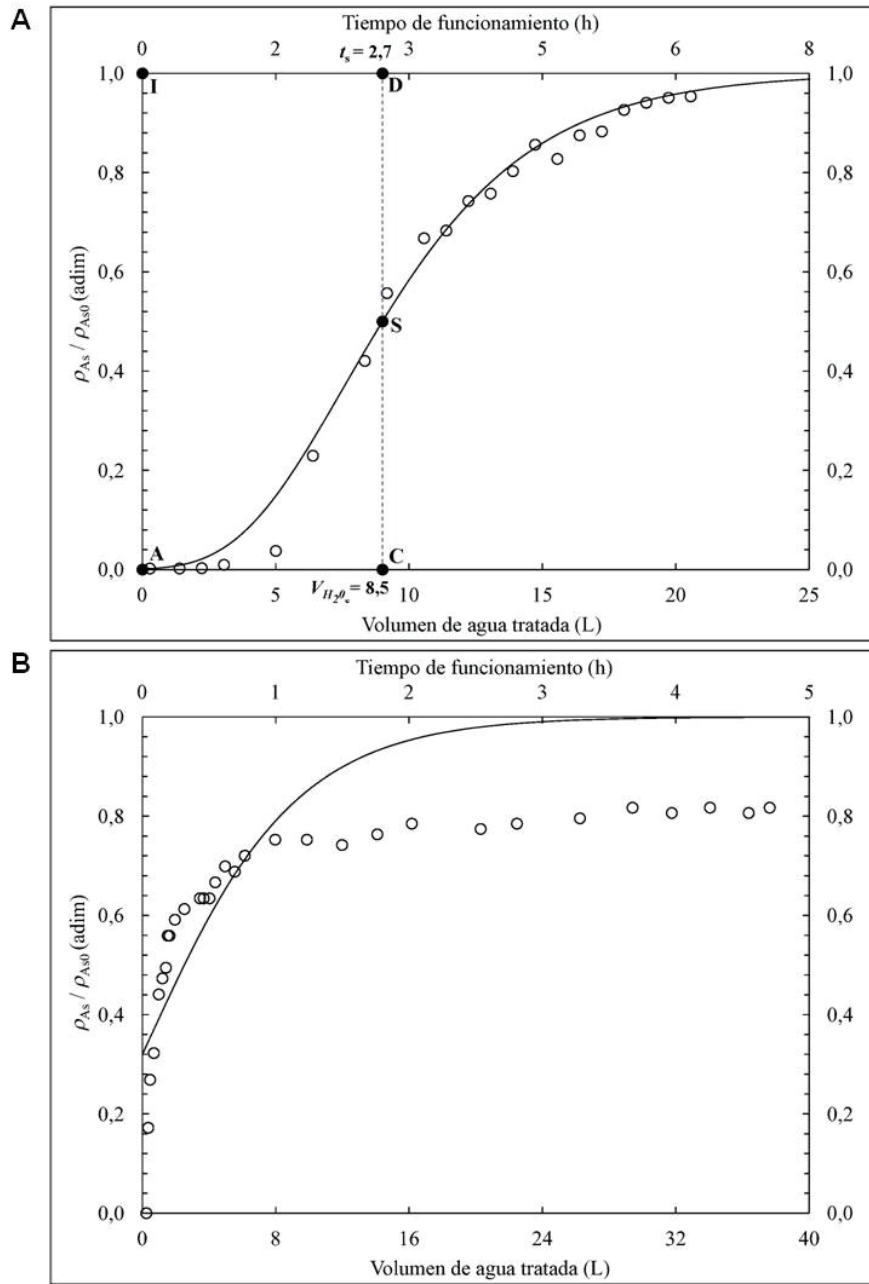


Figura 4-8. Concentración másica relativa de As (ρ_{As}/ρ_{As0}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la salida (\circ) de los reactores R1(A) y R2 (B), y modelada (línea continua) según la ecuación (4-63). Esta se ajustó a los datos experimentales con los valores de dos parámetros, las constantes de velocidad de primer orden para la reacción química entre el As y la HAB (k_{As}) y para la desactivación de la HAB ($k_{dHAB,As}$). Los valores de k_{As} y $k_{dHAB,As}$ pueden consultarse en la tabla 4-4. En la parte A se destacan el frente estequiométrico DSC (línea discontinua); los valores de las abscisas ($V_{H_2O_s}$ y t_s) en el punto estequiométrico (S); y los vértices del área IDCAI (\bullet), que representa la capacidad de adsorción de As de la HAB utilizada ($q_{As,HAB}$). La calidad del ajuste de la ecuación (4-63) a los datos experimentales del reactor R2 es insatisfactoria puesto que estos describen el patrón de una adsorción en dos tipos de sitios activos de la HAB (Leibundgut et al, 2009: 79) más que el de la quimiadsorción irreversible que modela esta ecuación.

de agua tratada hasta 20 L y 8 L, respectivamente, donde alcanzaron sus máximos, 1,0 y 0,8, que permanecieron constantes hasta 21 L y 38 L, el punto final de cada experimento. Esta tendencia determina, por un lado, que en la figura 4-8 A se distingan las tres partes de una curva de ruptura teórica, la sección de equilibrio ($\rho_{As}/\rho_{As_0} = 0$), el lecho no utilizado ($\rho_{As}/\rho_{As_0} = 1,0$) y, entre medio de estas, la ZTM; por el otro, que en la figura 4-8 B se distingan solo las dos últimas. La falta de la sección de equilibrio de la curva de ruptura señala que la velocidad total de la quimiadsorción del As sobre la HAb fue mayor en el R2 que en el R1, una observación que la confirma el valor del factor de retardo *c.a.* seis veces mayor en el R1 (26) que en el R2 (4).

Otra singularidad que presentan los datos experimentales del R2 es que describen una curva de ruptura en la cual la concentración másica relativa de As en el tramo que representa al lecho no utilizado tiende a un valor menor de uno ($\rho_{As}/\rho_{As_0} \cong 0,8$); por lo tanto, la ecuación (4-63) no se ajustó satisfactoriamente a ellos. Este patrón no se asemeja al de una quimiadsorción irreversible, como la que modela esta ecuación, sino al de una adsorción que tiene lugar en dos tipos de sitios activos (Leibundgut et al, 2009: 79): los que aparentan adsorber rápidamente el soluto, en este caso el As, induciendo un equilibrio instantáneo, y los que aparentan adsorberlo más despacio, originando una reacción cinética (Cameron y Klute, 1977). Este funcionamiento singular del reactor R2 indicaría que la velocidad volumétrica de flujo molar media, casi dos veces y media mayor en el R2 ($9,3 \text{ mmol h}^{-1}$) que en el R1 ($4,1 \text{ mmol h}^{-1}$), suministra un exceso de moles de As que reacciona, con control termodinámico, sobre otro tipo de sitios activos, probablemente más escasos y menos afines por el As, que aquellos en donde el As se quimiadsorbe con control cinético.

En definitiva, los datos experimentales del R1 describieron la curva de ruptura mejor que los del R2. Por eso, en virtud de que la velocidad superficial fue la principal variable de diseño cuyos valores difirieron entre ambos reactores, se seleccionó el valor asignado al R1, 12 cm min^{-1} , y se fijó para el modelo I (R3 y R4), producto de la primera revisión del diseño. Por eso, también, solo a partir de los datos experimentales del R1 se calculó la capacidad de adsorción de As de la HAb. En este sentido, el promedio de la capacidad de adsorción de As de la HAb (q_{As,HAb_c}) fue de $1,9 \text{ mg g}^{-1}$, el resultado del cálculo integral que reseña la tabla 4-5. Un valor prácticamente igual a este se obtuvo a partir del método de las áreas equivalentes que define el frente estequiométrico DSC en la figura 4-8: el valor del área IDCAI (8,5 L) se multiplicó por la concentración másica de As en el agua afluyente (90 mg L^{-1}), para obtener la masa de As adsorbida sobre el lecho de HAb ($m_{AsAd} \cong 765 \text{ mg}$), que dividida entre la masa de

HAb ($w_{HAb} = 375$ g, tomada de la tabla 3-2) totaliza una capacidad de adsorción de As de la HAb utilizada (q_{As,HAb_c}) de $2,0$ $mg\ g^{-1}$.

Tabla 4-5. Cálculo de la capacidad de adsorción de As de la HAb.

| V_{H_2O} (L) | $\rho_{As_{t_i}}$ ($mg\ L^{-1}$) | $\rho_{As_{t_i}}\Delta V_{H_2O_i}$ (mg) |
|---|---------------------------------------|--|
| 0,2 | 0,2 | 0,03 |
| 0,9 | 0,2 | 0,1 |
| 1,5 | 0,3 | 0,1 |
| 2,0 | 0,9 | 0,5 |
| 2,6 | 3,4 | 2 |
| 4,4 | 20,6 | 37 |
| 6,6 | 37,8 | 84 |
| 7,6 | 50,1 | 47 |
| 9,2 | 60,1 | 95 |
| 10,1 | 61,4 | 57 |
| 11,0 | 66,8 | 64 |
| 12,0 | 68,1 | 68 |
| 13,0 | 72,2 | 72 |
| 14,0 | 77,0 | 73 |
| 15,0 | 74,4 | 72 |
| 15,9 | 78,7 | 77 |
| 17,0 | 79,4 | 82 |
| 18,0 | 83,3 | 83 |
| 19,0 | 84,6 | 85 |
| 20,0 | 85,5 | 91 |
| 21,1 | 85,8 | 88 |
| $m_{As\ S} = \sum_i^N \rho_{As_{t_i}} \Delta V_{H_2O_i}$, (mg) | | 1177 |
| $m_{As\ Af} = \rho_{As_0} V_{H_2O}$, (mg) | | 1893 |
| $m_{As\ Ad} = m_{As\ Af} - m_{As\ S}$, (mg) | | 716 |
| $q_{As,HAb_c} = m_{As\ Ad}/w_{HAb}$, ($mg\ g^{-1}$) | | 2 |

V_{H_2O} : Volumen de agua tratada. $\rho_{As_{t_i}}$: Concentración másica de As medida a la salida del reactor en el tiempo t_i , el límite superior del intervalo. $\Delta V_{H_2O_i}$: Volumen de agua tratada entre dos muestras recogidas en los extremos del intervalo, los tiempos t_i y t_{i-1} . $m_{As\ S}$: Masa de As transportada por el agua tratada a la salida del reactor. N: Cantidad de muestras. $m_{As\ Af}$: Masa de As que ingresó al reactor. ρ_{As_0} : Concentración másica de As inicial. $m_{As\ Ad}$: Masa de As adsorbida sobre el lecho de HAb. w_{HAb} : Masa inicial de HAb en el lecho. q_{As,HAb_c} : Capacidad de adsorción de As de la HAb.

El valor de la capacidad de adsorción de As de la HAb utilizada es idéntico al que informó Czerniczyniec (2008: 103) para la cobertura superficial máxima de As(V) sobre la HAb₅₀₀

($q_{As,HAb_{emax}} = 2,13 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, es decir, *c.a.* 2 mg g^{-1}). Es también diez veces mayor que el que informaron Sneddon *et al.* (2005) y Liu *et al.* (2014) luego de fluir disoluciones de concentración másica de As de 10 mg L^{-1} , de un pH inicial comprendido entre 4 y 5, a través de lechos fijos catalíticos de HAb, de volúmenes comprendidos entre 10 y 69 mL, de tamaño de partícula comprendido entre 90 y 850 μm , obtenida, en el primer caso, de harina de carne y hueso y, en el segundo, de carbón de hueso bovino. Los resultados que informaron estos autores parecieran comparables con el que presenta este trabajo. Se explicarían porque utilizaron una concentración másica de As diez veces menor que la que se fijó en el experimento del R1, un valor, probablemente, insuficiente para alcanzar la cobertura superficial máxima de los adsorbentes. Puede afirmarse, en consecuencia, que la HAb es apta para remover As en condiciones dinámicas.

4.3.2. Evaluación de la característica técnica principal

4.3.2.1. Concentración másica de arsénico

Las figuras 4-9 y 4-10 muestran la evolución de la concentración másica de As (ρ_{As}) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la salida de los reactores R3 (A), R4 (B) y R5 (C) y modelada según la ecuación (4-64) y solo medida en el agua a la salida y a la entrada del reactor R6, respectivamente. Esta ecuación se ajustó con los valores de los coeficientes k_{As} y $k_{d_{HAb,As}}$, que resume la tabla 4-4, a todos los datos experimentales, excepto a los del R6, probablemente debido a la gran amplitud que presentaron los valores de la concentración másica de As en el agua afluyente durante los 130 d que funcionó el reactor, un evento que impidió asumir que la variable permaneció constante durante ese tiempo. En el agua tratada, la concentración másica de As osciló entre 25 y $66 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R3, entre 17 y $73 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R4, entre 0 y $25 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R5 y entre 0 y $107 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R6. En el agua afluyente, por otra parte, promedió $66 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R3, $76 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R4, $75 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R5 y $108 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R6; asimismo, todos los valores medidos fueron mayores de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ —valor de referencia en el agua potable que rige en las regiones de la República Argentina cuyos suelos tienen alto contenido de As— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2, 2012: art. 1).

Los valores de la concentración másica de As en el agua tratada fueron menores que en el agua afluyente y aumentaron con el volumen de agua tratada hasta 147 L en el R3 y hasta 87 L en el R4, cuando se alcanzó el equilibrio, y hasta 108 L en el R5, cuando se terminó el experimento, una tendencia que se hubiera prolongado hasta 376 L, cuando se habría alcanzado el equilibrio,

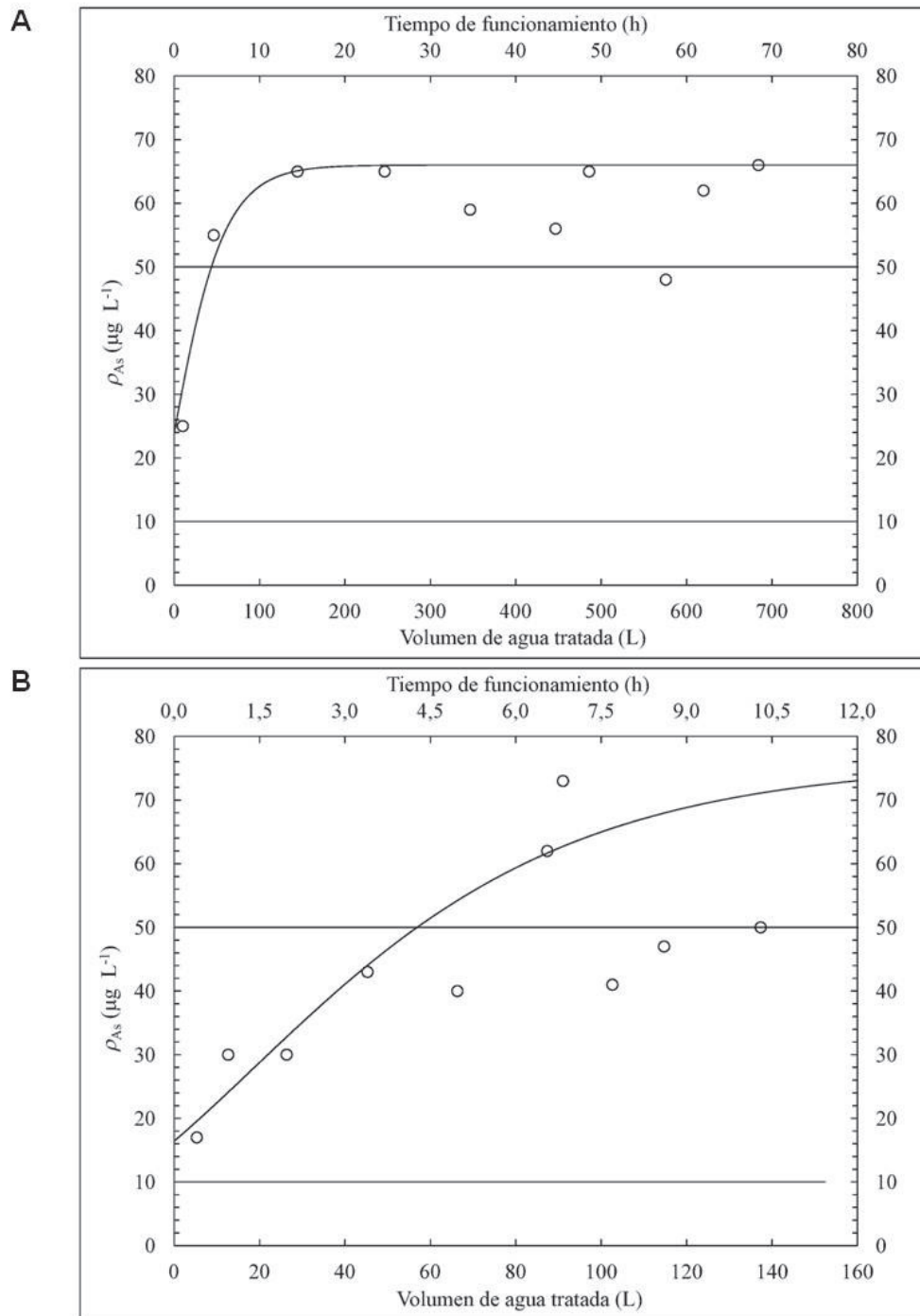


Figura 4-9. Concentración másica de As (ρ_{As}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la salida (\circ) de los reactores R3 (A), R4 (B) y R5 (C), y modelada (línea continua) según la ecuación (4-64). Esta se ajustó a los datos experimentales con los valores de dos parámetros, las constantes de velocidad de primer orden para la reacción química entre el As y la HAb (k_{As}) y para la desactivación de la HAb ($k_{dHAb,As}$). Los valores de k_{As} y $k_{dHAb,As}$ pueden consultarse en la tabla 4-4. Las líneas continuas paralelas representan los valores de referencia de la concentración másica de As en el agua potable que rigen en la República Argentina, en las regiones cuyos suelos tienen alto contenido del elemento ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) y en las demás regiones ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). La concentración másica de As en el agua afluente promedió $66 \mu\text{g L}^{-1}$ (R3), $76 \mu\text{g L}^{-1}$ (R4) y $75 \mu\text{g L}^{-1}$ (R5).

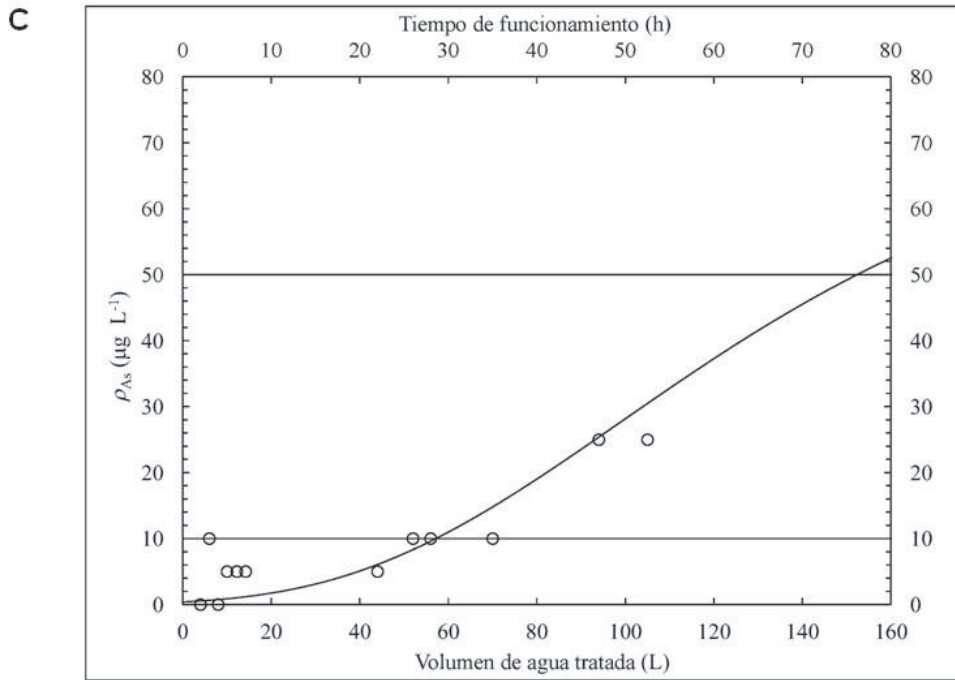


Figura 4-9. Continuación.

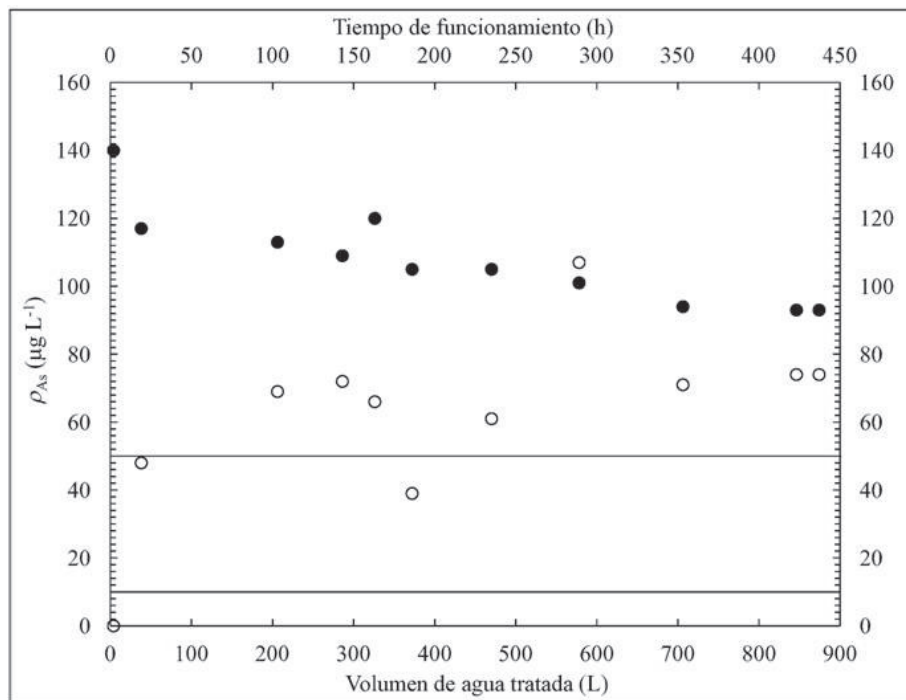


Figura 4-10. Concentración másica de As (ρ_{As}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la entrada (●) y a la salida (○) del reactor R6. Las líneas continuas paralelas representan los valores de referencia de la concentración másica de As en el agua potable que rigen en la República Argentina, en las regiones cuyos suelos tienen alto contenido del elemento ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) y en las demás regiones ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). La concentración másica de As en el agua afluente promedió $108 \mu\text{g L}^{-1}$.

según predice la ecuación (4-64). Solo cuatro excepciones en el R3 y otras tantas en el R4 muestran valores de la concentración másica de As en el agua tratada que, aún menores que en el agua afluyente, disminuyeron y no aumentaron con el volumen de agua tratada, como predice la tendencia. Este desvío se atribuye a que las muestras que representan estos eventos se recogieron al inicio de la jornada, inmediatamente después de encender los reactores que habían permanecido apagados durante la noche, una contingencia que las transformó, en realidad, en representativas de un tiempo de contacto entre la HAb y el As (*c. a.* 12 h) muy superior al *EBCT* de los reactores (2,8 min en el R3 y 2,4 min en el R4, según se discutió en § 3.3.1.2.), durante el cual se incrementó la transferencia de As desde la fase fluida hacia la condensada. Este desvío no se manifestó en el R5, pues funcionó durante 53 h de modo ininterrumpido, sin posibilidad de que el agua se estancara y permaneciera dentro del reactor durante un tiempo mayor que el de residencia. Cuando los reactores reinician el funcionamiento luego de una parada y antes de recoger la muestra, debe extraerse un volumen de agua tratada similar al volumen del lecho, de modo tal que esta represente cabalmente el tiempo de residencia de cada reactor.

Por otro lado, los valores de la concentración másica de As en el agua tratada fueron menores de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta 44 L en el R3, hasta 51 L en el R4, hasta 143 L en el R5 y hasta 51 L en el R6. En este reactor, sin embargo, fueron menores de $65 \mu\text{g L}^{-1}$, un valor 40 por ciento menor que el valor medio de la concentración másica de As en el agua afluyente ($108 \mu\text{g L}^{-1}$), hasta 326 L. Asimismo, los valores de la concentración másica de As en el agua tratada fueron menores de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta 76 L en el R5. En suma, los reactores R3, R4, R5 y R6 proveyeron, respectivamente, 774 L, 146 L, 108 L y 848 L (ver tabla 3-2) de agua con valores de la concentración másica de As menores o iguales que los del agua afluyente, mientras que estos valores no excedieron el valor de referencia más laxo ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) en los primeros 44 L, 51 L, 143 L y 51 L, y tampoco excedieron el valor de referencia más restrictivo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) en los primeros 76 L del R5. Estos resultados indican que los reactores, independientemente del modelo y de la composición química del agua afluyente, inmovilizan parte del As que esta transporta, el que, además, no se desadsorbe; en consecuencia, mejoran la calidad del agua hasta esos volúmenes límite y la mantienen por encima de ellos.

En cuanto a la evolución de la capacidad del reactor de lecho fijo catalítico de HAb para remover As, se presentan los rendimientos de los modelos I (R3 y R4) y II (R5 y R6). En primer lugar, el R3 y el R4 proveyeron similares volúmenes de agua (*c. a.* 50 L) de concentración másica de As menor de $50 \mu\text{g L}^{-1}$; por lo tanto, el volumen de agua tratada en que esa magnitud es menor que este valor de referencia no depende de la frecuencia de encendido, mayor en el R3 (67 d, 1 vez d^{-1}) que en el R4 (11 d, 1 vez semana^{-1}), ni de las variables cuyos valores medios

difieren poco entre ambos reactores, como la concentración másica de As inicial ($66 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R3 y $76 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R4), la velocidad superficial (35 cm min^{-1} en el R3 y 41 cm min^{-1} en el R4) y el *EBCT* ($2,8 \text{ min}$ en el R3 y $2,3 \text{ min}$ en el R4). Por eso, las curvas de ruptura del R3 y del R4 son idénticas, solo que la que corresponde a este último se construyó a partir de más puntos experimentales (11 vs. 3) en el intervalo comprendido entre 0 y 160 L; en consecuencia, definió la tendencia hacia el equilibrio mejor que la del R3.

En segundo lugar, el R5 proveyó un volumen de agua de concentración másica de As menor de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ tres veces mayor que el R4, una relación idéntica a la que existe entre los valores de la longitud del lecho de estos reactores. La triplicación de la longitud del lecho, fundamentalmente, y la disminución de ocho veces de la velocidad superficial, en menor medida, incrementaron veinte veces el tiempo de residencia en el R5 respecto al R4. Este resultado explica la evolución de la capacidad para remover As del modelo II respecto al modelo I, que se expresa en grado máximo luego de alcanzar el objetivo de proveer agua de consumo humano con la concentración másica de As que no excede el valor de referencia más restrictivo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) que rige en la República Argentina. El R6, por último, proveyó un volumen de agua de concentración másica de As menor de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ *c. a.* tres veces menor que el R5, una merma que se atribuye exclusivamente a que aumentó *c. a.* 1,5 veces la concentración másica inicial de As, la única variable de diseño que se modificó en el R6 respecto al R5.

La mejora en el funcionamiento del modelo II respecto del modelo I se aprecia mejor cuando se comparan los movimientos del elemento reactivo (el As) y del agua a lo largo del lecho. En este sentido, la figura 4-11 muestra la evolución de la concentración másica de Br^- (ρ_{Br^-}), que representa exactamente la trayectoria conservativa del agua en el modelo I o II y no es sino la transcripción de la figura 3-7, superpuesta con la evolución de la concentración másica de As (ρ_{As}), que representa de modo aproximado la trayectoria reactiva que habría descrito este elemento si toda su masa, 14 mg en el R3 ($\rho_{\text{As}} = 66 \mu\text{g L}^{-1}$; $F = 10,2 \text{ L h}^{-1}$; $t = 20 \text{ h}$) y 30 mg en el R5 ($\rho_{\text{As}} = 75 \mu\text{g L}^{-1}$; $F = 2,0 \text{ L h}^{-1}$; $t = 200 \text{ h}$), hubiera sido inyectada en forma de pulso, como en el caso del Br^- , y no de forma continua, como efectivamente ocurrió.

La representación “en forma de pulso”, matemáticamente, es la derivada con respecto al tiempo de la curva de ruptura del reactor, es decir, la derivada de la ecuación (4-63):

$$\frac{d\left(\frac{\rho_{\text{As}t}}{\rho_{\text{As}0}}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{1}{\exp[k_{\text{As}}\tau' \exp(k_{d_{\text{HAB,As}}}t)]}\right)}{dt} \cong \frac{\Delta\left(\frac{\rho_{\text{As}t}}{\rho_{\text{As}0}}\right)}{\Delta t} \cong \frac{\left(\frac{\rho_{\text{As}t}}{\rho_{\text{As}0}}\right)_n - \left(\frac{\rho_{\text{As}t}}{\rho_{\text{As}0}}\right)_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (4-87)$$

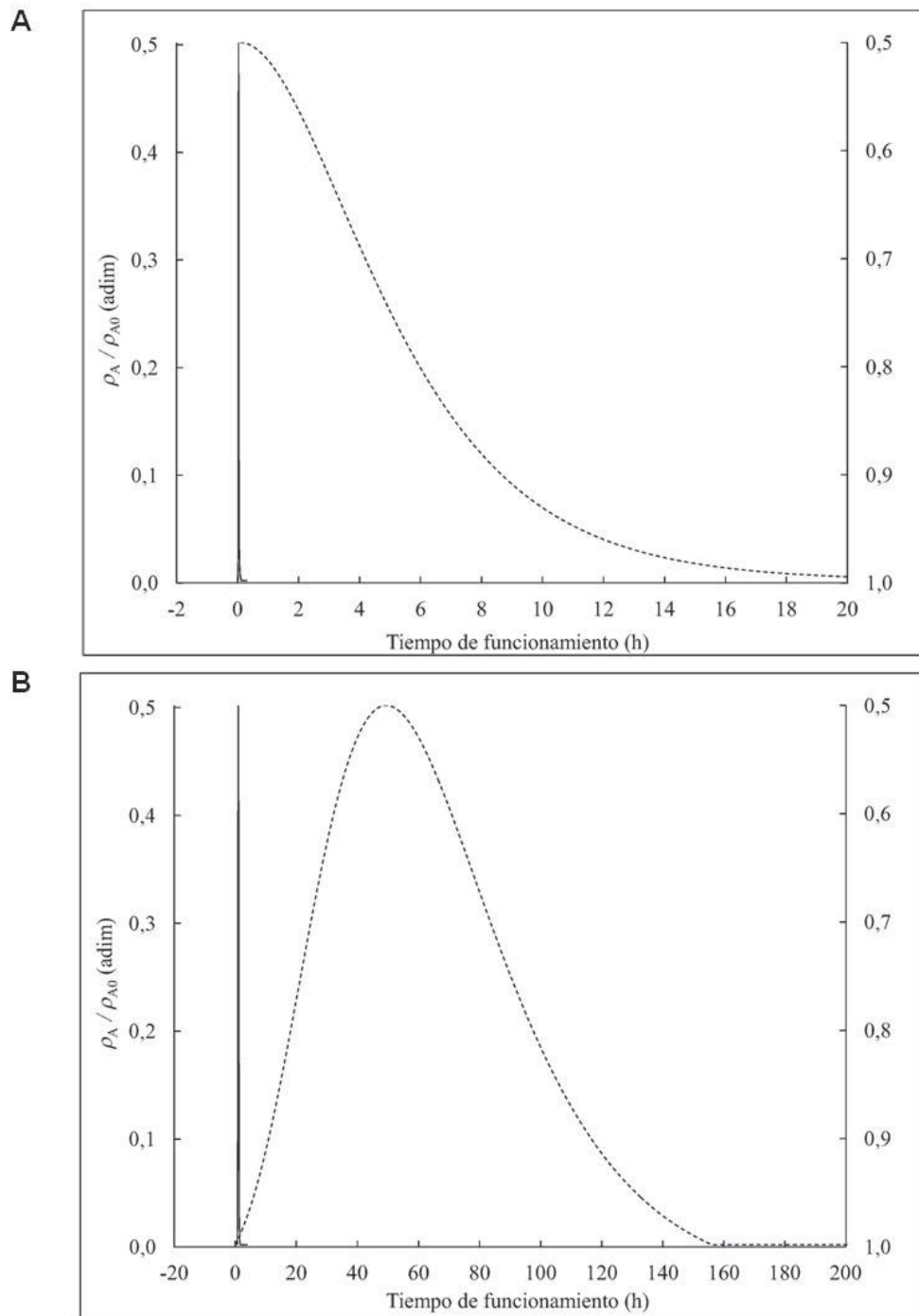


Figura 4-11. Concentración másica relativa (ρ_{A_t}/ρ_{A_0}) de Br^- (trazo continuo) y de As (trazo discontinuo) en función del tiempo de funcionamiento a la salida de los reactores R3 (A) y R5 (B), modelada según la ecuación (3-76), en el caso del Br^- , y simulada con la ecuación (4-87), en el caso del As. Los valores de la concentración másica de Br^- corresponden a los de la figura 3-7 divididos entre la concentración másica de Br^- en la alimentación ($\rho_{\text{Br}^-_0}$).

Esta derivada se aproxima, como indica la ecuación (4-87), por el cociente incremental entre las diferencias finitas de la concentración másica relativa de As y del tiempo [$\Delta(\rho_{\text{As}_t}/\rho_{\text{As}_0})/\Delta t$],

cuando estas tienden a cero, calculadas cada 0,1 h, a partir de datos simulados con la ecuación (4-63) para los extremos del intervalo (n y $n - 1$). Esta derivada, así calculada para los reactores R3 (A) y R5(C), se grafica en función del tiempo transcurrido desde la inyección de los trazadores, y se obtienen sendas curvas sintéticas.

En efecto, la figura 4-11 muestra que el pico de Br^- , representante de la velocidad media del agua, y el pico de As, representante de la velocidad media de este elemento, no solo se separan mejor en el R5 que en el R3, sino que esta mejor separación permite, además, distinguir la forma de campana de Gauss del pico de As. Estos resultados indican, por un lado, que el As experimenta un retardo mayor en el R5 que en el R3 y, por el otro, que en este reactor, una porción del As llega al final de la columna con una velocidad similar a la velocidad media del agua. Todo esto explica, por ejemplo, que transcurrido un tiempo de funcionamiento de 25 h, equivalente al tamaño de la ZTM hasta el límite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en el R5, este reactor continúa removiéndole As al agua de alimentación, mientras el R3, por el contrario, pierde esa capacidad mucho antes, *c.a.* de las 20 h.

4.3.2.2. Concentración másica de flúor

La figura 4-12 muestra la evolución de la concentración másica de F (ρ_F) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la salida de los reactores R3 (A), R4 (B) y R5 (C) y modelada según la ecuación (4-65). Esta ecuación se ajustó con los valores de los coeficientes k_F y $k_{d_{\text{HAb},F}}$, que reúne la tabla 4-4, a todos los datos experimentales, excepto a los del R5, debido a que el tiempo de funcionamiento (o el volumen de agua tratada) resultó exiguo para detectar el paso de la ZTM a la salida del reactor. En el agua tratada, la concentración másica de F osciló entre $0,5$ y $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ en el R3, entre $0,1$ y $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ en el R4 y entre $0,003$ y $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ en el R5. En el agua afluyente, por otra parte, promedió $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ en el R3, $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ en el R4 y $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ en el R5; asimismo, todos los valores medidos fueron mayores de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ —valor de referencia superior de la concentración másica de F en el agua potable que rige en la zonas de la República Argentina donde las temperaturas anuales media y máxima son $14,7 \text{ }^\circ\text{C}$ y $17,6 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2).

Los valores de la concentración másica de F en el agua tratada fueron menores que en el agua afluyente y aumentaron con el volumen de agua tratada hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4, cuando terminaron los experimentos, una tendencia que se hubiera prolongado hasta 1268 L en el R3 y hasta 1410 L en el R4, cuando se habría alcanzado el equilibrio, según predice la ecuación (4-65). En cambio, se mantuvieron constantes y tendieron a cero con el volumen de

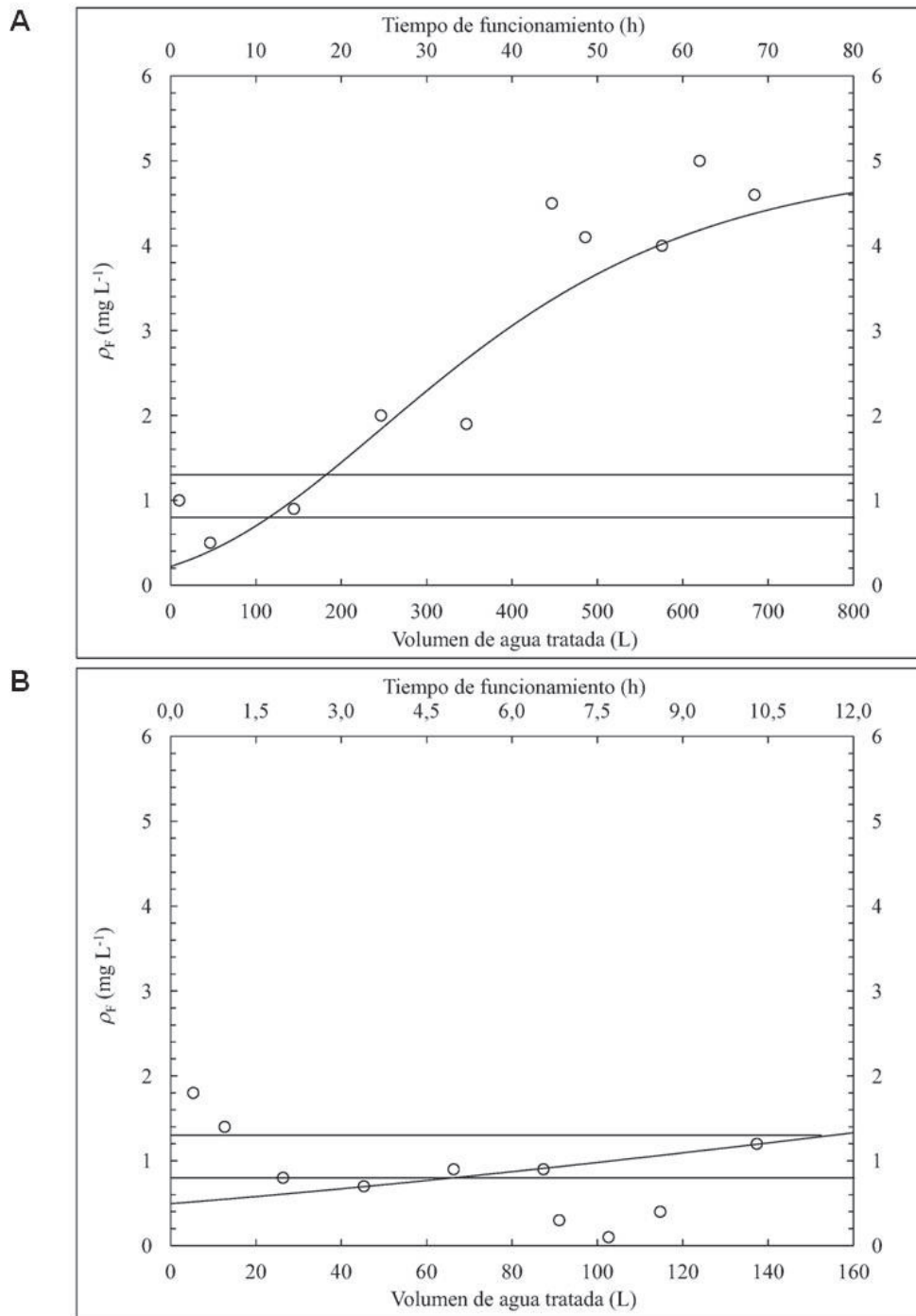


Figura 4-12. Concentración másica de F (ρ_F) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la salida (\circ) de los reactores R3 (A), R4 (B) y R5 (C), y modelada (línea continua) según la ecuación (4-65). Esta se ajustó a los datos experimentales con los valores de dos parámetros, las constantes de velocidad de primer orden para la reacción química entre el F y la HAb (k_F) y para la desactivación de la HAb ($k_{d_{HAb,F}}$). Los valores de k_F y $k_{d_{HAb,F}}$ pueden consultarse en la tabla 4-4. Las líneas continuas paralelas representan los valores de referencia superior ($1,3 \text{ mg L}^{-1}$) e inferior ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) de la concentración másica de F en el agua potable que rigen en la República Argentina en las zonas donde las temperaturas anuales media y máxima son $14,7 \text{ }^\circ\text{C}$ y $17,6 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La concentración másica de F en el agua afluente promedió $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (R3), $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ (R4) y $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ (R5).

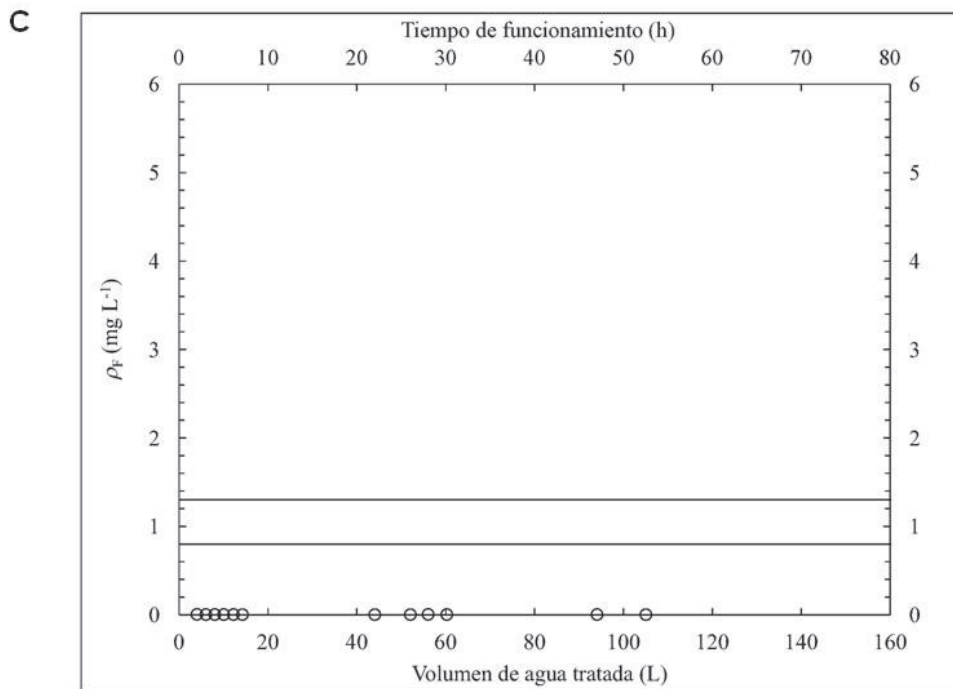


Figura 4-12. Continuación.

agua tratada hasta 108 L en el R5, cuando terminó el experimento. Solo cinco excepciones en el R4 muestran valores de la concentración másica de F en el agua tratada que, aún menores que en el agua afluente, disminuyeron y no aumentaron con el volumen de agua tratada, como predice la tendencia. Se trata de un par de puntos, entre 5 y 25 L, y una tríada, entre 86 y 109 L. En este conjunto, el desvío se atribuye al mismo problema de representatividad de las muestras que se explicó para la concentración másica de As (\Rightarrow *supra* § 4.3.2.1.), mientras que en el par, esa concentración másica de F mayor que la esperada la explicaría la adsorción del F sobre las partículas finas que la HAb mantiene adheridas al inicio del experimento (debajo de los 25 L), seguida de la re-suspensión y el arrastre de estas con el agua tratada, una hipótesis que la refuerzan los valores de la cantidad de sólidos suspendidos que se midieron en ambos puntos, excepcionalmente mayores en el agua tratada que en el agua afluente (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.2.).

Por otro lado, los valores de la concentración másica de F en el agua tratada fueron menores de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ hasta 180 L en el R3, hasta 146 L en el R4 y hasta 108 L en el R5, el punto final del experimento. En suma, los reactores R3, R4 y R5 proveyeron, respectivamente, 774 L, 146 L y 108 L (ver tabla 3-2) de agua con valores de la concentración másica de F menores o iguales que los del agua afluente, mientras que esos valores no excedieron el valor de referencia superior ($1,3 \text{ mg L}^{-1}$) en los primeros 180 L en el R3 y en el volumen total de agua tratada en el R4 (146 L) y en el R5 (108 L). En el caso del R5, además, estuvieron muy por debajo de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ —valor de referencia inferior de la concentración másica de F en el agua potable que

rige en la zonas de la República Argentina donde la temperatura anual media es de 14,7 °C y la máxima, de 17,6 °C— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2). Estos resultados indican que los reactores, independientemente de su modo de operación, más o menos intensivo, le remueven al agua de consumo humano una parte del F que moviliza; en consecuencia, el R3, el R4 y el R5 mejoran la calidad del agua de consumo humano hasta esos volúmenes límite y la mantienen por encima de ellos. Sin embargo, el agua tratada por este último, si se utilizara, debería mezclarse con agua cruda hasta alcanzar una concentración másica de F de 0,8 mg L⁻¹, el valor de referencia inferior.

En cuanto a la evolución de la capacidad del reactor de lecho fijo catalítico de HAb para remover F, se presentan los rendimientos de los modelos I (R3 y R4) y II (R5). En primer lugar, el R3 y el R4 proveyeron volúmenes semejantes de agua de concentración másica de F menor de 1,3 mg L⁻¹; por lo tanto, el volumen de agua tratada en que dicha magnitud es menor que este valor de referencia no depende de la frecuencia de encendido, mayor en el R3 (67 d, 1 vez d⁻¹) que en el R4 (11 d, 1 vez semana⁻¹), ni de las variables cuyos valores medios difieren poco entre ambos reactores, como la concentración másica de F inicial (5,0 mg L⁻¹ en el R3 y 4,6 mg L⁻¹ en el R4), la velocidad superficial (35 cm min⁻¹ en el R3 y 41 cm min⁻¹ en el R4) y el tiempo de residencia (2,8 min en el R3 y 2,3 min en el R4). Por eso, como para la concentración másica de As, las curvas de ruptura del R3 y del R4 son idénticas, solo que la de este último se construyó a partir de más puntos experimentales (11 vs. 3) en el intervalo comprendido entre 0 y 160 L; en consecuencia, definió mejor la tendencia hacia el equilibrio.

En segundo lugar, el R5 proveyó un volumen de agua “libre de F”, es decir, de concentración másica de F menor de 0,005 mg L⁻¹, al menos 108 veces mayor que el R4. Una vez más, la triplicación de la longitud del lecho, fundamentalmente, y la disminución de ocho veces de la velocidad superficial, en menor medida, incrementaron veinte veces el tiempo de residencia en el R5 respecto al R4. Este resultado explica la evolución de la capacidad para remover F del modelo II respecto al modelo I, que se expresa en grado máximo, según muestra la figura 4-12 C, luego de alcanzar hasta el final del experimento una curva de ruptura asintótica al tiempo de funcionamiento (o al volumen de agua tratada), una peculiaridad que revela a la ZTM aún lejana de la salida del reactor. Por ello, el modelo II es capaz de suministrar un volumen mucho mayor de agua tratada de concentración másica de F menor de 1,3 mg L⁻¹, un volumen que solo se habría precisado si se hubiera prolongado el experimento, pues esa peculiaridad, además, impidió que en el R5 se modelizara la cinética de adsorción del F sobre la HAb.

4.3.3. Cálculos de diseño

La tabla 4-6 resume los valores de los *EBCT*, las velocidades superficiales, las masas de HAb dentro de cada reactor y los volúmenes de agua tratada hasta los puntos de ruptura en los objetivos del tratamiento ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ o $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para el As), todos ellos elementos de entrada con los que se calcularon los rendimientos específicos de la HAb y se ajustaron dos dimensiones de la columna del reactor a escala real: la longitud del lecho (z) y el diámetro interno (d_c).

Tabla 4-6. Elementos de entrada y rendimiento específico de la HAb para diseñar el reactor a escala real.

| Reactor | Elementos de entrada | | | | | Rendimiento específico | |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| | u_s (cm min^{-1}) | <i>EBCT</i> (min) | w_{HAb} (g) | $V_{H_2O_{bk}}$ (L) | | R_{sp} (L g^{-1}) | |
| | | | | $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ | $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$ | $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ | $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$ |
| R3 | 35 | 2,8 | 370 | 0 | 44 | 0 | 0,12 |
| R4 | 41 | 2,3 | 390 | 0 | 51 | 0 | 0,13 |
| R5 | 6 | 47 | 884 | 76 | 143 | 0,086 | 0,16 |
| R6 | 6 | 47 | 927 | 0 | 51 | 0 | 0,055 |

u_s es la velocidad superficial; *EBCT*, el tiempo de contacto de lecho vacío; w_{HAb} , la masa de HAb dentro de cada reactor; $V_{H_2O_{bk}}$, el volumen de agua tratada hasta el punto de ruptura en el objetivo del tratamiento y R_{sp} , el rendimiento específico de la HAb.

4.3.3.1. Rendimiento específico de la hidroxiapatita biológica

El rendimiento específico de la HAb hasta el punto de ruptura en $50 \mu\text{g L}^{-1}$, el objetivo más laxo del tratamiento, fue igual a $0,12 \text{ L g}^{-1}$ en el R3, a $0,13 \text{ L g}^{-1}$ en el R4, a $0,16 \text{ L g}^{-1}$ en el R5 y a $0,055 \text{ L g}^{-1}$ en el R6. En cambio, hasta el punto de ruptura en $10 \mu\text{g L}^{-1}$, el objetivo más restrictivo del tratamiento, fue 0 L g^{-1} en todos los reactores excepto en el R5, que fue igual a $0,086 \text{ L g}^{-1}$. Estos resultados señalan que si el *EBCT* permanece constante, como ocurre entre el R3 y el R4 o entre el R5 y el R6, el rendimiento específico no varía, solo si el agua afluyente es de composición química similar, como sucede en el primer par (0,12 y 0,13); en cambio, disminuye a medida que aumenta en el agua el grado de enriquecimiento con As, como sucede en el R6 (0,055) respecto del R5 (0,16). Por otra parte, si el *EBCT* aumenta y la composición química del agua afluyente es similar, como sucede entre el R5 y el R3 (o el R4), el rendimiento específico, tanto hasta $50 \mu\text{g L}^{-1}$ como hasta $10 \mu\text{g L}^{-1}$, aumenta; en este caso, 30% (desde 0,12 hasta 0,16) y 100% (desde 0 hasta 0,086), respectivamente, cuando el *EBCT* crece desde 2,3 min hasta 47 min.

Por otra parte, los objetivos de los tratamientos para que la concentración másica de As en el agua tratada no exceda los valores de referencia de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ o de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, estimados por las

concentraciones máscicas relativas de As (ρ_{As_t}/ρ_{As_0} , con ρ_{As} igual a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ o $50 \mu\text{g L}^{-1}$), son en todos los casos mayores de 0,05 ($\rho_{As_t}/\rho_{As_0} = 0,15$ o $0,76$; $0,13$ o $0,66$; $0,13$ o $0,67$ y $0,09$ o $0,46$, para el R3, el R4, el R5 y el R6, respectivamente). Por lo tanto, el primer término del segundo miembro de la ecuación (4-79), el que representa la cantidad de As que transporta el agua tratada con una concentración máscica menor que el valor de referencia, no es despreciable frente a la cantidad de As que retiene la HAb. Por consiguiente, de esta ecuación se despejó la capacidad de adsorción de As de la HAb media (q_{As,HAb_c}) y se calcularon los valores de esta magnitud en los límites de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ($3 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R3, $5 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R4, $10 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R5 y $5 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R6) y de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ($6 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R5).

Estos valores son menores que los del equilibrio termodinámico (q_{As,HAb_e}), predichos por la ecuación (4-21), ($7 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R3, $9 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R4 y el R5 y $12 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R6), excepto en el caso del R5, en el límite de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, donde los valores son prácticamente iguales. En este límite, entonces, la capacidad de adsorción de As de la HAb y su valor en el equilibrio no difieren en el R5, en tanto que difieren 57% en el R3 y 44% en el R4. Si bien el valor de la capacidad de adsorción de As de la HAb es un límite termodinámico, y como tal, insuperable, la eficiencia es máxima cuando se alcanza. En este sentido, la coincidencia entre q_{As,HAb_c} y q_{As,HAb_e} constituye otro indicador que revela la mejora en el funcionamiento del modelo II (R5) respecto del modelo I (R3 y R4). Como también, la diferencia que persiste en el límite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (33%) señala que aún puede mejorarse el funcionamiento del R5. En otro orden, estos valores de q_{As,HAb_e} relativamente pequeños fundamentan en parte la solidez ambiental del reactor de lecho fijo catalítico de HAb (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.7.).

4.3.3.2. Diámetro de la columna y longitud del lecho de hidroxiapatita biológica

La principal implicancia práctica del resultado anterior es que la modificación de la escala del reactor experimental se calcula a partir de un valor de la velocidad superficial de 6 cm min^{-1} y otro del EBCT de 47 min, característicos del modelo II, el único capaz de suministrar agua tratada con una concentración máscica de As menor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (76 L en el sitio Médanos) y menor de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (143 L en el sitio Médanos y 51 L en el sitio Los Pereyra). El cálculo de las dimensiones de la columna en el reactor a escala real se reseña a continuación:

$$z \geq 6 \frac{\text{cm}}{\text{min}} 47 \text{ min} \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \Rightarrow z \geq 2,8 \text{ m}$$

$$d_c = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot 30 \text{ L min} \cdot 1000 \text{ cm}^{32} \cdot 100 \text{ mm}^2 \cdot 1 \text{ d} \cdot 1 \text{ h}}{\pi \cdot 6 \text{ d cm} \cdot 1 \text{ L} \cdot 1 \text{ cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 60 \text{ min}} \right)} \Rightarrow d_c = 21 \text{ mm}$$

Las dimensiones de la columna en el reactor a escala real, 21 mm de diámetro y una longitud del lecho de HAb mayor o igual que 2,8 m, se aproximan a las del reactor experimental; por consiguiente, en honor a la simplicidad, se mantienen en aquel las dimensiones de la columna de este, 25 mm y 3 m, respectivamente. Los valores del diámetro de la columna se asemejan, pues son del mismo orden de magnitud el caudal de diseño para una familia tipo de cuatro personas (30 L d^{-1}) y la velocidad volumétrica de flujo promedio de cada reactor experimental ($2,0 \text{ L h}^{-1}$, es decir, 48 L d^{-1}). Una columna de 25 mm de diámetro, además, asegura el suministro de 30 L d^{-1} en tan solo 15 h de funcionamiento diarias, en tanto que una de 21 mm de diámetro exigiría que el reactor funcionara de modo ininterrumpido durante las 24 h.

Asimismo, es preciso especificar el modo de calcular el volumen de agua tratada con una determinada característica que proveerá un reactor a escala real a partir de los datos recolectados de un reactor experimental. Vale aclarar que, aún en el caso más sencillo, cuando ambos reactores tienen la misma longitud del lecho, resulta incorrecto plantear una relación de proporcionalidad directa entre los volúmenes de agua tratada, con el del reactor más grande como incógnita, y los diámetros de las columnas. En realidad, no son las primeras potencias de estos sino sus cuadrados los que intervienen en el cálculo del volumen. Cuando se comparan sistemas de tamaño distinto, excepto en los reactores PoU, el volumen de agua tratada se expresa en función de magnitudes normalizadas: la cantidad de volúmenes de poro, como se anticipó en § 4.1.4.3., o también, la cantidad de volúmenes de lecho. De este modo, dados un *EBCT* y una velocidad superficial, la cantidad de volúmenes de lecho de agua tratada que provee un reactor experimental es la misma que proveerá un reactor a escala real. Por ejemplo, si un reactor a escala real requiere un caudal de diseño de 400 L d^{-1} , a partir de los datos del modelo II, se calculan una longitud del lecho de HAb de 3 m y un diámetro de la columna de 76 mm. Por lo tanto, si el reactor experimental, de 1,5 L de volumen de lecho, provee 76 L de agua tratada con una concentración másica de As menor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, lo que equivale a 51,6 volúmenes de lecho, el reactor a escala real, de 13,6 L de volumen de lecho, proveerá también 51,6 volúmenes de lecho, que equivalen, en este caso, a 702 L de agua tratada, es decir, 51,6 veces 13,6 L.

4.3.3.3. Oportunidades de mejora

Como corolario puede establecerse que un reactor de lecho fijo catalítico de HAb equipado con una columna de 25 mm de diámetro, un lecho de 3 m de longitud, relleno de 884 g de HAb_{mm} , a una velocidad volumétrica de flujo de 2 L h^{-1} y una tasa de funcionamiento de 15 h diarias, proveerá un caudal de 30 L d^{-1} de agua de consumo humano con una concentración másica de As menor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, adecuado para satisfacer la demanda de una familia de cuatro personas.

Por consiguiente, el usuario deberá reemplazar la masa de HAb_{mm} cada 2,5 días (después de 37,5 h de funcionamiento en las que el reactor habrá suministrado 76 L de agua, el volumen de ruptura en $10 \mu\text{g L}^{-1}$), es decir, doce veces al mes o 144 veces al año. Se trata nada menos que de 127 Kg de HAb_{mm} en un año.

Ahora bien, el rendimiento global del proceso de producción de HAb_{mm} promedia 20% (\Rightarrow *supra* § 2.3.1.3.), por lo tanto, esta cantidad de HAb_{mm} equivale a 635 Kg de hueso vacuno; asimismo, como la masa de hueso de un animal vivo mide aproximadamente 50 Kg (\Rightarrow *supra* § 2.1.5.2.), esta cantidad representa trece animales. Tal vez un número excesivo para la hacienda de una finca en el hábitat rural disperso, aunque despreciable frente a 143 mil t año⁻¹, la oferta potencial de hueso vacuno que, en la República Argentina, supera una vigilancia sanitaria, y no llega a los hogares de los consumidores de carne (\Rightarrow *supra* § 2.1.5.2.). Esta cantidad alcanzaría para abastecer de agua de consumo humano más salubre a 225197 hogares como el del sitio Médanos, o sea, 900787 personas, *c.a.* el 54% de la población rural dispersa que, en este país, potencialmente consume agua enriquecida con As por encima del valor de referencia más restrictivo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) (\Rightarrow *supra* § 1.4.2.2.).

Con el objeto de mejorar la eficiencia del reactor a escala real, se evalúan, a continuación, tres oportunidades de mejora complementarias, a saber: el aumento del *EBCT*, el uso de columnas múltiples y la disminución del tamaño de partícula del adsorbente. Tanto la primera como la última acción provocan el descenso de la caída de presión; por eso, cada una tiende a un valor límite, superior, en el primer caso, e inferior, en el segundo, de modo tal que esta no exceda los 10 cm H₂O (1000 Pa), el valor de diseño que asegura que el reactor funcione alimentado por gravedad, sin necesidad de una bomba que impulse el agua a su través.

El aumento del *EBCT* se alcanza aumentando la longitud del lecho, con el fin de extenderle al reactor su autonomía, es decir, el tiempo máximo que puede funcionar sin repostar. Dados el área de la sección transversal de la columna ($A_c = 4,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), la densidad aparente de la *HAb* ($\rho_{bHAb} = 600 \text{ kg m}^{-3}$), la velocidad volumétrica de flujo ($F_0 = 2 \text{ L h}^{-1}$), los coeficientes de velocidad de la desactivación de la *HAb* ($k_{dHAb,As} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) y de la quimiadsorción ($k_{As} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^3$) y las concentraciones máscas de As en la alimentación ($\rho_{As_0} = 75 \mu\text{g L}^{-1}$) y en el objetivo del tratamiento ($\rho_{As_t} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$), la longitud del lecho (z) necesaria para que, durante el tiempo de funcionamiento t , el reactor suministre agua con una concentración máscica de As menor que este objetivo se calcula con la ecuación (4-85). Asimismo, con la ecuación (3-65) se calcula la incidencia sobre la caída de presión (Δp_t) de la longitud del lecho, a la temperatura de funcionamiento ($T = 298 \text{ K}$), dados la porosidad de este ($\varepsilon = 0,6$), el diámetro medio de la partícula de *HAb* ($\bar{d}_p = 1,125 \text{ mm}$), la velocidad superficial

($u_s = 6 \text{ cm min}^{-1}$), la viscosidad ($\mu = 8,91 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$) y la densidad del fluido ($\rho_f = 1,0 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$) y las constantes ($a = 1,75$ y $b = 150$).

La tabla 4-7 reúne los valores de la longitud del lecho de HAb para autonomías comprendidas entre 2,5 y 5,0 días, el punto donde se alcanza el límite superior del *EBCT*.

Tabla 4-7. Aumento del *EBCT* del R5 y rendimiento específico de la HAb en función de la autonomía.

| Autonomía | | Aumento del <i>EBCT</i> | | | Rendimiento | | |
|-----------|-----------------|-------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------|----------------------------------|
| (d) | <i>t</i> (h) | <i>z</i> (m) | $-\Delta p_t$ (cm H ₂ O) | <i>EBCT</i> (min) | $V_{H_2O_{bk10}}$ (L) | w_{HAb} (g) | R_{sp} (L g ⁻¹) |
| 2,5 | 37,5 | 3 | 3 | 50 | 76 | 884 | 0,085 |
| 3,5 | 52,5 | 6 | 4 | 100 | 105 | 1768 | 0,059 |
| 4,5 | 67,5 | 9 | 7 | 150 | 135 | 2652 | 0,051 |
| 5,0 | 75,0 | 12 | 10 | 200 | 150 | 3536 | 0,042 |

t es el tiempo de funcionamiento, la variable independiente en la ecuación (4-85), equivalente a una tasa de funcionamiento de 15 h diarias a una velocidad volumétrica de flujo de 2 L h^{-1} .

El valor máximo de la longitud del lecho que incrementa la autonomía del reactor hasta 5,0 días ($75,0 \text{ h}$ a una tasa de funcionamiento de 15 h d^{-1}) y, por consiguiente, establece en 200 min el valor límite superior del *EBCT* es de 12 m. Si se incrementara la longitud del lecho por encima de este valor, aumentaría la caída de presión hasta $10 \text{ cm H}_2\text{O}$, un valor igual al de diseño, que dificultaría la alimentación del reactor por gravedad. Asimismo, cuadruplicar el *EBCT* del R5 (desde 50 min hasta 200 min) cuadruplica también la masa de HAb_{mm} del reactor (desde 884 g hasta 3536 g), sin embargo, apenas duplica el volumen de agua tratada hasta los puntos de ruptura en $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (desde 76 L hasta 150 L) y en $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (desde 164 L hasta 245 L). No obstante esta mejora en el funcionamiento del reactor, el rendimiento específico del adsorbente disminuye desde $0,085 \text{ L}_{H_2O} \text{ g}^{-1}_{HAb}$ hasta $0,042 \text{ L}_{H_2O} \text{ g}^{-1}_{HAb}$. Este indicador revela, en realidad, que la mejora es aparente y no real, pues señala un aprovechamiento de la HAb_{mm} más ineficiente, producto de que 200 min excede el valor del *EBCT* razonable. Este resultado se aprecia con mayor nitidez en la figura 4-13, una representación simultánea de las curvas de ruptura del R5 para distintos *EBCT* y del rendimiento específico del adsorbente en función del *EBCT*.

La parte A de la figura 4-13 muestra la evolución de la concentración másica de As (ρ_{As}) con el volumen de agua tratada y el tiempo de funcionamiento para *EBCT* (y tiempos másicos expresados en 10^6 Kg s m^{-3}) de 50 min ($\tau'_{50} = 2,0$), 100 min ($\tau'_{100} = 4,0$), 150 min ($\tau'_{150} = 6,0$) y 250 min ($\tau'_{250} = 9,9$), modelada a la salida del R5 según la ecuación (4-64). Esta ecuación se ajustó con los valores de los coeficientes $k_{As} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ Kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^3$ y

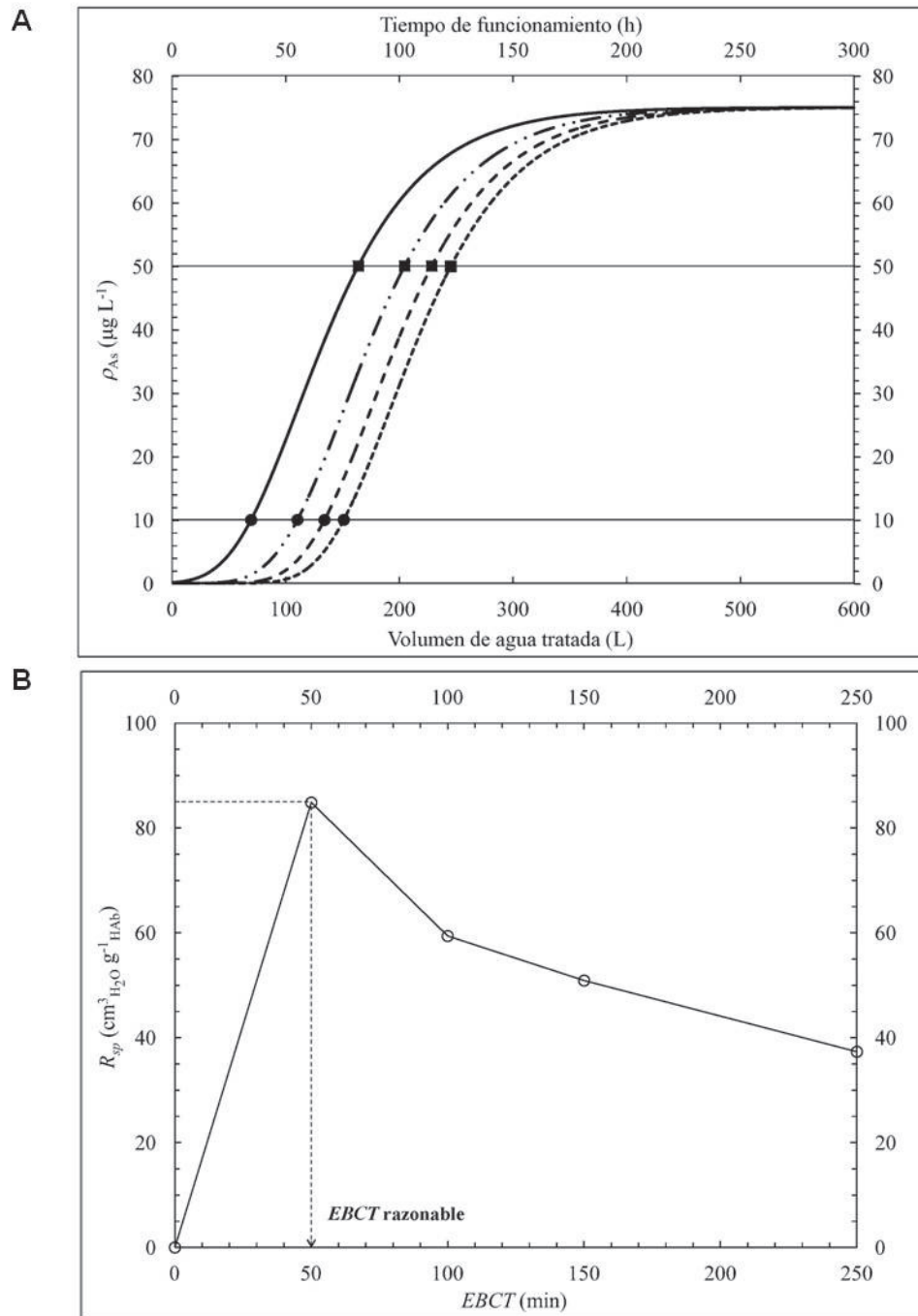


Figura 4-13. (A) Concentración másica de As (ρ_{As}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento para EBCT de 50 min (—), 100 min (---), 150 min (— · —) y 250 min (····), modelada a la salida del R5 según la ecuación (4-64). Para cada tiempo másico expresado en 10^6 Kg s m^{-3} ($\tau'_{50} = 2,0$; $\tau'_{100} = 4,0$; $\tau'_{150} = 6,0$ y $\tau'_{250} = 9,9$), esta se ajustó con $k_{As} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ Kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^3$ y $k_{d_{\text{HAB}, \text{As}}} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, dos valores tomados de la tabla 4-4. Las líneas continuas paralelas representan los valores de referencia de la concentración másica de As en el agua potable que rigen en la República Argentina, en las regiones cuyos suelos tienen alto contenido del elemento ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) y en las demás regiones ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). Se resaltan los puntos de ruptura en $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (●) y en $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (■). (B) Rendimiento específico de la HAB en el objetivo del tratamiento ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), expresado en $\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}} \text{g}^{-1}_{\text{HAB}}$, en función del EBCT. Las líneas de unión de los puntos son para ayuda visual.

$k_{d_{HAb,As}} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, tomados de la tabla 4-4. Se aprecia que el volumen de agua tratada en cada punto de ruptura aumenta a medida que el *EBCT* aumenta, y es igual a cero hasta un *EBCT* mínimo, porque la longitud del lecho debe ser mayor que la longitud de la ZTM, de lo contrario, la concentración de adsorbato en el efluente excederá inmediatamente el objetivo del tratamiento. De esta parte de la figura se interpolan, para cada *EBCT*, los valores de los volúmenes de agua tratada en el objetivo del tratamiento, expresados en L, (76, 105, 135 y 150), que se dividen entre la masa de adsorbente, expresada en g, (884, 1768, 2652 y 3536), para obtener los rendimientos específicos (R_{sp}), expresados en $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1}_{\text{HAb}}$, (0,085, 0,059, 0,051 y 0,042). La parte B de la figura 4-13, por su parte, muestra la evolución del rendimiento específico de la HAb con el *EBCT*. Se aprecia que a partir de un valor, el *EBCT* razonable (50 min), el rendimiento específico disminuye con el *EBCT*.

Ciertamente, el aumento del *EBCT* por encima de 50 min no constituye una oportunidad de mejora real. Cabe evaluar, en este momento, si el uso de columnas múltiples sí lo es. Como bien reseñan Thomas y Crittenden (1998: 108), es usual que en un reactor de lecho fijo catalítico donde la fase móvil es líquida, más de una columna funcione conectada en paralelo, en serie o, simultáneamente, en paralelo y en serie. Solo se utiliza una columna cuando la longitud de la ZTM y el caudal de diseño son pequeños (un caudal pequeño es, por ejemplo, el de un sistema domiciliario). En cambio, se utilizan columnas múltiples en paralelo, cuando la longitud de la ZTM es pequeña y el caudal de diseño es grande, y en serie, por el contrario, cuando la longitud de la ZTM es grande y el caudal de diseño, pequeño. Una combinación de la longitud de la ZTM y el caudal de diseño simultáneamente grandes, requeriría de columnas múltiples en serie y en paralelo. La longitud de la ZTM está correlacionada con la *LUB*, como se vió, un parámetro de diseño aún mejor que la primera. En el R5, los tiempos de ruptura y estequiométrico, según se aprecia en la figura 4-9, son de 25 h y 60,3 h, por lo tanto, con la ecuación (4-84), se calcula una *LUB* de 1,8 m y, con la ecuación (4-82), una *LES* de 1,2 m. Una *LUB* grande en relación con la *LES* revela que se utilizó completamente una fracción pequeña de la longitud del lecho, solo el 40%. Es para estos casos, con el objeto de incrementar esta cantidad, que se prescribe el uso de dos columnas en serie.

En realidad, se trata de tres columnas. Dos, efectivamente, conectadas en serie, la primera en la posición adelantada y la segunda en la posición retrasada; y una tercera, fuera de línea, en la posición de recambio. Este tipo de configuración, denominada secuencia adelanto-retraso (en inglés, *Lead/Lag*, *Lead/Trim* o, también, *Lead/Guard*), prevé un mayor rendimiento de la HAb si, por ejemplo, se la distribuye en dos columnas conectadas en serie de 25 min de *EBCT* cada una en lugar de acomodarla en una sola columna de 50 min de *EBCT*. La figura 4-14 ilustra el

modo de funcionamiento secuencial adelanto/retraso de las dos columnas conectadas en serie. El modo de funcionamiento secuencial adelanto-retraso consta de dos ciclos de dos fases cada uno. En el ciclo I, en la fase I, la ZTM se forma dentro de la columna I, en la posición “adelantada”, y se mueve hacia la columna II, en la posición “retrasada”. En la fase II, una vez que en el agua tratada, es decir, en el efluente de la columna II, se alcanza el volumen de ruptura (76 L), finaliza el ciclo I. En el ciclo II, en la fase I, la columna II sustituye en la posición adelantada a la columna I, que se retira de servicio y se le reemplaza la HAb agotada por HAb nueva, al tiempo que la columna III, con HAb nueva, sustituye a la columna II en la posición retrasada. La ZTM se mueve desde la columna II hacia la columna III. En la fase II, una vez que en el agua tratada, es decir, en el efluente de la columna III, se alcanza el volumen de ruptura, finaliza el ciclo II. La columna III sustituye en la posición adelantada a la columna II, que se retira de servicio y se le reemplaza la HAb agotada por HAb nueva, al tiempo que la columna I, con HAb nueva, sustituye en la posición retrasada a la columna III. Y de esta manera, una y otra vez, en tanto sea necesario, se reinicia el funcionamiento.

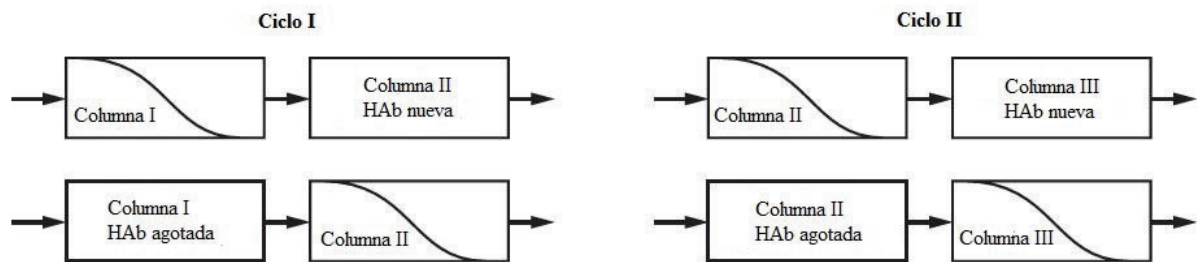


Figura 4-14. Funcionamiento secuencial adelanto-retraso (*Lead/Lag*) de dos columnas conectadas en serie. Adaptado de Crittenden, J. C., Rhodes Trusell, R., Hand, D. W., Howe, K. J. y Tchobanoglous, G. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 1.^a ed. Copyright 2012. John Wiley & Sons, Inc.

La secuencia adelanto-retraso asegura que la mayor parte de la ZTM, y también de la *LUB*, avance desde la columna en la posición adelantada hasta la columna en la posición retrasada antes de retirar de servicio la primera, para asegurar que la capacidad de adsorción de la HAb sea lo más cercana posible a su valor de equilibrio. Para que toda la ZTM alcance la columna retrasada y asegurar, de esta manera, que la HAb esté completamente saturada, es decir, exhausta, la longitud de cada columna tiene que ser mayor que la *LUB* (1,8 m). Por este motivo, se ajusta a 2 m (y no a 1,5 m) la longitud del lecho de HAb de cada una de las columnas del reactor a escala real. Como la *LUB* es constante, se mantiene de 1,8 m; en cambio, la *LES* es ahora de 2,2 m, lo que representa, en este caso, una fracción de la longitud del lecho que se utiliza completamente del 55% ($100 \times 2,2 \text{ m} \div 4,0 \text{ m}$). En consecuencia, un reactor a escala real de 67 min de *EBCT*, formado por una columna de 4 m de longitud de lecho, rellena de

1179 g de HAb, genera una caída de presión de 3 cm H₂O y asegura, a una tasa de funcionamiento de 15 h d⁻¹, una autonomía de 3 d, en los que provee 90 L de agua de consumo humano con una concentración másica de As menor de 10 µg L⁻¹. En cambio, si el reactor funcionara en el modo secuencial adelanto-retraso y se utilizara, no el 55%, sino el 100% de la longitud del lecho, el rendimiento sería un 45% mayor; es decir, se obtendrían 130 L de agua de consumo humano de esa característica. Todo lo antedicho en este párrafo presagia, ciertamente, una mejora real del funcionamiento, cuya verdadera magnitud, no obstante, deberá obtenerse de un experimento a escala piloto.

La tercera oportunidad de mejora complementaria es la disminución del diámetro medio de partícula de la HAb ($\overline{d_p}$). La subestimación de la porosidad del lecho de HAb en la etapa de diseño, redundó en un valor conservador de esa magnitud (1,125 mm), que podría reducirse, manteniendo la caída de presión por debajo de 10 cm de H₂O, hasta 0,35 mm para un lecho de 3 m de longitud (\Rightarrow *supra* §§ 2.2.1.5. y 3.3.3.2.). Y hasta 0,40 mm, en cambio, para el lecho de 4 m de longitud configurado según el modo secuencial adelanto-retraso. La disminución del diámetro medio de la partícula, igual que la disminución de la velocidad superficial, desplaza el tiempo de ruptura hasta un valor mayor del tiempo de funcionamiento, y reduce el tamaño de la ZTM. Es decir, el frente de transferencia de masa tiende al frente estequiométrico, lo que aumenta la longitud de la sección de equilibrio, y con ella, el área IDCAI (definida en la figura 4-3), que representa la capacidad de adsorción de As de la HAb utilizada. Este aumento del grado de control termodinámico del reactor, en detrimento del control cinético, aumenta el rendimiento específico de la HAb. Sin embargo, no se conoce un modo fidedigno de predecir la magnitud del beneficio que producirá esta medida. Como trabajo a futuro, en consecuencia, resta combinar el modo de funcionamiento secuencial adelanto-retraso con el menor tamaño de partícula posible.

Ahora bien, el uso de columnas múltiples y la disminución del tamaño de partícula son oportunidades de mejora de carácter general para todo reactor de lecho fijo catalítico. Ambas contribuyen a optimizar el funcionamiento del reactor y aseguran, en consecuencia, que la capacidad de adsorción de As de la HAb (q_{As,HAb_c}) en el punto de ruptura iguale la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_{As,HAb_e}). Sin embargo, no alcanzan para explicar la eficiencia superior de los adsorbentes comerciales respecto de los de bajo costo. Esta superioridad se manifestó, por ejemplo, en aguas naturales de Klamath Falls (Oregon, Estados Unidos de América) y de Courtpara (Kushtia, Bangladesh), de concentraciones másicas de As medias de 31,5 µg L⁻¹ (Chen, Lal *et al.*, 2011: 23) y de 155 µg L⁻¹ (Hussam y Munir, 2007), respectivamente, donde los reactores (descritos en \Rightarrow *supra* § 1.3.2.2.) Kinetic[®] y AdEdge[®], en el primer caso, y SONO[®], en el se-

gundo, proveyeron al menos 3785 L, 11356 L (Chen, Lal *et al.*, 2011: 63-64) y 125000 L (Hussam y Munir, 2007) de agua tratada con una concentración de As menor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Estos resultados revelan rendimientos específicos de los adsorbentes ARM 200, Bayoxide E33 y CIM de $8,35 \text{ L g}^{-1}$, $8,67 \text{ L g}^{-1}$ y de entre $12,5$ y 25 L g^{-1} , respectivamente. Puede apreciarse que el rendimiento específico de la HAb ($0,086 \text{ L g}^{-1}$) es dos órdenes de magnitud menor que los del ARM 200, el Bayoxide E33 y el CIM.

Si bien la concentración másica de As en el agua de Klamath Falls es relativamente baja y el rendimiento específico excepcional del CIM admite, además, una explicación cinética (según señalan Hussam y Munir (2007), la reacción de complejación entre este y el As es de orden cero respecto de la concentración másica de As en el agua afluente y, por lo tanto, independiente de esta), el mayor rendimiento específico de los adsorbentes (B) comerciales tiene un fundamento netamente termodinámico. El valor de $q_{\text{As,B}_e}$ es el límite termodinámico que impone la ecuación (4-21), en el modelo de Langmuir, o la expresión $q_{\text{As,B}_e} = K_{F_{\text{As,B}}} \rho_{\text{As}}^{1/n}$, en el modelo de Freundlich. A temperatura constante y para toda agua de composición química constante, depende solo de $K_{L_{\text{As,B}}}$ y $q_{\text{As,B}_{\text{emax}}}$, en el primer caso, o de $1/n$ y $K_{F_{\text{As,B}'}}$, en el segundo. En efecto, Cope *et al.* (2014), con $1/n = 0,3$ y $K_{F_{\text{As,HFO}}} = 4 \mu\text{g}_{\text{As}} \text{ mg}_{\text{HFO}}^{-1} (\text{L}/\mu\text{g}_{\text{As}})^{1/n}$, valores de los parámetros de Freundlich medidos por Badruzzaman, Westerhoff y Knappe (2004), calcularon de *c.a.* $16000 \mu\text{g g}^{-1}$ la capacidad de adsorción de As del HFO granular, un adsorbente similar al ARM 200 y el Bayoxide E33, en equilibrio con una disolución de concentración másica de As de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Este indicador para la HAb, calculado con la ecuación (4-21) a partir de $K_{L_{\text{As,HAb}}} = 0,0715 \text{ L mg}^{-1}$ y $q_{\text{As,HAb}_{\text{emax}}} = 1,60 \text{ mg g}^{-1}$ (Czerniczyniec, 2008: 103), alcanza un valor de $11,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Es decir, por encima de tres órdenes de magnitud menor que el que corresponde a la interacción del HFO con el As.

Si aún existe un margen de mejora para que los biocarbones, carbones y cenizas modificados con Fe alcancen la capacidad de adsorción de los adsorbentes comerciales, como bien afirman Cope *et al.* (2014), ese margen es, en general, mucho mayor para un adsorbente sin modificar, como se aprecia en el caso de la HAb. Por eso, como trabajo a futuro se propone la síntesis de una HAb modificada con Fe. Bien sea a partir de impregnar con una disolución de Fe los fémures vacunos meteorizados —antes de la destilación seca— o el carbón de hueso, adaptando las técnicas de Schwertmann y Cornell (2000), que Botto, González, Gazzolli y Soto (2013) propusieron y utilizaron para modificar aluminosilicatos naturales. O por qué no a partir de una hipotética reacción de estado sólido entre el carbón de hueso y un óxido de Fe, seguramente a una temperatura mayor que la de la destilación seca, sobre un lecho de brasas de leña. Como todo

adsorbente nuevo, esta HAb modificada con Fe [HAb (Fe)] deberá caracterizarse con los mismos análisis fisicoquímicos que la HAb y su interacción con el As deberá evaluarse a partir de estudios cinéticos y de equilibrio, antes de validarse en un reactor de lecho fijo catalítico.

4.4. CONCLUSIONES

- En el reactor de lecho fijo catalítico de HAb instalado en el hábitat rural disperso, dadas la caída de presión y la composición química del agua afluente constantes, el mínimo diámetro medio del gránulo de HAb; el tiempo de contacto de lecho vacío razonable, determinado por la velocidad superficial mínima y la longitud del lecho de HAb máxima; y el diámetro interno de la columna máximo aumentan el volumen de agua tratada con una concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$, el valor de referencia en el agua potable que rige en las regiones de la República Argentina cuyos suelos no tienen alto contenido de As.
- Ese reactor de lecho fijo catalítico de HAb, además, inmoviliza simultáneamente una parte mayor del F que transporta esa misma agua y suministra, por lo tanto, agua tratada con una concentración másica de F menor o igual que $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, el valor de referencia inferior en el agua potable que rige en las zonas de la República Argentina donde las temperaturas anuales media y máxima son $14,7 \text{ }^\circ\text{C}$ y $17,6 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.
- La velocidad de desaparición de As, un término de la ecuación de continuidad del reactor experimental de lecho fijo catalítico de HAb, mediante la cual se realizan cálculos de diseño, se expresa a partir de un modelo cinético sencillo de primer orden, tanto para la quimiadsorción del As sobre la HAb como para la desactivación de esta.
- En el agua bicarbonatada sódica enriquecida naturalmente con As y F, el primer elemento alcanza el valor de ruptura en el objetivo del tratamiento antes que el segundo; en consecuencia, limita el funcionamiento del reactor de lecho fijo catalítico de HAb, cuya ecuación de continuidad depende de la velocidad de desaparición de As y no de la de F.
- El reactor a escala real de lecho fijo catalítico de HAb que asegura un caudal de 30 L d^{-1} , la cantidad mínima de agua para cubrir las necesidades de consumo (bebida y preparación de alimentos) de una familia tipo de cuatro personas, se diseña a partir de la modificación de la escala de su semejante experimental de prueba en planta piloto.

5. VALIDACIÓN DEL PROCESO DE DISEÑO Y DESARROLLO DEL REACTOR QUÍMICO

5.1. INTRODUCCIÓN

5.1.1. Objetivo específico OE₄ e hipótesis de investigación H₄

En el capítulo 4 se estableció la combinación óptima de las variables de diseño del reactor de lecho fijo catalítico de HAb, que conecta eficientemente a esta con el agua natural enriquecida con As y F, impulsada solo por la gravedad, para que, en el hábitat disperso, trate un volumen mayor de agua con una concentración másica de As y de F menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Asimismo, se demostró que el reactor a escala real, que satisface las necesidades de consumo de una familia tipo de cuatro personas, se diseña a partir del aumento de la escala de su semejante experimental de prueba en planta piloto. Este capítulo trata, en general, sobre la validación del proceso de diseño y desarrollo del reactor de lecho fijo catalítico de HAb; y, en particular, sobre la evaluación, en relación con los requisitos formulados en las entradas del diseño y desarrollo (\Rightarrow *supra* tabla 1-6), de la comunicación, de las características técnicas accesorias, complementarias de las hidrodinámicas (\Rightarrow *supra* §§ 3.3.2. y 3.3.3.) y de las concentraciones másicas de As o F en el agua tratada (\Rightarrow *supra* §§ 4.3.2.1. y 4.3.2.2.), y de las demás características socioeconómicas.

Por consiguiente, en este capítulo se desarrolla el objetivo específico OE₄, cuyo enunciado se transcribe a continuación:

- OE₄. Validar el rendimiento del reactor de lecho fijo catalítico de HAb respecto de las características técnicas accesorias (calidad del agua, robustez, fiabilidad, funcionamiento

seguro y solidez ambiental) y las características socioeconómicas (económicas, comunicación, conveniencia y aceptación social).

Una parte de este objetivo se estudió mediante el enfoque cuantitativo, y contrastó la hipótesis de investigación **H₄**, cuyo enunciado se transcribe a continuación:

- **H₄**. El reactor de lecho fijo catalítico de HAb, instalado en el hábitat rural disperso, produce agua tratada que cumple los requisitos legales (concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$; concentración másica de F comprendida entre 0,8 y $1,3 \text{ mg L}^{-1}$; concentración másica de Ca menor o igual que 160 mg L^{-1} ; concentración másica de P menor o igual que 304 mg L^{-1} ; concentración másica de dureza total menor o igual que $400 \text{ mg L}^{-1}\text{CaCO}_3$; concentración másica de SDT menor o igual que 1500 mg L^{-1} ; turbidez menor o igual que 3 UNT; pH comprendido entre 6,5 y 8,5; Coliformes menor o igual que 3 NMP; *Escherichia Coli* en 100 mL: ausencia y *Pseudomona Aeruginosa* en 100 mL: ausencia) y cumple los requisitos técnicos adicionales (cantidad de agua igual que 30 L d^{-1} , funcionamiento seguro, robustez, fiabilidad y solidez ambiental) y económicos (costo del agua tratada menor o igual que $468,75 \text{ ARS mes}^{-1}$).

La otra parte del objetivo **OE₄**, el estudio de las características sociales, se trató mediante el enfoque cualitativo, a partir de un diseño mediante el cual los beneficiarios se desempeñan como investigadores: el diseño de investigación-acción participativo —o cooperativo—.

5.1.2. Diseño de investigación-acción participativo

En sentido estricto, un estudio cualitativo es único e irrepetible. Es en sí mismo un diseño de investigación. Fundamentalmente porque tanto el ambiente como el contexto evolucionan mientras el tiempo transcurre; porque es el investigador, y no un sistema de medida, el instrumento de recolección de los datos; en consecuencia, los procedimientos de los estudios cualitativos no pueden estandarizarse. Tampoco pueden obtenerse réplicas de los “experimentos”. Por todo esto, el concepto diseño representa en la investigación cualitativa una idea distinta que en la investigación cuantitativa. Mientras en esta, se trata del plan o estrategia que se desarrolla para obtener la información que tal investigación requiere —los diseños son preconcebidos, particularmente los experimentales¹—; en la investigación cualitativa representa solo el abordaje general que se utilizará en el proceso de investigación. El diseño, en este caso, es menos rígido. Es simplemente

¹ A diferencia de la observación de fenómenos naturales, donde el investigador se desempeña como observador pasivo, en un experimento lo hace como agente activo: manipula la variable independiente en algunos objetos o sujetos —el grupo experimental— para medir el efecto sobre la variable dependiente; introduce uno o más controles, es decir, objetos o sujetos a los que no le manipula la variable independiente —el grupo testigo, de control o de comparación—; y asigna aleatoriamente los objetos o sujetos a uno u otro grupo (Polit y Hungler, 1991: 117-120).

un marco dentro del cual se realizan la inmersión inicial y la inmersión profunda en el ambiente, la permanencia en el campo, la recolección y el análisis de los datos y la generación de teoría. Los diseños genéricos de la investigación cualitativa son la teoría fundamentada, los diseños etnográficos, los diseños narrativos² y los diseños de investigación-acción.

Si bien es cierto que, a menudo, resulta difícil circunscribir una investigación cualitativa a los límites de un diseño de investigación, no es menos cierto que la investigación-acción posee una característica que define su identidad y la distingue, por supuesto, del enfoque cuantitativo, pero también de los demás diseños de la investigación cualitativa: el investigador se despoja de la neutralidad. En efecto, la Universidad de Jaén (n.d.) define a la *investigación-acción* como un “diseño basado en el posicionamiento de intervención —no neutro ni distante— del investigador, cuya acción y participación, junto a la de los grupos implicados, ayuda a transformar la realidad a través de dos procesos, conocer y actuar, pues su finalidad es práctica, la de que los participantes puedan dar respuesta a un problema a partir de sus propios recursos (conocimiento y reflexión, intervención, acción y resolución)”. En síntesis, el investigador informa, media, busca, ayuda, participa, promueve y se implica en el cambio.

Hernández Sampieri *et al.* (2010: 509-515) expresan la visión técnico-científica de un diseño de investigación-acción mediante un proceso de cuatro etapas. En la de observación, se detecta, clarifica y diagnostica el problema de investigación. Es decir, inmersión en el campo mediante, se recolectan datos, se generan categorías, temas e hipótesis; en consecuencia, el resultado es el planteo del problema de investigación. En la etapa de planificación se elabora un programa para resolverlo o introducir el cambio social. Mientras se siguen recolectando datos, se establecen los objetivos, las estrategias, las acciones, los recursos y el cronograma, es decir, se obtiene un programa con las soluciones prácticas. En la etapa de implementación y verificación, se pone en marcha el programa y, a la vez, se evalúan los resultados. Una vez más, se recolectan datos, a partir de los cuales, de ser necesario, se redefine el problema de investigación, se ajusta el plan, que una vez readecuado, vuelve a implementarse. Por último, en la etapa de acción, se ajusta aún más el plan de acuerdo a las contingencias. La secuencia se repite tantas veces hasta que se resuelve el problema de investigación o se alcanza el cambio social.

Asimismo, la visión deliberativa le aporta al diseño de investigación-acción la interpretación humana, la comunicación interactiva, la negociación y la descripción detallada. Y la visión

² Según Hernández Sampieri *et al.* (2010: 490-521), el diseño de *teoría fundamentada* utiliza un procedimiento sistemático cualitativo para generar una teoría, basada en datos empíricos, que explique en un nivel conceptual una acción, una interacción o un área específica. Los *diseños etnográficos* investigan grupos o comunidades que comparten una cultura: el investigador selecciona el lugar, detecta a los participantes, recolecta y analiza los datos y, finalmente, obtiene como resultado un "retrato" de los eventos cotidianos. En tanto, en los *diseños narrativos* el investigador recolecta datos sobre las historias de vida y las experiencias de ciertas personas para describirlas y analizarlas.

emancipadora, faculta a los participantes a generar un cambio social profundo a través de la investigación y asegura, al mismo tiempo, que esta, además de diagnosticar y de producir conocimiento, forje la conciencia de los individuos. De acuerdo con el grado de intervención de los participantes en la investigación y el de relevo de la subordinación entre los participantes y el investigador, el diseño de investigación-acción se clasifica en práctico y participativo. Mientras en el primero, los miembros de la comunidad limitan su participación casi exclusivamente a la etapa de implementación y verificación, en tanto, el liderazgo lo ejercen el investigador y uno o varios miembros del grupo o comunidad; en el diseño de *investigación-acción participativo*, al menos algunos miembros del ambiente se involucran en cada etapa del proceso de investigación, en tanto que la colaboración del grupo es equitativa y plena. En palabras de Hernández Sampieri *et al.* (2010: 510), en la investigación-acción participativa (IAP) o cooperativa, los miembros del grupo, organización o comunidad “fungen como coinvestigadores”. Ander-Egg (1990: 34), el argentino exponente de la IAP más renombrado, revela el objetivo estratégico que esta, en cuanto promueve la participación de la gente y crea condiciones para el fortalecimiento de las organizaciones de base, pretende alcanzar: un proyecto político y un modelo de sociedad, en términos generales, democrática y participativa.

5.1.3. Plan de seguridad del agua

El plan de seguridad del agua (PSA, también conocido como WSP, por sus siglas en inglés: *Water Safety Planning*) es la herramienta adecuada para evaluar la característica social más sensible, en gran medida transversal a las demás características técnicas y socioeconómicas: la comunicación. Comprende esencialmente la evaluación y la priorización de los riesgos para la salud de un sistema de abastecimiento de agua potable (o de consumo humano), desde la cuenca hasta las instalaciones del usuario; incluyendo la obra de captación de agua, subterránea, superficial o pluvial; el tratamiento (si existiera) y la red de distribución, por tuberías, en los sistemas centralizados, o sin tuberías, en los sistemas comunitarios y domésticos. Ayuda a la comunidad a gestionar de manera continua esos riesgos, y se diseña para sistemas preexistentes o nuevos de cualquier envergadura. Si bien un plan de seguridad del agua no es una receta, sino una herramienta flexible que debe adaptarse a las necesidades locales, en general, los que se desarrollan e implementan para los sistemas comunitarios y domésticos se descomponen en seis tareas principales, integradas en el ciclo de mejora continua que presenta la figura 5-1.

La WHO (2012: 7) determinó las preguntas clave que generan las tareas principales y los resultados clave que se esperan de estas. En efecto, la primera tarea principal, *involucrar a la comunidad y congregar un equipo PSA*, genera la pregunta clave ¿quién necesita, quién debe y

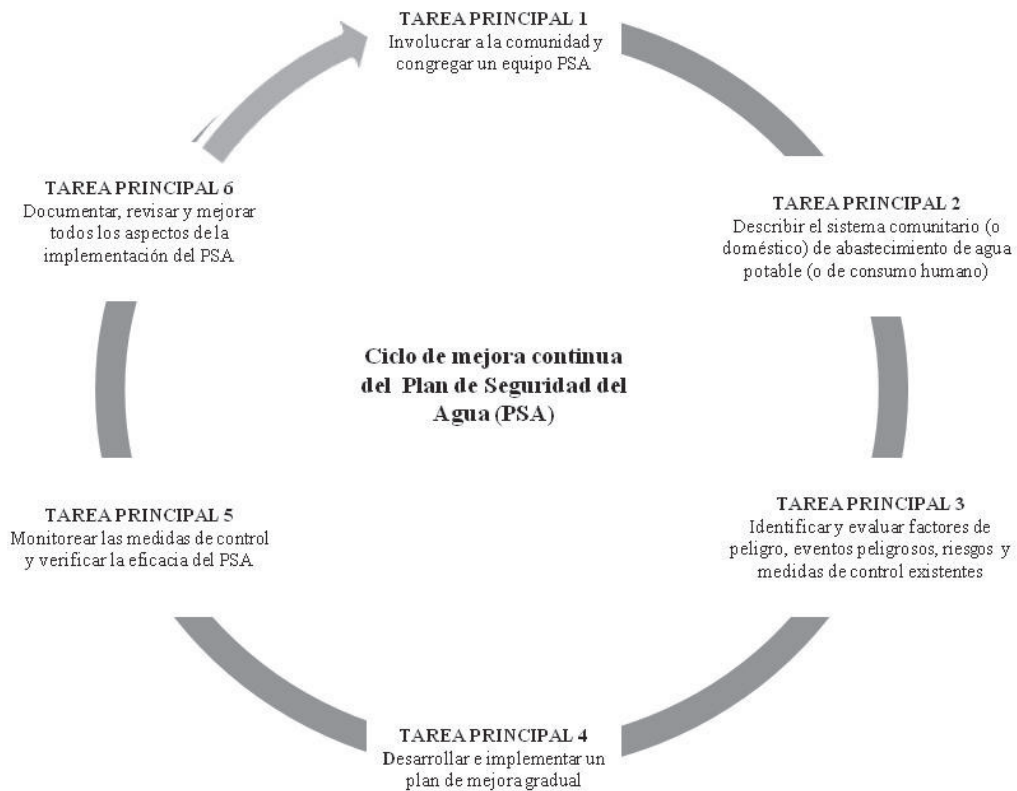


Figura 5-1. Ciclo de mejora continua del Plan de Seguridad del Agua. Adaptado de WHO. *Water Safety Planning for Small Community Water Supplies - Step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities*. Copyright 2012. World Health Organization.

quién quiere involucrarse?, y se esperan estos resultados clave:

- a) una comunidad empoderada por medio del interés y la autogestión de su sistema de abastecimiento de agua potable (de consumo humano);
- b) el apoyo, en la unidad administrativa (barrio, manzana, parroquia) interesada, del personal de las oficinas de agua y de salud o de organizaciones no gubernamentales (ONG) expertas; y
- c) la conexión con las políticas gubernamentales prevalecientes, las normas de calidad de agua, las leyes y los estatutos, las disposiciones o los reglamentos locales.

La segunda tarea principal, *describir el sistema comunitario (o doméstico) de abastecimiento de agua potable (o de consumo humano)*, en los casos de hábitat disperso, exactamente *describir el sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano*, genera la pregunta clave ¿hemos captado exactamente los detalles de nuestro sistema de abastecimiento de agua de consumo humano?, y se espera este resultado clave:

- d) la documentación apropiada del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo

humano (con dibujos, mapas, fotos, registros de calidad de agua y registros relevantes de gestión e institucionales).

La tercera tarea principal, *identificar y evaluar factores de peligro, eventos peligrosos, riesgos³ y medidas de control existentes*, genera la pregunta clave ¿cuán serio es el riesgo de que los factores de peligro causen daños a las personas expuestas?, y se esperan estos resultados clave:

- e) el conocimiento mejorado de los factores de peligro, los eventos peligrosos y los riesgos relacionados con la salud pública en el sistema y
- f) el entendimiento mejorado de cómo los factores de riesgo están siendo abordados en este momento (qué medidas de control existen en el lugar y si son adecuadas y eficaces).

La cuarta tarea principal, *desarrollar e implementar un plan de mejora gradual*, genera la pregunta clave ¿cómo llegamos hasta donde queremos estar?, y se esperan estos resultados clave:

- g) la búsqueda de oportunidades para mejorar la calidad del agua de consumo humano (a partir de medidas de control modificadas o nuevas);
- h) las acciones prioritarias identificadas para mejorar la gestión y la seguridad del abastecimiento, incluyendo los cronogramas propuestos y los recursos necesarios; y
- i) el compromiso de la comunidad para implementar las mejoras

La quinta tarea principal, *monitorear las medidas de control y verificar la eficacia del PSA*, genera la pregunta clave ¿están funcionando el plan y las medidas de control?, y se esperan estos resultados clave:

- j) un monitoreo operativo e inspecciones demostrativos de que las medidas de control funcionan eficazmente; y
- k) la verificación de que el PSA es apropiado y funciona eficazmente para proveer agua de consumo humano más segura.

La sexta, y última, tarea principal, *documentar, revisar y mejorar todos los aspectos de la implementación del PSA*, genera la pregunta clave ¿qué necesitamos hacer para asegurar que el PSA funciona bien y para mejorarlo de modo continuo?, y se esperan estos resultados clave:

- l) los procedimientos de gestión sólidamente establecidos para las situaciones normales, incidentales y de emergencia compartidos con el equipo PSA y aquellos responsables de la gestión del sistema de abastecimiento comunitario;

³ Según las *Guías para la calidad del agua de consumo humano* de la OMS (2018b: 58 y 63), un *factor de peligro* “es un agente biológico, químico, físico o radiológico que tiene el potencial de causar daños”; un *evento peligroso* “es un incidente o situación que puede conducir a la presencia de un peligro (lo que puede ocurrir y cómo) y un *riesgo* “es la probabilidad de que los factores de peligro identificados causen daños a las poblaciones expuestas en un marco de tiempo específico, incluida la magnitud del daño y/o sus consecuencias”. Asimismo, las *medidas de control* “son actividades o procesos que se realizan en el sistema de abastecimiento de agua de consumo humano y se usan para eliminar o reducir considerablemente la ocurrencia de un peligro para la seguridad del agua. Estas medidas se aplican en su conjunto para garantizar que el agua de consumo humano cumpla de modo sistemático con las metas de protección de la salud”.

- m) las actividades de apoyo establecidas para integrar el enfoque PSA a las operaciones de abastecimiento de agua (por ejemplo, entrenamiento y educación); y
- n) el establecimiento de procesos para revisar periódicamente el PSA garantiza que este permanezca actualizado y eficaz, y propicie mejoras graduales en el abastecimiento de agua.

5.1.4. Las comunidades de Médanos y Los Pereyra

Los antecedentes profesionales y personales del investigador director de esta tesis doctoral determinaron que las localidades de Médanos, en la Provincia de Buenos Aires, y Los Pereyra, en la Provincia de Tucumán, resultaran elegidas para llevar a cabo la validación del proceso de diseño y desarrollo del reactor de HAb para la remoción de As del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas, en adelante referida simplemente como la validación. A continuación se reseña la localización de los sitios Médanos y Los Pereyra; así como sus aspectos, físicos, políticos y demográficos, más relevantes.

El sitio Médanos, cuya localización muestra la figura 5-2, debe su nombre a la proximidad con la localidad de Médanos, en tanto, esta se lo debe a los accidentes geográficos del lugar. Situada en el extremo sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, a $38^{\circ} 49' 40''$ de latitud sur y $62^{\circ} 41' 43''$ de longitud oeste, y una elevación de 34 metros sobre el nivel del mar (m. s. n. m) (Google, n.d.-b), Médanos es la cabecera del partido de Villarino, que limita al norte con los partidos de Puan, Tornquist y Bahía Blanca; al sur con el Río Colorado, que lo separa del partido de Patagones; al este con el Mar Argentino; y al oeste con la Provincia de La Pampa. Según el Censo Nacional de Población y Vivienda 2010, el partido de Villarino tiene una superficie de 11400 Km^2 , una población total de 31014 habitantes (hab) —de 35834 hab estimada al 1 de julio de 2019— y una densidad de población de $2,7 \text{ hab Km}^{-2}$ (INDEC, 2012a, 2016a).

El sitio Los Pereyra, cuya localización muestra la figura 5-3, debe su nombre a su ubicación sobre la comuna rural homónima. Situada en el este de la Provincia de Tucumán, a $26^{\circ} 56' 54''$ de latitud sur y $64^{\circ} 52' 50''$ de longitud oeste, y una elevación de 398 m. s. n. m (Google, n.d.-a), Los Pereyra pertenece al departamento Cruz Alta, que limita al norte con el departamento Burreyacu; al sur con el departamento Leales; al este con la Provincia de Santiago del Estero; y al oeste, separado por el Río Salí, con los departamentos Tafí Viejo, Capital y Lules. Según el Censo Nacional de Población y Vivienda 2010, Cruz Alta tiene una superficie de 1255 Km^2 , una población total de 180499 hab —de 216470 hab estimada al 1 de julio de 2019— y una densidad de población de $143,8 \text{ hab Km}^{-2}$; asimismo, su cabecera, la ciudad de La Banda del Río Salí, ubicada a tan solo 40 Km al noroeste del sitio Los Pereyra, forma parte del Gran San

Miguel de Tucumán, de 114 Km² y 800087 hab, la quinta aglomeración urbana de la República Argentina por el tamaño de la población (INDEC, 2012b, 2016b).

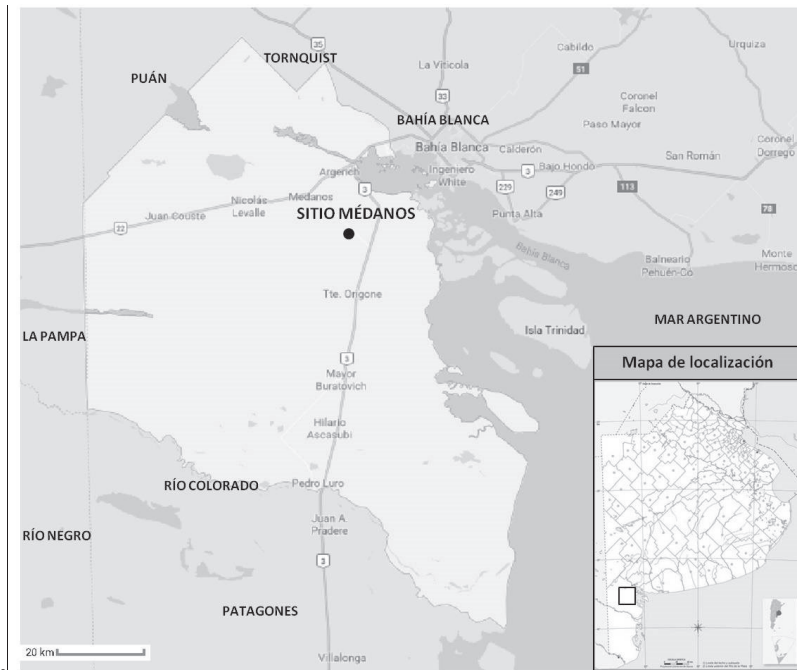


Figura 5-2. Mapa del sitio Médanos, cerca de Médanos, cabecera del partido de Villarino (destacado en tono más claro), en la Provincia de Buenos Aires (inserto), República Argentina. Adaptado de Google (n.d.). Villarino, Provincia de Buenos Aires [Mapa en *Google maps*] y de Instituto Geográfico Nacional de la República Argentina (n.d.). Provincia de Buenos Aires, República Argentina [Mapa]. Recuperados de <https://www.google.com.ar/maps> y de www.ign.gob.ar/AreaServicios/Descargas/MapasEscolares, respectivamente, el 16 de septiembre de 2019.



Figura 5-3. Mapa del sitio Los Pereyra, en el departamento Cruz Alta (destacado en tono más claro), en la Provincia de Tucumán (inserto), República Argentina. Adaptado de Google (n.d.). Cruz Alta, Provincia de Tucumán [Mapa en *Google maps*] y de Instituto Geográfico Nacional de la República Argentina (n.d.). Provincia de Tucumán, República Argentina [Mapa]. Recuperados de <https://www.google.com.ar/maps> y de www.ign.gob.ar/AreaServicios/Descargas/MapasEscolares, respectivamente, el 16 de septiembre de 2019.

La problemática del agua de consumo humano enriquecida naturalmente con As en ambas comunidades es bien conocida y está bastante estudiada. En cuanto a la zona aledaña al sitio Médanos, Auge, Espinosa Viale y Sierra (2013) y Auge (2014), sobre la base de 640 análisis de la concentración másica de As en muestras recogidas en 159 sitios, presentaron el mapa regional de As en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires. En él identificaron el bastón al sur de Bahía Blanca, que abarca los partidos de Villarino y Patagones, como una de las regiones donde el agua subterránea no es apta para el consumo humano. Asimismo, Campaña, Ariasca y Ángeles (2014) realizaron un estudio regional sobre un área más acotada, el sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, sobre la base de los análisis de las concentraciones másicas de As y de F en muestras recogidas en 25 sitios localizados en los partidos de Bahía Blanca, Coronel Pringles, Coronel Rosales, Coronel Suárez, Tornquist, Tres Arroyos y Villarino. Confirmaron, por un lado, la concentración másica de As mayor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ —valor de referencia en el agua potable que rige en las regiones de la República Argentina cuyos suelos no tienen alto contenido de As— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2, 2012: art. 1) en todos los sitios, incluido Mayor Buratovich, una localidad situada a 58 Km al sur del sitio Médanos; y, por el otro, la concentración másica de F mayor de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ —valor de referencia superior en el agua potable que rige en las zonas de la República Argentina donde las temperaturas anuales media y máxima son $14,7 \text{ }^\circ\text{C}$ y $17,6 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2), excepto en los sitios localizados en Coronel Suárez, Sierra de la Ventana y Villa Ventana.

En relación con la zona aledaña al sitio Los Pereyra, por su parte, Nicolli *et al.* (2009) estudiaron la hidrogeoquímica del As en el agua subterránea de la cuenca hidrogeológica de Burruyacú, donde se asienta el sitio Los Pereyra, a partir del análisis de la concentración másica de As en muestras recogidas en 69 sitios —pozos excavados someros (20), pozos profundos (21) y pozos artesianos (28)—. En primer lugar, los autores informaron que la concentración másica de As osciló entre $13,8$ y $1610 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana de $30,9 \mu\text{g L}^{-1}$), y que en todas las muestras excedió el valor de referencia ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). En segundo lugar, luego de desagregar los distintos tipos de pozos, precisaron que la magnitud osciló entre $15,8$ y $1610 \mu\text{g L}^{-1}$ (promedio de $160 \mu\text{g L}^{-1}$) en los pozos someros, entre $15,7$ y $144 \mu\text{g L}^{-1}$ (promedio de $41,1 \mu\text{g L}^{-1}$) en los pozos artesianos y entre $13,8$ y $36,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (promedio de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$) en los pozos profundos; por lo tanto, concluyeron que la concentración másica de As en el agua subterránea es bastante mayor en los pozos someros que en los pozos profundos y artesianos. En tercer lugar, señalaron que, entre todos los pozos someros, fue en el sitio Los Pereyra donde midieron los valores más altos de la concentración másica de As.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las variables cualitativas que componen la comunicación —la inmersión inicial de los investigadores del consorcio CNEA-UNSAM en los sitios Médanos y Los Pereyra; el involucramiento de las comunidades con los programas de validación; las habilidades de estas para describir los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios, para identificar los factores de peligro y los eventos peligrosos de los sistemas y para asegurar la sostenibilidad de los PSA— se establecieron para que el reactor de HAb alcance la categoría de servicio. En efecto, esta sección describe cómo se midieron esas variables, según un procedimiento de medida basado en la recolección y el análisis de los datos cualitativos que proponen Hernández Sampieri *et al.* (2010: 396 y 406-489). Esta sección describe, además, cómo se midieron las características técnicas accesorias y las demás características socioeconómicas —las económicas propiamente dichas, la conveniencia y la aceptación social—. Entre las características técnicas accesorias, más específicamente, las que se evaluaron en relación con los requisitos legales —los coliformes, la *Escherichia Coli*, la *Pseudomona Aeruginosa*, la cantidad de sólidos suspendidos o disueltos, el pH y las concentraciones máxicas de la dureza total, de Ca y de P— y con los requisitos técnicos adicionales —la robustez y fiabilidad y la solidez ambiental—.

5.2.1. Medición de la comunicación

5.2.1.1. Observación participante

La observación participante es una técnica adecuada para describir comunidades, contextos y ambientes y se aplicó, en este trabajo, para recopilar datos sobre la primera dimensión de la comunicación: la inmersión inicial en el campo. El investigador participó en la mayoría de las actividades —incluso almorzar, merendar o matear—, sin mezclarse completamente con los participantes —no compartió la vivienda—; preservó ante todo su rol de observador. Mediante esta técnica, se describió el ambiente físico, o entorno (tamaño, arreglo espacial o distribución, señales, accesos y sitios con funciones centrales), donde se ejecutó la validación; los ambientes social y humano, generados en ese ambiente físico; y, fundamentalmente, se elaboraron los retratos humanos de los participantes. La población en estudio estuvo compuesta por las siguientes unidades de observación: las personas, las actividades individuales y colectivas que desarrollan, así como los artefactos que utilizan; los hogares, las viviendas, los predios donde estas se establecen y, por supuesto, los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano. Los aspectos observados se registraron en anotaciones, descriptivas e interpretativas, y en el diario (o bitácora) de campo.

5.2.1.2. Entrevista cualitativa

La entrevista cualitativa complementó a la observación participante para recopilar datos durante la inmersión inicial en el campo. Se trata de un diálogo entre el entrevistador y el o los entrevistados; y, a diferencia de la entrevista cuantitativa, estructurada o semi-estructurada, es francamente abierta, pues su objetivo es obtener respuestas expresadas en “propias palabras” del entrevistado. Una guía general de contenido, en vez de un cuestionario rígido, conduce la entrevista abierta; por lo tanto, el entrevistador es quien administra la duración de esta, y, además, es quien posee la facultad de adecuar a las normas y el lenguaje del entrevistado, tanto la comunicación como las preguntas y el orden en que estas se formulan. Dicha guía estuvo compuesta de preguntas de opinión, ¿cree usted que el agua que consume a diario es satisfactoria en cuanto a cantidad y calidad?; de expresión de sentimientos, ¿cómo se siente con respecto a la calidad del agua que consume?; de conocimiento, ¿qué sabe usted de las causas que provocan la disminución de la calidad del agua que consume?, de antecedentes, ¿cuánto tiempo hace que tomó conocimiento acerca del deterioro de la calidad del agua?; y de simulación, ¿qué prioridad le asignaría a la mejora de la calidad del agua para consumo humano si usted desempeñara el cargo de intendente municipal de Villarino o de Cruz Alta? Las entrevistas se realizaron durante el primer día de la inmersión inicial, y se registraron tanto en notas en una libreta como en fotografías.

5.2.1.3. Muestreo de participantes voluntarios

El muestreo de participantes voluntarios es una técnica para recolectar muestras no probabilísticas, conocidas también como dirigidas, o guiadas por uno o varios propósitos. Este tipo de muestreo se aplicó en una instancia previa a la validación, durante la selección de los sitios; en virtud de que las personas finalmente elegidas como participantes respondieron de modo favorable a una invitación que había sido cursada a personas preseleccionadas, que satisfacían el perfil de habitante rural disperso de Médanos o Los Pereyra, cuya agua de consumo humano está enriquecida naturalmente con As. En segundo término, el muestreo de participantes voluntarios se aplicó, durante la validación, con el fin de congregarse los equipos PSA en cada sitio, y evaluar, en consecuencia, el involucramiento de la comunidad. Cada equipo PSA se formó con líderes del hogar y representantes de algunas instituciones. Los líderes vivieron en el sitio durante décadas. Conocen, por lo tanto, el sistema de abastecimiento de agua de consumo humano, cuya zona de captación, describieron de modo inmejorable. Además, operaron y mantuvieron los reactores de HAb durante la validación. De las instituciones, en cambio, participaron profesionales capaces de identificar y caracterizar riegos potenciales de un sistema de abastecimiento de agua potable, desde la cuenca hasta las instalaciones del usuario

5.2.1.4. Grupos de enfoque

Los grupos de enfoque, también denominados *focus groups*, por su nombre en inglés, o sesiones en profundidad, persiguen el objetivo de que un grupo de individuos forme un esquema o perspectiva de un problema. En este caso, dos grupos, los equipos PSA de los sitios Médanos y Los Pereyra, sesionaron una vez cada uno, de modo independiente, moderados por el investigador director de esta tesis, con motivo de describir su sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano, e identificar los factores de peligro y los eventos peligrosos en cada sistema. Cada sesión se registró en un informe, el informe de la sesión, que incluyó los datos de los participantes (edad, género, nivel educativo y otros datos relevantes para el estudio), la fecha y la duración de la sesión (horas de inicio y de finalización), los resultados de la sesión (incluidas la actitud y el comportamiento de los participantes hacia el moderador) y la bitácora de la sesión (incluidas las observaciones del moderador, relevadas por otro investigador, dada la imposibilidad de ese de tomar notas durante la sesión). El grupo de enfoque analiza cómo se construye significado grupalmente, en contraposición con la entrevista cualitativa, que explora en detalle la narrativa individual; en cambio, al igual que esta técnica de recolección de datos cualitativos, se apoya en una guía de tópicos estructurada, semi-estructurada o abierta.

Cada grupo de enfoque describió el sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano de su sitio apoyándose en una guía de tópicos semi-estructurada, la lista modelo para describir un sistema de abastecimiento de agua corriente en hogares y locales que propone la WHO (2012: 14) y se desarrolla en el APÉNDICE E. Identificó en el sistema, además, los factores de peligro y los eventos peligrosos apoyándose, en este caso, en dos guías de tópicos estructuradas, de aplicación consecutiva: la de indicios de problemas, de salud de la población y estéticos del agua, causados por sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano contaminados y la de peligros y eventos peligrosos en la cuenca, en la obra de captación y en las instalaciones del usuario, que propone la WHO (2012: 18 y 20) y reproducen las tablas E-1 y E-2. Asimismo, los grupos de enfoque complementaron el trabajo de escritorio con inspecciones visuales en las obras de captación, guiados por los formularios de inspección sanitaria (WHO, 1997) recomendados por la WHO (2012: 21). Los grupos de enfoque produjeron dos resultados relevantes: los croquis de los sistemas domésticos de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios, y los elementos de entrada para elaborar la matriz de riesgos de cada sistema.

5.2.1.5. Matriz de riesgos

La matriz de riesgos es una metodología para evaluar los riesgos relacionados con cada peligro y evento peligroso y ordenarlos en un *ranking*; es decir, “una clasificación de mayor a menor, útil

para establecer criterios de valoración”, según define el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018). Una matriz de riesgos complementa a la evaluación de riesgo descriptiva, otra metodología renombrada, que se focaliza exclusivamente en listar y ordenar los eventos peligrosos. La matriz de riesgos, además de cumplimentar esa primera etapa, les permitirá a los equipos PSA, a la vista de la eficacia de las medidas de control existentes, evaluar, para cada evento peligroso que señalaron los grupos de enfoque, la probabilidad de que acontezca realmente y el tamaño de la consecuencia que provocaría en la comunidad si ocurriera.

Los equipos PSA adoptaron las definiciones de las distintas categorías de la probabilidad (probable, posible y poco probable) y de la consecuencia (efecto grave, efecto leve y efecto menor o nulo) que propone la WHO (2012: 25) y reproduce la tabla E-3. La combinación entre los niveles de probabilidad y los de consecuencia origina una matriz con tres niveles de riesgo (alto, medio y bajo), como muestra la tabla E-4, para los que, una vez más, los equipos PSA adoptaron las definiciones que propone la WHO (2012: 25) y reproduce la tabla E-5. La matriz de riesgos es el resultado de una evaluación del riesgo, y configura el insumo fundamental de la gestión del riesgo. En este sentido, la WHO (2012: 26) señala que a una calificación de riesgo alta le corresponde una gestión del riesgo de prioridad alta, porque las medidas de control urgen una mejora; a una calificación de riesgo media, le corresponde una gestión de riesgo de prioridad en el mediano o largo plazo, si las medidas de control vigentes necesitan mejoras, o un programa de monitoreo operativo y vigilancia, si estas son adecuadas; en tanto, si la calificación de riesgo es baja, la gestión del riesgo no es prioritaria.

5.2.1.6. Enfoque de las barreras múltiples

La locución barreras múltiples tiene su origen en la industria nuclear, según acredita el *Diccionario Español de Ingeniería* de la Real Academia de Ingeniería (2014), que la define como “dos o más barreras naturales o tecnológicas independientes que, en un repositorio radiactivo, contribuyen de manera redundante a aislar los residuos radiactivos e impedir la migración de radionucleidos procedentes del mismo”. Por extensión, la WHO (2012: 30) predica del enfoque de las barreras múltiples que “consiste en un sistema integrado de actividades y procesos que colectivamente garantizan la seguridad del agua potable”. En concreto, el enfoque se aplicó, en los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra, durante la revisión de las opciones disponibles para controlar los riesgos identificados y la selección de medidas de control nuevas, una etapa preliminar del desarrollo y la implementación de un plan de mejora progresivo. La tabla E-6 muestra las medidas de control típicas que propone la WHO (2012: 31) para la cuenca, la obra de captación y las instalaciones del usuario.

5.2.1.7. Planes de mejora y de control

Los planes de mejora y de control garantizan la sostenibilidad⁴ de los PSA de los sitios Médanos y Los Pereyra, más allá de la duración de la validación. Constituyen aplicaciones parciales de la técnica 5W1H, una lista de verificación de seis preguntas cuyas iniciales responden a las locuciones inglesas de las palabras qué (*What*), quién/quienes (*Who*), cuándo (*When*), dónde (*Where*), por qué (*Why*) y cómo (*How*). Con el objeto de mitigar los eventos peligrosos identificados por los equipos PSA en los sitios Médanos y Los Pereyra, el plan de mejora se propuso para *planificar* qué medidas de control se aplicarían y cómo se llevarían a cabo; así como para establecer quién sería el responsable de *hacer*(las), cuándo y el costo estimado. El plan de control, en tanto, complementario y consecutivo del de mejora, se prescribió bajo la forma de un programa de monitoreo operativo. En primer lugar, para *verificar* las medidas de control (qué parámetro se mide y cómo, cuándo, dónde; así como quién es el responsable de hacerlo); y, en segundo lugar, para *actuar* (qué hay que reparar, reemplazar o muestrear; cómo, cuándo, dónde y quién es el responsable de hacerlo), es decir, para desencadenar las acciones correctivas que restablecen el funcionamiento de las medidas de control dentro de los límites aceptados. La aplicación conjunta de ambos planes denota la aplicación del ciclo PDCA —por las iniciales de las palabras inglesas *Plan* (planificar), *Do* (hacer), *Control* (verificar) y *Act* (actuar) —, o también círculo de Deming, una conocida herramienta de la calidad para implementar un sistema de mejora continua.

5.2.2. Medición de las características técnicas accesorias

Las cinco características técnicas para evaluar el rendimiento de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano se desarrollaron en § 1.4.1. Uno de ellas, la *calidad del agua*, en este caso se evaluó mediante la consideración de siete parámetros: las características microbiológicas; la cantidad total de sólidos, suspendidos o disueltos; el pH; la concentración másica de la dureza total y las concentraciones másicas de calcio y de fósforo. Los cuatro primeros se midieron en campo y los demás, en un laboratorio de calidad de aguas. La *robustez y fiabilidad* y la *solidez ambiental* completan la lista de las características técnicas accesorias, y se analizaron mediante la matriz de riesgos del reactor y el análisis del ciclo de vida del reactor, respectivamente. Los siguientes apartados describen en detalle los materiales y los métodos que se aplicaron para evaluar todas las características técnicas accesorias.

Para evaluar la calidad del agua a través de los análisis químicos y microbiológicos, se realizó un muestreo según el procedimiento descrito en § 3.2.5.2. Se recogieron cuarenta y cuatro (44)

⁴ De acuerdo con el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), el sustantivo *sostenibilidad* significa “cualidad de sostenible”. En tanto, el adjetivo *sostenible*, en su segunda acepción, significa “especialmente en ecología y economía, que se puede mantener durante largo tiempo sin agotar los recursos o causar grave daño al medio ambiente”.

muestras de agua de los reactores R3 y R4. Todas discretas, tanto de agua afluyente como tratada, tomadas en simultáneo de los tanques de alimentación (Tk1) y de los puntos de operación, respectivamente, una vez a la semana, durante once semanas. De este modo, se obtuvieron veintidós (22) pares de muestras, once (11) por cada reactor. Cada par representó, en consecuencia, un tiempo de funcionamiento, o lo que es lo mismo, el volumen de agua que había tratado cada reactor hasta el instante del muestreo. Por otra parte, cada muestra se fraccionó en dos alícuotas: una, para los análisis en campo; la otra, en cambio, se filtró al vacío, se transfirió a un tubo de polipropileno Corning LS, de 50 mL de capacidad, se preservó con 2 mL de HNO₃ y se conservó a 4 °C en la oscuridad hasta que se analizara en el laboratorio de calidad de aguas. Cada muestra se acompañó de su etiqueta y su cadena de custodia, para resguardar la trazabilidad.

5.2.2.1. Características microbiológicas

Las características microbiológicas se midieron para evaluar si estaban presentes en el agua las bacterias que prescribe el CAA (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2): la *Escherichia Coli*, las coliformes, las mesófilas y la *Pseudomona Aeruginosa*. Aunque la *Escherichia Coli* es inocua, se trata de un microorganismo índice, pues denuncia los patógenos que habitan el agua; en particular, los que proceden de las heces de los seres humanos o de los animales, que constituyen, sin dudas, el mayor riesgo microbiológico del agua de consumo humano. En tanto que las coliformes y las mesófilas son microorganismos indicadores. Es decir, revelan la eficacia de ciertos procesos, como la limpieza de los sistemas de distribución y la presencia de biopelículas, las primeras, y la higiene de los depósitos domiciliarios, las mesófilas. Por último, la *Pseudomona Aeruginosa* es una bacteria patógena, común en las heces, el suelo, el agua y las aguas residuales; cuando está presente en niveles altos, provoca alteraciones del sabor, el olor y la turbidez en el agua potable, sobre todo en la envasada.

El aislamiento y la enumeración de *Escherichia Coli* y *Pseudomona Aeruginosa* en las muestras de agua se realizó según un procedimiento de medida basado en las normas ASTM D 5392 y ASTM D 5246 (ASTM International, 2003c, 2004b). Dos alícuotas de cada muestra se sembraron sobre la base para medio de cultivo *Agar Plate Count* (APC). Luego, se incubaron a 37 °C. Una de ellas, durante 24 h; la otra, durante 48 h. Finalmente, en la primera alícuota se contaron las unidades formadoras de colonias (UFC) de bacterias aerobias mesófilas; mientras que en la segunda, el número más probable (NMP) de coliformes. Por otra parte, otras dos alícuotas de cada muestra se filtraron al vacío, a través de membranas filtrantes S-Pak Merck Millipore, de nitrato de celulosa, color blanco, superficie cuadrículada, de 0,45 µm de tamaño de poro y 47 mm de diámetro; montadas sobre el portafiltros de 47 mm de diámetro de un sistema de fil-

tración aséptica Millipore Sterifil. Cada membrana se colocó sobre un medio de cultivo selectivo, mTEC o M-PA-C, y se incubó a 35 °C durante 2 h. A continuación, una de ellas completó la incubación a 44,5 °C durante 22 h, mientras que la otra lo hizo a 41,5 °C entre 48 y 72 h. En el primer caso, se contaron las colonias de color amarillo de *Escherichia Coli* y, en el segundo, las de color negro de *Pseudomona Aeruginosa*.

5.2.2.2. Turbidez y conductividad

La turbidez, expresada en unidades nefelométricas de turbidez (UNT), y la conductividad (K) se midieron, respectivamente, para estimar la cantidad total de sólidos, suspendidos (SST) o disueltos (SDT), en el agua. Los sólidos suspendidos pueden proceder de la fuente, como los precipitados que forman las aguas subterráneas con Fe y Mn cuando emergen; del sistema de potabilización, como consecuencia de una etapa de filtración defectuosa; o del sistema de distribución, por la re-suspensión de sedimentos, el desprendimiento de biopelículas, o el ingreso de agua sucia a través de roturas de tuberías principales. Los sólidos disueltos comprenden, principalmente, a las sales inorgánicas (HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} de Ca^{2+} , de Mg^{2+} , de K^+ y de Na^+) y a una parte de la materia orgánica. La WHO (2017: 228) no propuso valores de referencia basados en los efectos sobre la salud para ambos parámetros, sin embargo, asegura que los consumidores aceptan el aspecto del agua cuando la turbidez y la concentración de SDT son menores de 4 UNT y de 600 mg L⁻¹, respectivamente. Afirma, además, que una turbidez promedio menor o igual que 0,2 UNT garantiza una desinfección eficaz, y una concentración de SDT mayor de 1000 mg L⁻¹ puede disminuir la palatabilidad del agua y generar incrustaciones excesivas en la tubería.

La turbidez de las muestras de agua se midió según un procedimiento basado en la norma ASTM D 1889 (ASTM International, 2000b), a partir del nefelómetro fotoeléctrico portátil HACH 2100P. Se trata de un instrumento que compara la intensidad de la luz que dispersan las muestras de agua con la que dispersan los patrones de medida: una intensidad mayor de la luz dispersada denota, también, una turbidez mayor. El sistema de medida se calibró previo al uso con cuatro patrones de trabajo diario HACH STABLCAL, las suspensiones de formazina estabilizada de 0,1 UNT; 20 UNT; 100 UNT y 800 UNT. La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto y la calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica, mediante la verificación de aquella con el patrón secundario de medida HACH Gelex, de turbidez comprendida entre 0 y 10 UNT.

La conductividad de las muestras de agua, expresada en microsiemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$), compensada a la temperatura de referencia de 25 °C, mediante un coeficiente no lineal predeterminado para el NaCl (HACH Company, 2001: 35), se midió según un procedimien-

to basado en la norma ASTM D 1125 (ASTM International, 1999a). Se utilizó un sistema de medida formado por dos aparatos HACH: un instrumento de medida, el potenciómetro portátil *sensION* 156 y un transductor de medida, el electrodo de conductividad integrado a una resistencia de platino (Pt) —sensor de temperatura— 51975-00. El sistema de medida se calibró previo al uso con el patrón de trabajo diario HACH 14400-42 de $(491 \pm 2,5)$ mg L⁻¹ de NaCl, equivalente a (1000 ± 10) μS cm⁻¹ de conductividad. La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto. La calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica, mediante la verificación de la calibración con el patrón de trabajo diario. Por último, cada resultado de medida se multiplicó por 0,7⁵ (Walton, 1989), factor estándar para convertir la conductividad del agua en la concentración másica de los sólidos disueltos totales (ρ_{SDT}).

5.2.2.3. Potenciometría con electrodo de pH

El control del pH garantiza que la clarificación y la desinfección del agua potable sean satisfactorias, y reduce el riesgo de corrosión de la tubería en el sistema de distribución. La WHO (2017: 227) no propuso un valor de referencia basado en el efecto sobre la salud; sin embargo, advierte que el pH menor de 8 torna eficaz la desinfección con Cl₂, aunque si alcanzara un valor menor de 7, probablemente el agua sería más corrosiva. El pH de las muestras de agua a la temperatura de referencia de 20 °C se midió según un procedimiento basado en la norma ASTM D 1293 (ASTM International, 2000a). Se utilizó un sistema de medida formado por dos aparatos HACH: el potenciómetro portátil *sensION* 156 y el electrodo combinado de pH integrado a una resistencia de Pt 51915-00. El sistema de medida se calibró previo al uso con tres patrones de trabajo diario de pH Merck ($4,0 \pm 0,1$; $7,0 \pm 0,1$ y $10,0 \pm 0,2$), trazables a materiales de referencia del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) y el *Physikalisch Technische Bundesanstalt* (PTB). La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto, de pendiente igual a (-58 ± 3) mV y un desplazamiento (*offset*) de la recta a pH 7,0 menor de 20 mV. La calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica, mediante la verificación de la calibración con el patrón de trabajo diario de pH 7,0.

5.2.2.4. Titulación complejométrica

La dureza total no solo afecta la estética del agua potable y la economía de su producción, como se destacó en 1.2.1.5. También, constituye un indicador que revela el efecto del contacto entre la

⁵ El uso de un factor estándar de 0,7 corresponde al promedio entre los dos posibles extremos de 0,5 y 0,9. Es una práctica usual para estimar la concentración másica de los sólidos disueltos totales (una magnitud más difícil de medir) a partir de la conductividad del agua. Si bien se trata de un valor razonable para las aguas dulces, no lo es para las aguas desalinizadas, obtenidas por nanofiltración u ósmosis inversa, donde pueden alcanzarse errores inaceptables de hasta un 25% (Walton, 1989).

HAb y el agua de consumo humano tratada por los reactores. La concentración másica de la dureza total de las muestras de agua, expresada en mg L^{-1} como CaCO_3 , se midió según un procedimiento basado en la norma ASTM D 1126 (ASTM International, 2002a). Se utilizó un sistema de medida formado por cinco artículos HACH: un instrumento de medida, el titulador digital 16900, y cuatro reactivos, los patrones de trabajo diario de etilendiamino tetraacetato de disodio ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) 14364-01 ($0,0800 \text{ M}$) y 14399-01 ($0,800 \text{ M}$), la disolución amortiguadora de pH 10 1126 y el indicador negro de eriocromo T⁶ 851-99. El sistema de medida se verificó previo al uso con 20 mL de un patrón primario de cloruro de calcio (CaCl_2) HACH 121-53 de 1000 mg L^{-1} como CaCO_3 . La calidad de los resultados de medida se aseguró mediante adiciones estándar a cada muestra de un patrón primario de CaCl_2 HACH 2187-10 de 10000 mg L^{-1} como CaCO_3 , y la titulación hasta el punto final después de cada adición.

5.2.2.5. Espectrometría de emisión atómica

El Ca y el P, elementos químicos mayoritarios de la HAb, son subproductos del tratamiento para remover As y F con un reactor de este biomineral. Las concentraciones másicas de Ca y de P se midieron con ICP-AES. Se utilizó el espectrómetro de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo descrito en § 4.2.1.3. y un procedimiento de medida basado en el método EPA 200.7 (Martin *et al.*, 1994). Se registraron dos señales analíticas, para el Ca, la longitud de onda de 315,887 nm, de un límite de detección de $30 \mu\text{g L}^{-1}$, y para el P, la longitud de onda de 214,914 nm, de un límite de detección de $76 \mu\text{g L}^{-1}$ (Martin *et al.*, 1994). El sistema de medida se calibró previo al uso con patrones de trabajo diario preparados por diluciones sucesivas de los patrones de trabajo Merck, de concentración másica de Ca ($10000 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$), compuesto por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 (2-3)%, y de concentración másica de P ($1004 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$), compuesto por H_3PO_4 en H_2O , trazables a los patrones de referencia NIST SRM 3109a y 3139a, respectivamente. Todas las disoluciones se prepararon por gravimetría, con la balanza, el material de vidrio y el H_2O descritos en § 2.2.2.1. La calibración se expresó con un modelo lineal sin intercepto. La calidad de los resultados de medida se aseguró al final de cada sesión analítica. Asimismo, las incertidumbres de medida se estimaron según indica la Guía CG 4 EURACHEM / CITAC (Ellison y Williams, 2012).

5.2.2.6. Matriz de riesgos del reactor

La matriz de riesgos del reactor se realizó para evaluar la robustez y, más que nada, la fiabilidad del reactor. Se utilizó la metodología a partir de la cual se evaluaron los riesgos del sistema de

⁶ Sal trisódica del ácido 3-hidroxi -4 (2 - hidroxí - 4 sulfó - 1 naftil) azo - 2, 7 - naftalendisulfónico.

abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra (\Rightarrow *supra* § 5.2.1.5.). Con las mismas definiciones de las categorías de la probabilidad y de la consecuencia, de los niveles de riesgo y de la gestión del riesgo. La matriz de riesgos del reactor se elaboró sobre la base de los peligros (microorganismos patógenos, agentes químicos peligrosos y problemas estéticos) y eventos peligrosos en el tratamiento que propone la WHO (2012: 20), a los que se le agregaron los modos de falla típicos de un reactor de lecho fijo catalítico (las fugas, las obstrucciones en el lecho, la formación de caminos preferenciales y la erosión del adsorbente).

5.2.2.7. Análisis del ciclo de vida del reactor

El análisis del ciclo de vida de un reactor de lecho fijo catalítico, en general, se explica por el análisis del ciclo de vida del lecho, en este caso la HAb, el único consumible que necesita reemplazarse frecuentemente. El protocolo que prescribe la norma ISO 14042 (ISO, 2006) divide un análisis del ciclo de vida en cuatro fases iterativas: la definición del objetivo y el alcance del estudio, el análisis del inventario, el análisis del impacto y la interpretación⁷. De acuerdo con Yami *et al.* (2015), quienes analizaron el ciclo de vida de cuatro adsorbentes (entre ellos, el carbón de hueso) para remover F del agua de consumo humano en África Oriental, se extendió el alcance del estudio al proceso de producción de HAb (\Rightarrow *supra* § 2.3.3.) —incluye el apresto de las materias primas (\Rightarrow *supra* § 2.2.1.1.), la destilación seca de los fémures vacunos (\Rightarrow *supra* § 2.2.1.2.) y la reducción del tamaño de las partículas (\Rightarrow *supra* §.2.2.1.5.)— y a la gestión de los residuos —los lechos de HAb equilibrados con As—. El análisis del ciclo de vida de la HAb se limitó a completar la definición del objetivo y el alcance del estudio con la gestión de los lechos de HAb equilibrados con As en relación con la ley de residuos peligrosos (Honorable Congreso de la Nación Argentina, 1992) y su decreto reglamentario (Poder Ejecutivo Nacional, 1993).

5.2.3. Medición de las demás características socioeconómicas

5.2.3.1. Costo de la tecnología y asequibilidad del agua

Las características económicas del reactor de HAb se evaluaron mediante el costo de la tecnología y la asequibilidad del agua. El costo de la tecnología se calculó a partir del modelo desarro-

⁷ Estas tres últimas etapas requieren la aplicación de la herramienta para la reducción y la evaluación de sustancias químicas y otros factores de impacto medioambiental (TRACI, por sus siglas en inglés: *Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts*) (Bare, Norris, Pennington y McKone, 2003) o del método orientado a daños *Eco-Indicator* (Goedkoop y Spriensma, 2000). El TRACI caracteriza las categorías de impacto basado en los impactos causados directamente por los contaminantes emitidos. El *Eco-Indicator*, en tanto, evalúa los daños a la salud humana —cambio climático, disminución de la capa de ozono, sustancias carcinogénicas, efectos respiratorios (orgánicos), efectos respiratorios (inorgánicos) y radiación ionizante—, los ecosistemas —uso de la tierra, acidificación/eutrofización y ecotoxicidad— y los recursos —disminución de los combustibles fósiles y disminución de los minerales—.

llado en § 1.4.2.1., que lo desagrega entre el costo de capital (fijo) y el costo de operación y mantenimiento (en base anual). A su vez, el costo de capital se desagrega en los costos de proceso, de construcción y de ingeniería; y el costo de funcionamiento y mantenimiento, en tanto, en los costos de los materiales, de los productos químicos, de la energía, de la mano de obra, del muestreo y de los análisis de laboratorio. La asequibilidad del agua se calculó mediante la comparación entre la cuota del costo del reactor de HAb con el límite del 3% del ingreso familiar, entendido como el valor del salario mínimo vital y móvil vigente en la República Argentina.

5.2.3.2. Tiempo de trabajo del habitante rural

El tiempo de trabajo del habitante rural, en realidad la tasa de funcionamiento del reactor, comprende el tiempo que la persona invierte para tratar agua de consumo humano y obtener, de este modo, agua segura que satisface sus necesidades de consumo. Este indicador no muestra el tiempo que una persona destina para recoger y tratar agua de consumo humano; sino, más exactamente, el tiempo que destina, mientras desempeña otros quehaceres domésticos compatibles, en supervisar una tarea pasiva como el funcionamiento del reactor. Para cada reactor, el valor de medida del tiempo de funcionamiento (\Rightarrow *supra* § 3.2.2.1.) se dividió entre el tiempo de encendido (\Rightarrow *supra* § 3.2.2.2.), para calcular, de este modo, la tasa de funcionamiento del reactor.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Evaluación de la comunicación

5.3.1.1. Inmersión inicial

El sitio Médanos, cuyo ambiente físico muestra la figura 5-4, consiste en una unidad productiva de 100 HA aproximadamente. Cuenta con un establecimiento agropecuario habilitado para la cría de ganado bovino —excepto la realizada en cabañas— y para la producción de leche, como actividades principales, y para el cultivo de cereales—excepto los de uso forrajero—, como actividad secundaria, según consta en el registro del productor en la Administración Federal de Ingresos Públicos (AFIP). Cuenta, además, a 100 m de la tranquera, con un casco delimitado por una arboleda, donde se emplazan un galpón de 4 m por 6 m, con puerta y techo de chapa galvanizada y paredes de ladrillo; un baño, con retrete; el patio de tierra y la vivienda: de ladrillos a la vista y techo de chapa galvanizada a un agua; 150 m² cubiertos, con dos habitaciones, un living comedor, con una cocina económica, para calentar el agua y calefaccionar la casa; un baño, con lavabo, ducha, bañera e inodoro; la cocina, con otra cocina económica; y el lavadero.

Desde la ciudad de Bahía Blanca, donde fijó la base el equipo de investigación, se accede al sitio luego de viajar 60,9 Km en automóvil durante una hora y media. Hay que dirigirse al



Figura 5-4. Establecimiento agropecuario (A) y vivienda (B) en el ambiente físico del sitio Médanos.

suroeste por Av. Colón hacia Vicente López (3,5 Km); en la primera rotonda, tomar la primera salida en dirección al Camino Parque Sesquicentenario/RN3 (7,3 Km); en la segunda rotonda, tomar la primera salida y continuar por la RN3 (21,1 Km); en la tercera rotonda, continuar por RN22 (14 Km), hasta el acceso a Médanos; tomar por calles 9 de Julio y Mitre, y luego seguir por camino terrado (15 Km) hasta el destino. En el centro de Médanos, se erigen la municipalidad y el concejo deliberante del partido de Villarino, el Hospital Subzonal, parroquias

de la iglesia Católica y una sinagoga. El pueblo pertenece al área geográfica de la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) INTA Hilario Ascasubi, sita en la localidad homónima.

En el sitio viven José y Lucía, varón y mujer, respectivamente. Ambos pertenecen a la tercera generación de descendientes de inmigrantes alemanes que se afincaron en la zona a mediados del siglo XIX. Orillan los sesenta años de edad. Profesan la religión católica. Están unidos en matrimonio desde hace, al menos, cuarenta años; y, producto de esa unión, tuvieron dos hijos, quienes en edad adulta se marcharon a la ciudad en busca de mejores oportunidades laborales. Son gente sencilla, de vestimenta sencilla. José es productor agropecuario y Lucía, ama de casa. Trabajan de sol a sol, el esparcimiento se reduce a reuniones familiares con visitas de o a los hijos y nietos. Consumen alimentos y vestimentas para subsistir, nunca con fines suntuorios. Utilizan telefonía celular, radio, televisión por aire y no disponen de cuentas de internet.

José es un hombre maduro, instruido y por demás curtido. Es de las personas que aún afirman que el pan se gana con el fruto del propio esfuerzo. Y no solo lo afirma, lo ejerce día tras día; de sol a sombra. Encarna el contrasentido entre ser, a la vez, el propietario de una extensión de tierra relativamente grande y un agricultor pobre. Es un hombre serio, honrado y obstinado. La cotidiana soledad de su trabajo no le impide ser una persona afable, de trato cordial. Su integración a la naturaleza es absoluta. De su trabajo, le apasionan los motores y, en general, la mecánica; claramente más que las cebollas y los ajos que cultiva y cosecha, el ganado que cuida y las alimañas que controla. Porta su humildad con valor. Es bien conocido en la comunidad allende los límites de su propiedad. Lucía, por su parte, exhibe una mirada nostálgica de la lejana convivencia en el hogar en compañía de sus hijos, que se torna radiante ante la evocación de la próxima mesa familiar junto a sus nietos. Desarrolló el gusto por la cocina, que complementa con la limpieza del hogar y el cuidado de la salud de los suyos. Así se convirtió en experta sobre la problemática del agua de consumo humano en la región. Es creyente; todas las noches le pide a Dios una lluevecita y que no los abandone. Es el sostén espiritual del hogar. Es ordenada, meticulosa y reflexiva; y, como José, sumamente agradable al trato.

El sitio Los Pereyra, cuyo ambiente físico muestra la figura 5-5, consiste en una finca delimitada de otras linderas por un alambrado perimetral. Un patio de tierra de 25 m por 20 m, precede a dos viviendas separadas una de la otra por una callejuela de 4 m de ancho. Sobre él conviven varias especies de animales, domésticos y de cría; estos últimos, parte del sustento del hogar. Perros y gatos, entre los primeros. Entre los de cría conviven gallinas, patos y cabras y, aislados de las demás especies, en un chiquero, habitan los cerdos. Sobre un costado del patio, se emplaza un galpón, sustentado por durmientes de quebracho, ladrillos de adobe, y un techo a dos aguas de paja y tirantes de caña tacuara. Es, principalmente, el almacén del alimento balanceado



Figura 5-5. Criadero de ganado porcino (A) y vivienda (B) en el ambiente físico del sitio Los Pereyra.

para los animales, aunque se guarecen también algunas herramientas, un trompo mezclador, un apero, una motocicleta vieja y una carreta cañera. La vivienda principal es de material, techo de zinc a dos aguas, 70 m² cubiertos, dos habitaciones, living comedor, baño y cocina equipada con una cocina económica. La vivienda accesoria, más pequeña, es de ladrillos a la vista, techo a un agua, una habitación, baño y cocina-comedor. Contiguo a las casas, se erige otro galpón, similar en tipo y tamaño al almacén, que hace las veces de depósito y lavadero, dentro del cual se divisan un lavarropas y un secarropas eléctricos. Estos electrodomésticos complementan a una pileta de lavar la ropa portátil, ubicada momentáneamente afuera del galpón, compuesta de

un neumático de tractor cortado al medio, sin su cara interna, que asienta sobre un pie hecho de dos neumáticos de coche colocados sobre un tacho metálico apoyado sobre el piso. Detrás del lavadero emerge un horno de barro, que se enciende todos los días para cocinar el pan; y, también, cuando se hacen empanadas o se asan alimentos.

Desde la ciudad de San Miguel de Tucumán, donde fijó la base el equipo de investigación, el sitio dista 46,4 Km en dirección este-sudeste (ESE), y se accede luego de una hora de viaje en automóvil. Hay que dirigirse por Uruguay, Av. Gobernador del Campo y Av. Coronel Suárez hacia la RN9 (7,0 Km); luego, tomar la RP303 hacia la RP327 en Cruz Alta (30,5 Km); y, finalmente, seguir por la RP327 hasta Los Pereyra (8,9 Km). Como en todas las comunas rurales tucumanas, un comisionado comunal, elegido por el pueblo, es la autoridad administrativa de Los Pereyra. La comuna cuenta con un Centro de Atención Primaria de la Salud (CAPS), cinco escuelas públicas de nivel inicial, primario y secundario (N° 225, N° 327, N° 108, N° 76 y N° 335), una capilla de la iglesia católica y una iglesia pentecostal de la Asamblea Cristiana. Los Pereyra pertenece al área geográfica de la Estación Experimental Agropecuaria INTA Famaillá, sita en la localidad homónima.

En el sitio viven Juan y Mercedes, varón y mujer, respectivamente. Sus edades se aproximan a los cuarenta y cinco años. Profesan la religión católica. Están casados en primeras nupcias desde hace veinte años; y, producto de esa unión, tuvieron dos hijos: Miguel, mayor de edad, vive solo en la vivienda secundaria; en tanto, su hermana, Sofía, menor de edad, cohabita la vivienda principal junto a sus padres. Son gente sencilla, de vestimenta sencilla. Juan es peón rural y Mercedes, ama de casa y cuidadora de los animales de cría. Él trabaja de noche, desde el ocaso hasta el amanecer, y ella lo hace durante el día; el esparcimiento se reduce a reuniones familiares y rondas de mate, en familia o con amigos. Consumen alimentos y vestimentas para subsistir, nunca con fines suntuorios. Utilizan telefonía celular, radio, televisión satelital y no disponen de cuentas de internet. Los artefactos que utilizan denotan un grado de desarrollo desperejo. En este sentido, la tropilla de motocicletas, que reemplaza a la de caballos, y ciertos aparatos, en particular, la antena de televisión satelital, contrastan con la olla a leña, el horno de barro y la pileta toroidal para lavar la ropa, hecha a partir de un neumático de tractor.

Juan es un hombre joven, simple y de gesto adusto. Reservado y circunspecto. Hoy de la soja; ayer o mañana, de la caña o del ingenio, del limón o de la actividad que demande su fuerza de trabajo: Juan personifica nada menos que a un obrero rural. Su vida discurre entre el trabajo nocturno en los campos de soja de la zona, donde conduce una cosechadora, y las tardes en el patio de su casa, congregado a la ronda de mate junto a su familia; un ritual, este último, que juzga sagrado. Mercedes, en tanto, es una persona de gesto más bien serio, aunque más abierta

que Juan para el trato con los forasteros. Se vanagloria de la calidad de las empanadas, las humitas y los locros que prepara. Como Lucía en el sitio Médanos, complementa su trabajo en la cocina con la limpieza del hogar y el cuidado de la salud de su familia; no obstante, posee un grado de conocimiento menor que Lucía acerca de la problemática del agua de consumo humano en la región donde vive. Miguel trabaja con su papá. Sofía alterna entre la escuela secundaria, ubicada a menos de doscientos metros de su casa, y el juego, en el patio de tierra de su casa o en el de sus vecinos; aunque restringe sus horas de esparcimiento para ayudar a su mamá con los quehaceres domésticos, y cuidar de Candelaria, una cabrita renga que adoptó como mascota.

Durante las entrevistas cualitativas realizadas en cada sitio, se les informó a las interlocutoras, Lucía y Mercedes, que aquellas tenían el propósito de recabar la idea general de los habitantes sobre la calidad del agua de consumo humano de cada sitio, y que los datos recolectados en el campo se usarían con fines estrictamente académicos. Asimismo, se acordó suprimir los nombres verdaderos y las referencias que pudieran identificar a las personas participantes. Se les explicó, además, el objetivo del trabajo de campo: ejecutar la etapa de validación del proceso de diseño y desarrollo del reactor de lecho fijo catalítico de HAb para remover As y F del agua de consumo humano. En cuanto al modo de realizar el trabajo, se previó una duración del proyecto de 76 días en el sitio Médanos y de 130 días en el sitio Los Pereyra. Cada intervalo, iniciado y finalizado por sendos períodos, de inmersión y de cierre, de una semana cada uno, de jornada de trabajo extendida entre las 9.00 y las 19.00, para el montaje y el desmontaje de los reactores, respectivamente. En el tiempo entre períodos, los habitantes operarían los reactores y los profesionales locales realizarían visitas semanales, con preaviso de un día, en horario a convenir, para extraer muestras de agua de los reactores.

Lucía opina que la cantidad de agua que consume a diario es satisfactoria, siempre y cuando la cuide; no así la calidad. Más que opinar, en realidad, es consciente de que vive en una zona árida, donde no puede darse el lujo de desperdiciar el recurso; asimismo, los análisis que encargó le confirmaron que el agua no es apta siquiera para el consumo del ganado. Mercedes señala que jamás sufrió escasez y, si bien escuchó hablar de problemas en la calidad del agua de consumo humano, no creía (o no quería creer) que fueran de tal magnitud como para enfermar a los suyos. Lucía siente una mezcla de bronca e impotencia, al tiempo, que juzga injusto no poder acceder a un agua mejor; en tanto, Mercedes siente una resignación, de ningún modo indiferente. Lucía identifica al F y Mercedes, al As como la causa principal que disminuye la calidad del agua que consumen. Conocen el problema desde que tienen recuerdos, y ambas coincidieron en que, si desempeñaran el cargo de intendenta municipal de su distrito, lo tratarían (y resolverían) con la misma dedicación que exigen la salud pública, la educación y la justicia.

5.3.1.2. *Involucramiento de la comunidad*

Se congregaron sendos equipos PSA en los sitios Médanos y Los Pereyra. Del primero participaron Lucía y José, habitantes; la Dra. Ana María Martínez y la Lic. Paula Domínguez, profesionales químicas, investigadoras de la Universidad Nacional del Sur, y el odontólogo Fabián Giménez, director asociado del Hospital Penna de la ciudad de Bahía Blanca, quien alertó al equipo PSA del sitio Médanos sobre la incidencia de la fluorosis en la población local. Del segundo, en tanto, participaron Mercedes, habitante, y la Lic. Susana Meoni, también química, alumna de posgrado de la Universidad Nacional de Tucumán y directora de fiscalización ambiental de esta provincia. Tanto el director como el autor de esta tesis doctoral, el Dr. Daniel Salvador Cicerone y el Lic. Juan Daniel Grande Cobián, no fueron miembros permanentes de los grupos; solo participaron de la inmersión inicial, de la instalación de los reactores y de la asistencia remota durante el mantenimiento preventivo y correctivo. Además, las instituciones que emplean a ambos profesionales, la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), financiaron el proyecto. En cada sitio los miembros de los equipos PSA intercambiaron sus datos de contacto y mantuvieron una comunicación fluida a lo largo del tiempo de duración de los respectivos proyectos.

5.3.1.3. *Descripción del sistema de abastecimiento de agua de consumo humano*

Formalmente, según la Autoridad del Agua (n.d., 2008), el sitio Médanos se asienta sobre el extremo sudeste de la cuenca hídrica del Río Chasicó⁸, una región que abarca partes de los partidos bonaerenses de Puan, Saavedra, Tornquist y Villarino. Sin embargo, Iurman (2010: 5) y la Universidad Nacional del Sur (2017: 201-202) lo ubican sobre el extremo norte de la cuenca inferior del Río Colorado, más exactamente sobre la zona de secano⁹ Villarino, que comprende las localidades de Argerich, Médanos y Juan Cousté (Algarrobo), sobre la RN22, y de Teniente Origone, sobre la RN3 (⇒ *supra* figura 5-2). Asimismo, de acuerdo con la clasificación de Auge (2004) que muestra la figura 1-3, el sitio se encuentra en la región hidrogeológica llanura chaco pampeana árida, exactamente en la zona que especifican y describen Carrica, Lexow y Bonorino (2012), quienes expusieron el estado de la cuestión sobre las características morfológicas e hidrogeológicas de un área próxima al sitio Médanos. Los autores, citando a Bonorino (1979), identifican en esta la formación Médanos¹⁰, de arenas medias-finas eólicas, que cubre de modo

⁸ Chasicó, en idioma mapuche, significa “agua salada”.

⁹ De acuerdo con el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), el sustantivo secano significa “tierra de labor que no tiene riego, y solo participa del agua llovediza”. El secano Villarino es una zona semiárida con campos de monte y naturales.

¹⁰ De acuerdo con el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), el sustantivo médano significa “duna”; y este, “colina de arena movediza que en los desiertos y en las playas forma y empuja el viento”.

total o parcial los sedimentos limosos de la formación Chasicó. Explican que el agua de lluvia se infiltra rápidamente a través de los médanos y se incorpora al acuífero libre alojado dentro de estos, de espesor comprendido entre 0,5 y 13 m y de profundidad del nivel freático comprendida entre 2,5 y 11 m. Luego, el agua transita rápidamente, en dirección radial, con flujos locales superpuestos al escurrimiento subterráneo regional —sudoeste (SO) a noreste (NE) hacia el bajo del Salitral de la Vidriera, como la inclinación general del terreno—, divergentes desde las partes medanosas más altas hacia las zonas de descarga de intramédanos, donde a veces aflora; y en dirección vertical, hacia la formación Chasicó, con la que el acuífero libre se conecta, y origina una estratificación hidroquímica; es decir, forma lentes de agua dulce que reposan sobre una masa de agua más salobre.

Dado el sentido SO a NE del escurrimiento subterráneo regional, se consideran relevantes las actividades económicas que se desarrollan en el partido de Villarino, no solo en el área de secano, sino también en la zona bajo riego del Valle inferior del Río Colorado, ubicada aguas abajo del sitio Médanos. En este sentido, la Universidad Nacional del Sur (2017: 203-205) resalta la agricultura y la ganadería como las actividades económicas principales; a las que añade las producciones de frambuesas, miel (con cerca de 250 apicultores), sal, quesos, chacinados, dulces, conservas, aromáticas (lavanda, melisa, cedrón, orégano, salvia, tomillo, entre otras) y vinos de alta gama; las artesanías en tejido e hilado, la soguería, la talabartería, la cuchillería, la cerámica, el tallado de madera, la cestería, la alfarería y la artesanía contemporánea. Añade, además, un molino harinero de gran evergadura, en Juan Cousté; diecisiete galpones de empaque y clasificación de cebollas, en Médanos; varios establecimientos agropecuarios, que incorporaron el turismo rural; y otros establecimientos, diseñados exclusivamente para el turismo, que ofrecen baños en aguas termales, gastronomía, hotelería y paseos dentro de las granjas. Por último, resalta, sobre el área de secano, la ganadería de cría, principalmente, y la agricultura (trigo, vicia¹¹ y avena); así como la producción de conejos y de ajos.

Tanto el sitio Médanos como la ciudad homónima explotan el recurso hídrico¹² subterráneo, en concreto, el acuífero libre alojado en la formación Médanos. La Universidad Nacional del Sur (2017: 111-112) destaca que la ciudad se abastece de una batería de pozos someros (10 m de

¹¹ Según el *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española (2018), el sustantivo vicia significa “algarroba”; y este, “planta herbácea anual de la familia de las leguminosas y del mismo género que el haba, utilizada como forraje”.

¹² Los recursos hídricos, según la Universidad Nacional del Sur (2017: 59 y 99), se estudian de modo integral desde tres disciplinas: la *meteorología*, la *oceanografía* y la *hidrología*. Los objetos de estudio de estas son el agua en la atmósfera, en los mares (aguas marítimas) y sobre la superficie del terreno (aguas continentales), respectivamente. La hidrología, a su vez, se subdivide en superficial y subterránea. La *hidrología superficial* se ocupa de las corrientes de agua que riegan la superficie de la tierra, los ríos y arroyos, y de los depósitos aislados contenidos en depresiones geomorfológicas cerradas, los lagos y las lagunas. La *hidrología subterránea*, en cambio, es la que corresponde al almacenamiento, la circulación y la distribución de las aguas terrestres en la zona saturada de las formaciones geológicas, teniendo en cuenta sus propiedades físicas y químicas, sus interacciones con el medio físico y biológico y sus reacciones a la acción antrópica.

profundidad), perforados sobre el acuífero libre, alimentado exclusivamente por precipitaciones. Agrega que se conocen, al menos, dos zonas de recarga cercanas al sitio, una cadena de médanos lindante con los bordes norte y este de la ciudad de Médanos y otra más grande, de unos 10 Km de ancho, que atraviesa de este a oeste el partido de Villarino, a 2 Km al norte de Mayor Buratovich. En virtud de que la permeabilidad alta del acuífero determina su capacidad de almacenamiento baja, la capa acuífera depende del régimen de lluvias; motivo por el cual, durante la estación más seca, el invierno, disminuye la cantidad de agua en las viviendas. En cuanto a la calidad del agua del acuífero para consumo humano, la Universidad Nacional del Sur (2017: 112) precisa que esta requiere de tratamiento, pues disuelve sales y, en consecuencia, incorpora As y SO_4^{2-} , cuyas concentraciones máxicas exceden los valores de referencia; asimismo, advierte que la escasa profundidad del nivel freático torna vulnerable el acuífero a la contaminación de origen agropecuario. El grupo de enfoque que integró el equipo PSA local reunió y presentó esta vasta información en el croquis del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio Médanos, que muestra la figura 5-6.

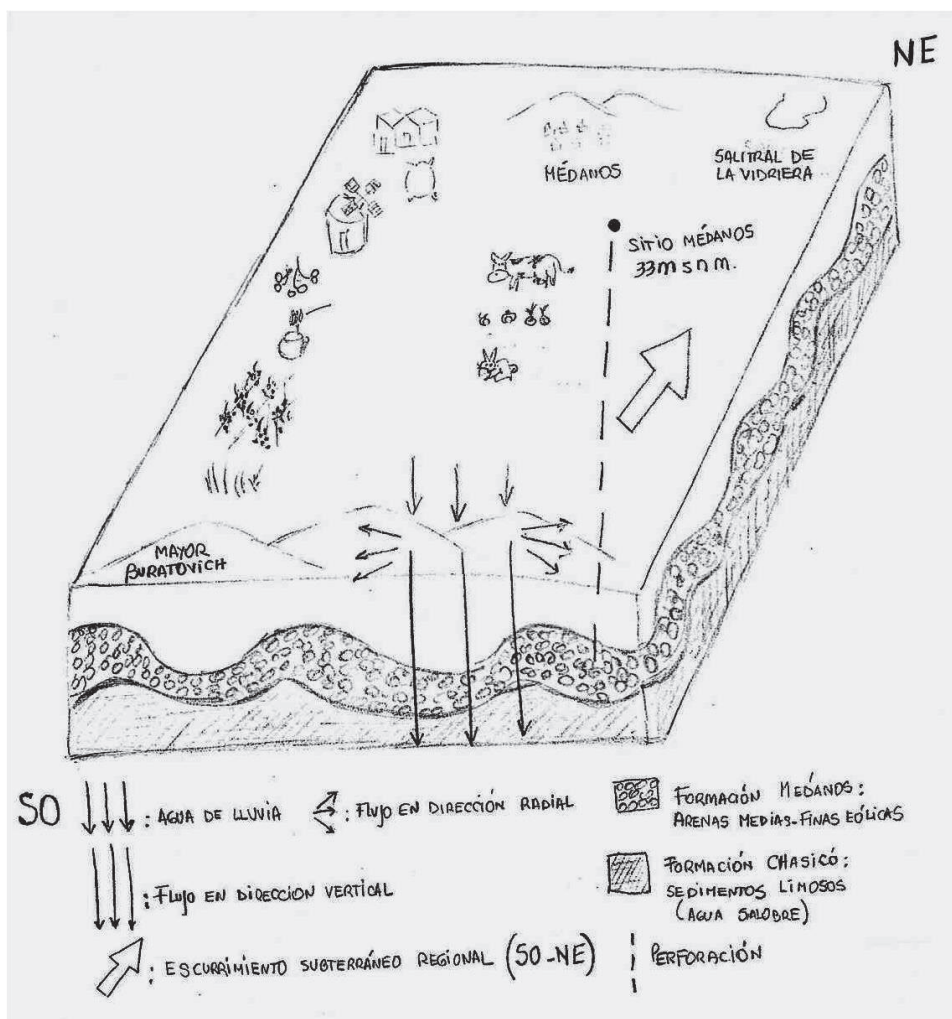


Figura 5-6. Croquis del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio Médanos.

La obra de captación, que muestra la figura 5-7, está ubicada a 20 m de la vivienda en dirección sudeste y contigua al establecimiento agropecuario, del que la separa el alambrado perimetral de este. Consiste en una perforación de 10 m de profundidad, equipada con un molino de viento que hace las veces de bomba eólica. El molino¹³ consta de una rueda de 12 pies de diámetro; una torre de 10 m de altura; y una bomba, o cilindro, situada en el fondo de la perforación, compuesta a su vez de un pistón de 4 *inc* de diámetro, los accesorios acordes y la varilla de madera, conectada a una cañería de 2 *inc* de diámetro. Un tanque elevado de fibrocemento en el que se almacena el agua, y a partir del cual, esta se conduce, por gravedad, hasta la vivienda; y una cerca de chapa, que resguarda los alrededores de la perforación,

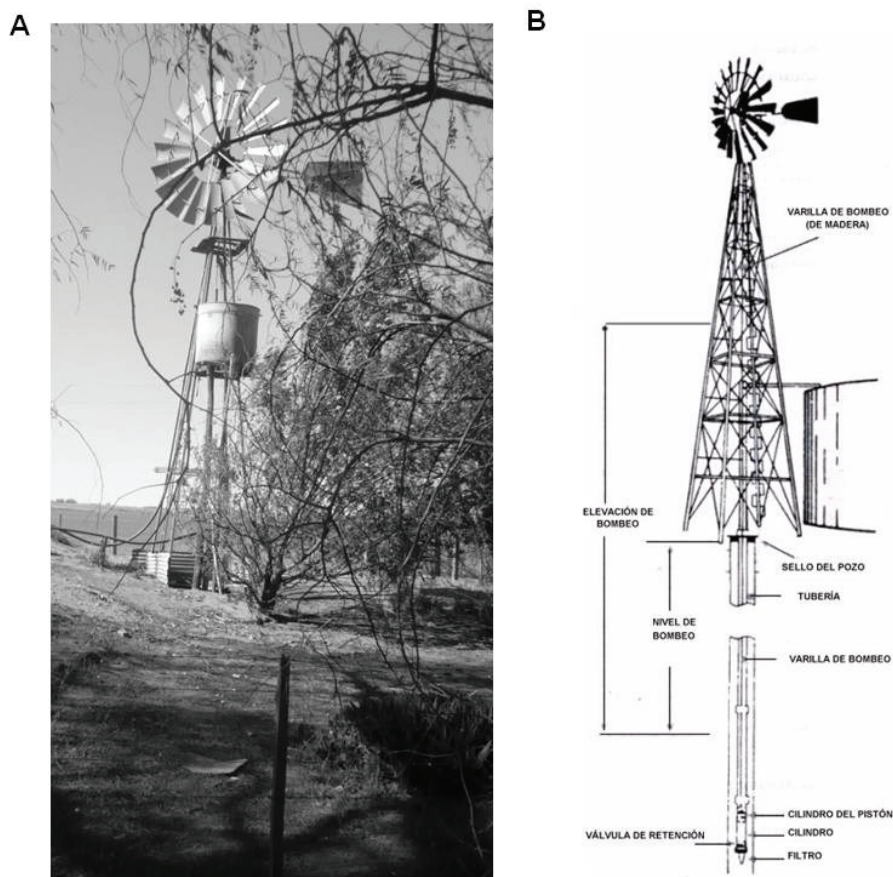


Figura 5-7. Obra de captación en el sitio Médanos: Pozo perforado equipado con un molino de viento (A); y esquema de un molino de viento (B). Esta última imagen tomada de Molinos Indelmec S.R.L. (n.d.). Cómo escoger el molino de viento [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.molinos-indelmec.com.ar/elegir.htm>.

¹³ Un molino de viento está compuesto por las siguientes partes: el cilindro de la bomba, cuyo diámetro se escoge en función del equivalente horario de la capacidad de bombeo (calculada para el consumo de agua diario, de las personas y de los animales); la rueda, de un tamaño acorde para hacer funcionar el cilindro y conducir el agua hasta la elevación de bombeo; la torre, de una altura tal que emplace el centro de la rueda por lo menos 4,75 m sobre las obstrucciones al viento dentro de un radio de 120 m; el cilindro, con un golpe al menos 2 *in* más largo que el golpe de bombeo del molino; y la varilla de bombeo, el tubo y otros accesorios, de tamaños compatibles con el del cilindro (Molinos Indelmec S.R.L., n.d.).

completan la instalación de la obra de captación, cuya antigüedad media se estima de treinta años. En las adyacencias de la obra de captación no se desarrollan actividades humanas. La instalación de saneamiento *in situ* de la vivienda es mejorada, y está compuesta por un inodoro de sifón con descarga, en el baño de la casa, conectado con un pozo negro, situado a metros de esta en un patio contiguo. La obra de captación, *a priori*, alcanza el estatus de fuente mejorada de agua de consumo humano (\Rightarrow *supra* § 1.1.4.), puesto que la instalación protege apropiadamente el agua de la contaminación exterior, en particular de la materia fecal.

El sitio Los Pereyra, en tanto, según la Dirección de Recursos Hídricos de la Provincia de Tucumán (n.d.), se asienta sobre la cuenca hídrica del Río Salí y arroyos menores al sur del embalse El Cadilla¹⁴. Asimismo, de acuerdo con la clasificación de Auge (2004) que muestra la figura 1-3, el sitio se encuentra en la región hidrogeológica piedemonte y llanura tucumano santiaguense. Si bien subyacen la cuenca dos cuencas hidrogeológicas, la del propio Río Salí, y la de Burreyacú, es cerca del límite entre ambas, aunque sobre esta última, donde ubican el sitio Nicolli *et al.* (2009), quienes estudiaron la hidrogeoquímica del As en aguas subterráneas de Los Pereyra. Los autores citan a Tineo *et al.* (1998) y a Falcón (2004). Mientras los primeros expusieron el estado de la cuestión sobre la hidrología subterránea tucumana desde 1915 y delimitaron la cuenca hidrogeológica de Burreyacú; Falcón (2004) complementó estudios geoelectrónicos puntuales previos con sondeo eléctrico vertical y propuso, en consecuencia, el modelo conceptual de los acuíferos. Estos autores sintetizan que la cuenca hidrogeológica, de *ca.* 2700 Km² y escurrimiento subterráneo regional en sentido Oeste Noroeste (ONO) a Estesudeste (ESE), se extiende desde el faldeo oriental de las sierras La Ramada y Del Campo, al oeste, hasta sobrepasar el límite con la Provincia de Santiago del Estero, al este; y desde el Río Urueña — parte del límite entre las Provincias de Salta y Tucumán—, al norte, hasta el espolón o dorsal de Tacanas, prolongación en el subsuelo de la sierra de La Ramada, al sur. Y está compuesta por tres acuíferos: el libre, de limos de loess con intercalaciones de arenas finas y permeabilidad baja, entre 10 y 40 m de profundidad; y dos confinados: uno superior, de arenas y gravas gruesas y permeabilidad alta, de más de 100 m de espesor, y otro inferior, de gravas y arenas cuarzosas finas a medianas, de permeabilidad alta a media, con presión artesiana en la llanura deprimida, donde subyace la superficie a 200 m.

El Gobierno de Tucumán (n.d.) destaca a las agroindustrias azucarera y cítrica, en ese orden, como las actividades económicas principales de la provincia. Destaca, además, otras producciones agrícolas con distintos niveles de industrialización (frutilla, palta, tabaco), las producciones de arándanos, hortalizas y granos (soja, maíz, trigo, poroto y garbanzo) y la

¹⁴ Esta cuenca hídrica es una subcuenca de la cuenca de la laguna Mar Chiquita.

industria manufacturera (textil, calzado, autopartista y metalmecánica). Sobre la agroindustria azucarera, el Centro Azucarero Argentino (n.d.) agrega que comprende desde el cultivo de la caña de azúcar hasta su procesamiento en los ingenios azucareros, donde se obtiene azúcar para consumo humano y dos subproductos, el bagazo (usado para la fabricación de papel y aglomerados) y el alcohol. Este último solo se produce en once de los quince ingenios tucumanos, que cuentan con destilerías, en seis de las cuales, además, se produce bioetanol. Sobre la agroindustria citrícola, por su parte, la Asociación Citrícola del Noroeste Argentino (n.d.) distingue en la cadena de valor a los productores, localizados en suelos ácidos del piedemonte; los empacadores, que seleccionan y encajonan la fruta fresca de exportación; y las industrias citrícolas, que producen y comercializan el jugo concentrado, la cáscara deshidratada, el aceite esencial y otros productos derivados. Cuatro ingenios azucareros (La Florida, Concepción, San Juan y Cruz Alta), cinco de las siete industrias citrícolas (F.G.F. Trapani, Citrusvil, Argenti Lemon, Litoral Citrus S.A. y Vicente Trapani) y la planta industrial Scania se asientan sobre la cuenca hidrogeológica del Burruyacú, aguas arriba del sitio Los Pereyra.

El sitio Los Pereyra y su zona aledaña explotan el acuífero libre a partir de pozos someros (10 m de profundidad) individuales excavados en cada domicilio. El modelo conceptual de Falcón (2004) reconoce tres áreas de recarga de la cuenca hidrogeológica de Burruyacú. En el límite oeste de esta, la principal, alimentada de precipitaciones, en el piedemonte de las sierras de La Ramada y Del Campo, entre las cotas de 500 y 600 m. s. n. m. En el límite norte y en el centro, las dos secundarias, alimentada por el río Urueña, la primera, y definida por el abanico aluvial del río Tajamar, la segunda. Respectivamente, se ubican *ca.* 30 Km al norte, *c.a.* 80 Km al norte y *c.a.* 40 Km al noreste del sitio Los Pereyra. En términos de longitud medida desde el faldeo serrano hasta la llanura, en el sentido ONO a ESE, en serie con el área de recarga principal, de 6 Km, los autores localizan, en los depósitos de la llanura ondulada, el área de conducción hasta la zona de surgencia, de 11 Km; y de ahí en adelante, en los depósitos de la llanura deprimida, la zona de descarga. En cuanto a la calidad del agua, no solo del acuífero libre sino de los acuíferos confinados de la cuenca hidrogeológica Burruyacú, Nicolli *et al.* (2009) concluyen que muestran altas concentraciones de elementos traza, como el As, el U, el F, el B, el Mo y el V. Estos, en un ambiente de limos de loess, se movilizan hacia el agua mediante la desorción alcalina desde la superficie de los HFO y de los óxidos de Al (\Rightarrow *supra* § 1.1.2.). El grupo de enfoque que integró el equipo PSA local reunió y presentó esta vasta información en el croquis del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio Los Pereyra, que muestra la figura 5-8.

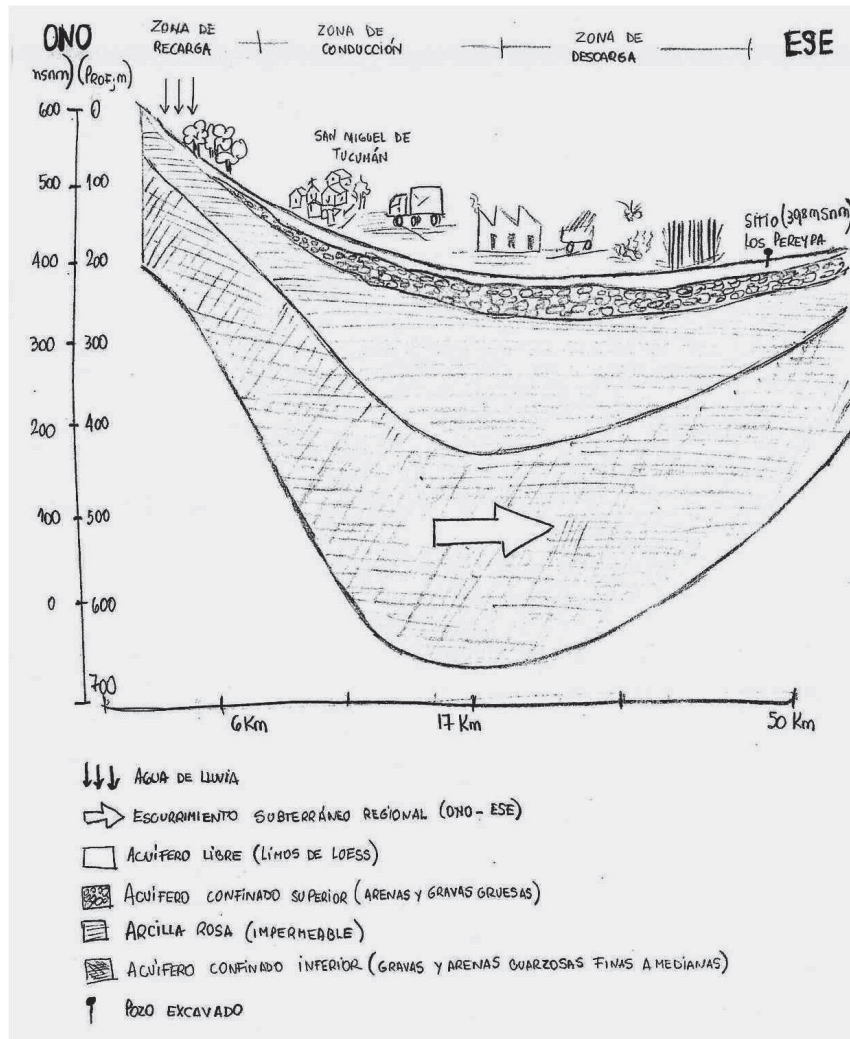


Figura 5-8. Croquis del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio Los Pereyra.

La obra de captación, que muestra la figura 5-9, está ubicada a 20 m de la vivienda en dirección norte y cercana al galpón lavadero-depósito. Consiste en un pozo excavado de 10 m de profundidad, sin protección —sin cubierta ni cerca perimetral—, equipado con una bomba eléctrica sumergida. Claramente se trata de una instalación híbrida, en la que la bomba sustituyó al típico artefacto para elevar el agua en un pozo excavado, un balde atado a una soga, sostenida a mano, operada a través de una polea o enrollada en un estopor. Un tanque elevado de polietileno en el que se almacena el agua, y a partir del cual, esta se conduce, por gravedad, hasta la vivienda, completa la instalación de la obra de captación, cuya antigüedad media se estima de treinta años. En las adyacencias de la obra de captación, dentro del galpón, la única actividad humana relevante que se desarrolla es el lavado de la ropa. La instalación de saneamiento *in situ* de la vivienda es mejorada, y está compuesta por un inodoro de sifón con descarga, en el baño de la casa, conectado con un pozo negro, situado a metros de esta en un patio contiguo. La obra de captación, *a priori*, no es una fuente mejorada de agua de consumo

humano (\Rightarrow *supra* § 1.1.4.), puesto que la instalación no protege apropiadamente el agua de la contaminación exterior, en particular de la materia fecal.



Figura 5-9. Obra de captación en el sitio Los Pereyra: Pozo excavado sin protección equipado con una bomba eléctrica sumergida.

En el sitio Médanos como en el sitio Los Pereyra, los habitantes usan el agua sin tratamiento para la bebida, la preparación de alimentos, la higiene personal, el lavado de la ropa, el ganado doméstico y el cultivo de hortalizas. En el futuro, sin embargo, prevén tratar solo la cantidad de agua que usan para la bebida y la preparación de alimentos. En el sitio Médanos, además, almacenan el agua en tanques de polietileno o cemento y, a pesar de la existencia de canillas, a veces, la recogen y la transportan en bidones sépticos, como surge de la discusión de los resultados del análisis microbiológico (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.1.). Si bien la calidad del agua no se monitorea de modo regular, la gente del sitio Médanos había realizado algún que otro análisis de calidad de aguas, uno de los cuales, se presenta en la tabla 4-2. La educación que las comunidades reciben sobre aspectos del agua de consumo humano procede, principalmente, de la interacción con las delegaciones locales del INTA y de la escuela. Los consumidores del sitio Médanos están informados sobre los requisitos legales para el agua potable, pues son conscientes de que el agua que beben y usan para cocinar no es apta, siquiera para el consumo del ganado. En ambos sitios, la cañería doméstica es de Pb y su antigüedad ronda los treinta años; no hay prevención contra el reflujo y el agua residual de lavado la canalizan junto con las aguas negras en el pozo ciego.

5.3.1.4. Identificación de factores de peligro y eventos peligrosos

Cada equipo PSA, en los sitios Médanos o Los Pereyra, verificó los indicios de problemas, de salud de la población y estéticos del agua, causados por un sistema de abastecimiento de agua de consumo humano contaminado. Entre todos los indicios listados en la tabla E-1, solo el equipo PSA del sitio Médanos, fundamentalmente merced a la participación del odontólogo Fabián Giménez, identificó los dientes moteados y manchados en niños y adolescentes que viven cerca del sitio Médanos, un indicio indubitable de fluorosis, problema de salud crónico de la población vinculado al consumo de agua, por lo general subterránea, enriquecida naturalmente con F hasta una concentración másica del elemento mayor de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$. Si bien el agua de consumo humano de ambos sitios está enriquecida naturalmente con As hasta una concentración másica del elemento mayor de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, cabe señalar que los equipos PSA no identificaron en las poblaciones afectadas indicios correlacionados con el problema, como los cambios en la pigmentación (melanosis), el espesamiento de la piel (hiperqueratosis) y los índices de cáncer elevados.

Asimismo, los equipos PSA verificaron los eventos peligrosos en la cuenca hidrogeológica, en la obra de captación y en las instalaciones del usuario. Entre todos los listados en la tabla E-2, no identificaron ninguno de los que ocasionan problemas estéticos. Sí, en cambio, identificaron algunos que entrañan riesgo agudo para la salud causado por los microorganismos patógenos que moviliza el agua. En este sentido, el equipo PSA del sitio Los Pereyra identificó, sobre la cuenca, tanto las fosas sépticas como las descargas anegadas de agua pluvial del aglomerado urbano San Miguel de Tucumán, donde vive *ca.* un millón de personas, emplazadas aguas arriba del sitio, a 40 Km en dirección ONO. Y, en la obra de captación, el pozo excavado sin protección, el acceso directo de los animales al área de captación —área que circunda el pozo—. El equipo PSA del sitio Médanos, por su parte, identificó, en las instalaciones del usuario, el almacenamiento de agua de consumo humano en envases sucios, probablemente bidones de pesticidas vacíos.

Entre los eventos peligrosos que entrañan riesgo para la salud causado por los agentes químicos peligrosos que moviliza el agua de consumo humano, los equipos PSA no identificaron ninguno de los que, por el corto plazo de la exposición a esos, conllevan un riesgo agudo. Sí, en cambio, identificaron algunos que, por el mediano o largo plazo de la exposición, conllevan un riesgo crónico. Además del agua subterránea enriquecida naturalmente con As o F hasta concentraciones másicas mayores de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ o de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, identificaron, sobre ambas cuencas, la aplicación de agroquímicos. Asimismo, el equipo PSA del sitio Los Pereyra identificó sobre la cuenca, aguas arriba de la obra de captación, la lixiviación de residuos sólidos urbanos.

Sobre las obras de captación de cada sitio, los equipos PSA profundizaron la evaluación. En este sentido, condujeron inspecciones visuales guiados por los formularios de inspección sanitaria de un pozo perforado equipado con una bomba manual (A. 2.5) y de un pozo excavado (A. 2.1) (WHO, 1997: 152-153 y 160-161), los modelos que más se asemejan al pozo perforado equipado con un molino de viento del sitio Médanos (figura 5-7) y al pozo excavado sin protección equipado con una bomba eléctrica sumergida del sitio Los Pereyra (figura 5-9). La tabla 5-1 congrega las preguntas comunes a las dos obras de captación, numeradas de modo correlativo, y otras preguntas particulares sobre cada una de esas, de numeración seguida por los subfijos Me o LP, según correspondan a los sitios Médanos o Los Pereyra. Por su parte, los croquis de ambos modelos que muestra la figura 5-10, facilitan la comprensión de la tabla 5-1.

Tabla 5-1. Registro de inspección sanitaria para dos obras de captación: el pozo perforado del sitio Médanos y el pozo excavado sin protección del sitio Los Pereyra.

| Información de diagnóstico específica para la evaluación ^a | Riesgo (Sí/No) | |
|--|----------------|-------------|
| | Los Pereyra | Médanos |
| 1. ¿Hay una letrina a menos de 10 m ^b del pozo? | No | No |
| 2. La letrina más cercana, ¿se encuentra en un terreno más alto que el pozo? | No | No |
| 3. ¿Hay alguna otra fuente de contaminación ^c a menos de 10 m del pozo? | Sí | Sí |
| 4. El drenaje, ¿es deficiente y estanca el agua a menos de 2 m del pozo? | No | No |
| 5. ¿Hay un canal de drenaje defectuoso? ¿Está roto y permite encharcamiento? | No | No |
| 6LP. El brocal — la pared erigida sobre la superficie en torno al pozo—, ¿es impropio y permite que el agua superficial entre al pozo? | Sí | NA |
| 6Me. La cerca alrededor del pozo, ¿es inadecuada y permite el ingreso de animales? | NA | No |
| 7. La solera —el piso de hormigón alrededor del pozo—, ¿tiene menos de 1 m de ancho alrededor del pozo? | Sí | Sí |
| 8LP. La pared del pozo, ¿está mal sellada en algún punto hasta los 3 m bajo tierra? | Sí | NA |
| 8Me. ¿Hay algún encharcamiento sobre la solera? | NA | No |
| 9. La solera, ¿tiene alguna grieta que permita la entrada de agua al pozo? | No | No |
| 10LP. El pozo, ¿requiere una cubierta? | Sí | NA |
| 10Me. ¿Está suelta la bomba en el punto de acoplamiento con la base, de modo tal que el agua podría ingresar en el entubado? | NA | No |
| 11LP. La instalación, ¿requiere una cerca alrededor del pozo? | Sí | NA |
| CALIFICACIÓN TOTAL DE RIESGOS | 6/11 | 2/10 |

^a Los números vinculan cada peligro potencial con la posición en la figura 5-10. ^b Es el valor de la distancia mínima segura (MSD, por sus siglas en inglés: *Minimum Safe Distance*)¹⁵ desde la fuente de contaminación hasta la obra de captación. ^c Por ejemplo, excrementos de animales, basura, agua superficial. NA: No Aplicable. Calificación del riesgo de contaminación: 9-11, muy alto; 6-8, alto; 3-5, intermedio y 0-2, bajo.

¹⁵La distancia mínima segura desde la fuente de contaminación hasta las fuentes de agua de consumo humano es difícil de establecer de modo universal porque el tiempo de viaje de los microorganismos depende de dos factores. Por un lado, del volumen y la concentración de la contaminación introducida dentro de un área. Por otro lado, de las condiciones hidrogeológicas locales, en particular, la conductividad hidráulica o permeabilidad del suelo y de la roca en las zonas insaturada y saturada. En las zonas rurales de baja densidad de población, la mayoría de los virus y las bacterias morirán luego de 10 d en el agua subterránea; en cambio, en las zonas urbanas, donde las instalaciones de saneamiento *in situ* se usan intensivamente, es más apropiado conside-

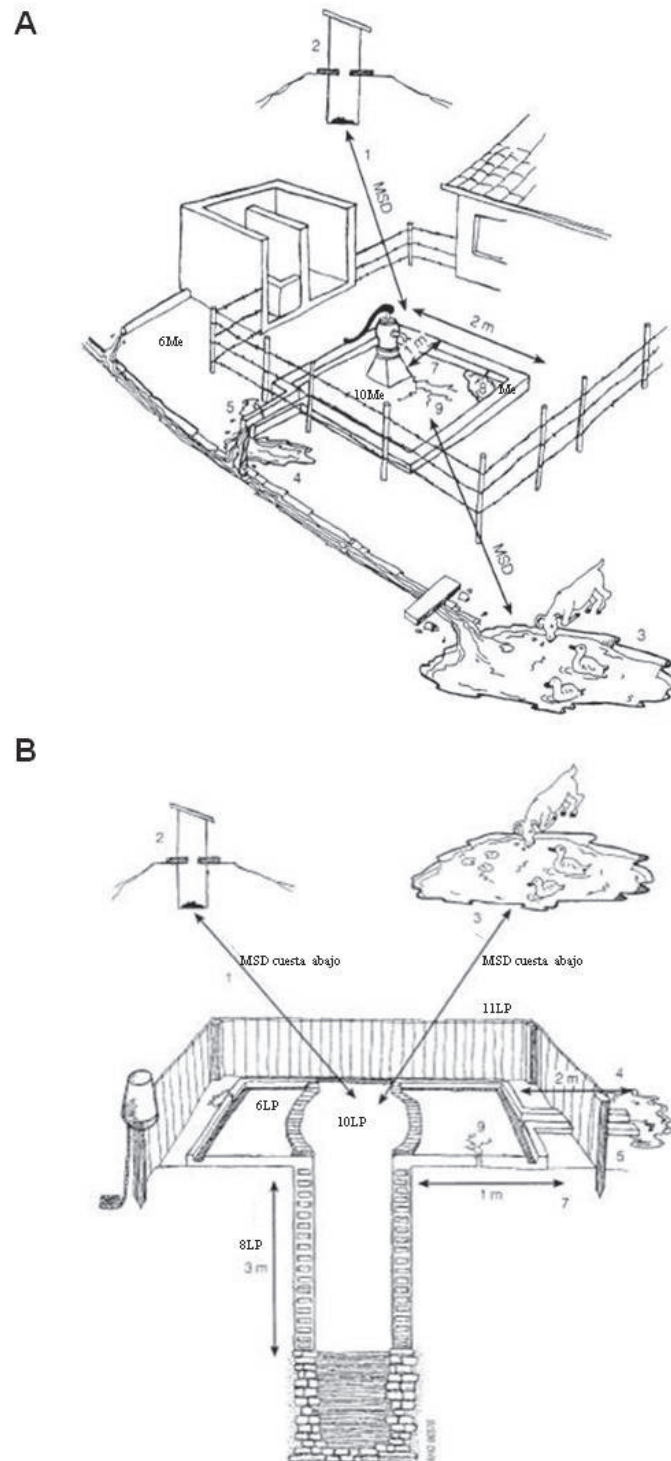


Figura 5-10. Croquis de un pozo perforado equipado con una bomba manual (A) y de un pozo excavado (B), modelos de las obras de captación de los sitios Médanos y Los Pereyra, respectivamente. Adaptado de WHO. Examples of sanitary inspection forms. En *Guidelines for Drinking-water Quality* (3.^a ed., págs. 150-177). Copyright 1997. World Health Organization.

rar un valor de 50 d. La velocidad del agua subterránea es de fracciones de 1 m d^{-1} en arcillas, de entre 1 y 10 m d^{-1} en arenas, mayor de 50 m d^{-1} en gravas muy permeables y mucho mayor en rocas fisuradas como la caliza. En consecuencia, el valor de 10 m es un estimador del MSD tolerable en zonas de arcillas impermeables que no forman grietas durante los periodos secos. Sin embargo, a menos que se hayan realizado investigaciones hidrogeológicas en el sitio, es preferible incrementar esa distancia hasta al menos 30 m (WHO, 1997: 150-151).

En las obras de captación de los sitios Médanos y Los Pereyra, respectivamente, la calificación total de riesgos es de dos (2) y de seis (6) puntos. Esta calificación señala que el riesgo de contaminación de la obra de captación es bajo en el sitio Médanos y alto en el sitio Los Pereyra. En el sitio Médanos, la solera, una medida de control que impide la entrada al pozo de lixiviados desde la superficie, tiene un ancho menor de un metro alrededor de la perforación; en el sitio Los Pereyra, por su parte, tal piso directamente no existe. En este sitio, además, faltan otras dos medidas de control, la cubierta y la cerca perimetral, por tratarse de un pozo excavado, naturalmente, sin protección. Asimismo, dos medidas de control vigentes presentarían fallas: el brocal —la pared erigida sobre la superficie en torno al pozo— parece un tanto bajo y el revestimiento interior del pozo está agrietado al menos hasta tres metros bajo tierra. Si fallara el brocal, facilitaría la entrada al pozo de agua superficial. El revestimiento interior agrietado, por su parte, le disminuye al pozo la impermeabilidad; por lo tanto, conecta el suelo cercano a la superficie con el agua de consumo humano, incrementándole a esta el riesgo de contaminación.

5.3.1.5. Evaluación y gestión del riesgo

A partir de los factores de peligro y los eventos peligrosos que señalaron los equipos PSA, se elaboró la matriz de riesgos de los sistemas domésticos de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra, que muestra la tabla 5-5.

Sobre ambas cuencas, probablemente el agua subterránea esté enriquecida con As o F y posiblemente los habitantes apliquen agroquímicos. Lo demuestran los análisis químicos realizados (\Rightarrow *supra* § 4.2.1.2.), en tanto, los equipos PSA observaron la conducta estacionalmente, en la proximidad de la época de siembra. Los dos eventos peligrosos causan un efecto grave, la infracción de requisitos legales (por ejemplo, exceder los valores de referencia máximos en el agua potable: $10 \mu\text{g L}^{-1}$ o $50 \mu\text{g L}^{-1}$, para el As; $1,3 \text{ mg L}^{-1}$, para el F). Debido a la combinación de probable o posible y efecto grave, se les asignó la calificación de riesgo alta. Así pues, el riesgo alto y la falta de medidas de control exigen una prioridad de acción alta. En este sentido, inhibidos los habitantes de reemplazar la fuente principal de agua de consumo humano por una alternativa, el reactor de HAb constituye la medida de control para remover el As y el F. Asimismo, para morigerar el otro evento peligroso, dos son las medidas de control adecuadas: por un lado, aplicar solo agroquímicos aprobados, y reducir su uso dentro de la cuenca; por el otro, capacitar a los agricultores sobre el modo de aplicación de tales productos.

Sobre la cuenca, aguas arriba del sitio Los Pereyra, en el Gran San Miguel de Tucumán, si bien poco probables porque los equipos PSA no los observaron, bien podrían suceder alguna vez tres eventos peligrosos: las fosas sépticas mal diseñadas, las descargas anegadas de agua pluvial

Tabla 5-2. Matriz de riesgos de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra.

| Componente del sistema de abastecimiento de agua de consumo humano | Factor de peligro | Evento peligroso | Medida de control | Prob. | Cons. | Riesgo |
|---|---|--|-------------------|---------------|-------|--------|
| Sitio Médanos | | | | | | |
| Cuenca | Agentes químicos peligrosos | Exposición de largo plazo al agua subterránea enriquecida naturalmente con As y F. | Reactor de HAb | Probable | Grave | ALTO |
| Obra de captación | Microorganismos patógenos | Aplicación de agroquímicos. | Ninguna | Posible | Grave | ALTO |
| | | La solera tiene un radio en torno al pozo menor de 1m. | Solera chica | Probable | Grave | ALTO |
| Instalaciones del usuario | Microorganismos patógenos y agentes químicos peligrosos | Almacenamiento de agua de consumo humano en bidones sucios. ¿De agroquímicos? | Ninguna | Probable | Grave | ALTO |
| | Agentes químicos peligrosos | Corrosión de las cañerías de Pb | Ninguna | Poco probable | Grave | MEDIO |
| Sitio Los Pereyra | | | | | | |
| Cuenca | Microorganismos patógenos | Fosas sépticas mal diseñadas del Gran San Miguel de Tucumán. | Estatutos | Poco probable | Grave | MEDIO |
| | | Descargas anegadas de agua pluvial urbana. | Estatutos | Poco probable | Grave | MEDIO |
| Obra de captación | Microorganismos patógenos | Exposición de largo plazo al agua subterránea enriquecida naturalmente con As y F. | Reactor de HAb | Probable | Grave | ALTO |
| | | Aplicación de agroquímicos | Ninguna | Posible | Grave | ALTO |
| | | Lixiviación de residuos sólidos urbanos | Legislación | Poco probable | Grave | MEDIO |
| | | Los residuos de los pájaros pueden entrar al pozo. | Pozo sin cubierta | Probable | Grave | ALTO |
| | | Los animales terrestres acceden al área de captación. | Pozo sin cerca | Probable | Grave | ALTO |
| | | El brocal bajo permite la entrada al pozo de escorrentía con materia fecal animal. | Brocal pequeño | Poco probable | Grave | MEDIO |
| | | La falta de solera facilita la entrada al pozo de los lixiviados con materia fecal animal. | Pozo sin solera | Probable | Grave | ALTO |
| El revestimiento interior del pozo inapropiado, al menos hasta 3m bajo tierra, facilita el ingreso a este de lixiviados con materia fecal animal. | Revestimiento interior del pozo agrietado | Probable | Grave | ALTO | | |
| Instalaciones del usuario | Agentes químicos peligrosos | Corrosión de las cañerías de Pb | Ninguna | Poco probable | Grave | MEDIO |

Prob.: Probabilidad. Cons.: Consecuencia. Las definiciones de las categorías de probabilidad, consecuencia y riesgo pueden consultarse en las tablas E-3, E-4 y E-5.

urbana y la lixiviación de residuos sólidos urbanos. Estos eventos peligrosos causan un efecto grave, la infracción significativa de los requisitos legales (exceder los valores de referencia que

establece el CAA para las características físicas, químicas y microbiológicas del agua potable). Debido a la combinación de poco probable y efecto grave, se les asignó la calificación de riesgo media. Así pues, el riesgo medio y la necesidad de mejorar las medidas de control —hacer cumplir los estatutos, las disposiciones y los reglamentos locales sobre higiene, saneamiento y salud pública— en el mediano plazo, requieren una prioridad de acción media.

En cuanto a las obras de captación, en el sitio Los Pereyra, la materia fecal de los pájaros y de los animales terrestres puede entrar al pozo, directamente o movilizada desde la superficie por los lixiviados y por la escorrentía; y contaminar, en consecuencia, el agua de consumo humano. Directamente, porque el equipo PSA observó a menudo heces dentro del área de captación, así como animales dentro de esta y sobrevolándola. Movilizada por los lixiviados, porque el equipo PSA constató, por un lado, la falta de la solera y, por el otro, el revestimiento interior del pozo inapropiado al menos hasta 3 m bajo tierra. Y movilizada por la escorrentía, porque el equipo PSA, si bien no lo observó, consideró que esta, en circunstancias excepcionales —temporales o inundaciones—, podría verter hacia el pozo por encima del brocal. Todos estos eventos peligrosos son probables, excepto el último, poco probable. Todos causan el mismo efecto grave, la infracción significativa de los requisitos legales (exceder los valores de referencia que establece el CAA para las características microbiológicas del agua potable). En consecuencia, se les asignó la calificación de riesgo alta a los probables y medio al poco probable. Así pues, el riesgo alto y la necesidad de medidas de control (construir la cubierta, la cerca perimetral y la solera; y reparar el revestimiento interior del pozo) exigen una prioridad de acción alta. Asimismo, el riesgo medio y la necesidad de mejorar las medidas de control (incrementar la altura del brocal en un par de hiladas de ladrillo) en el mediano plazo exigen una prioridad de acción media.

Finalmente, aunque poco probable, porque los equipos PSA no observaron el evento peligroso, en las instalaciones del usuario de ambos sitios, la corrosión de las cañerías de Pb podría acontecer alguna vez. En tanto, en el sitio Médanos probablemente los habitantes transporten agua de consumo humano en bidones sucios, de agroquímicos tal vez; una conducta que el equipo PSA sí observó. Estos dos eventos peligrosos causan un efecto grave, la infracción de un requisito legal, vinculado con la salud de las personas. Debido a las combinación de poco probable y efecto grave, se le asignó la calificación de riesgo media al primer evento peligroso; y debido a la combinación de probable y efecto grave, la calificación de riesgo alta, al segundo. Así pues, el riesgo medio y la necesidad de adoptar una medida de control (reemplazar la cañería por termofusión) en el mediano plazo exigen una prioridad de acción media. Asimismo, el riesgo alto y la falta de medidas de control (desarrollar e implementar un programa de educación al usuario, que

incluya sesiones informativas y distribución de panfletos, probablemente, coordinado por la delegación local del INTA) exigen una prioridad de acción alta.

5.3.1.6. Sostenibilidad de los planes de seguridad del agua

El riesgo total de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra, ciertamente, disminuye si se trata el agua con el reactor de HAb. Sin embargo, permanece alto si solo se aplica esa medida de control. Para minimizar el riesgo total, en efecto, es necesario, también, ocuparse de modo gradual de los demás eventos peligrosos. Principalmente, en una primera etapa, de los que, por su calificación de riesgo alta y por la carencia de medidas de control vigentes, exigen una prioridad de acción alta, equivalente a la que exige el agua enriquecida naturalmente con As y F. En este sentido, a partir de los resultados de la gestión del riesgo, se propuso el plan de mejora de los sistemas domésticos de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra, que muestra la tabla 5-3.

Algunas medidas de control, como la educación sobre las prácticas seguras de captación, transporte y almacenamiento de agua de consumo humano, se aplicaron, sin costo, durante la validación del reactor. Esta capacitación incluyó la recomendación a los habitantes rurales dispersos sobre la conveniencia de desinfectar el agua de consumo humano mediante alguno de los dos bien conocidos tratamientos PoU: hervir el agua o, en el caso de no disponer de materiales para generar calor, clorarla. El primero prescribe llevar el agua a ebullición franca y luego dejarla enfriar. Y el segundo, dosificar cuatro gotas de lavandina (si la concentración de Cl_2 activo es de 5%, equivalente a $55 \text{ g Cl}_2 \text{ L}^{-1}$) por cada litro de agua y dejarla reposar durante treinta minutos o una hora si la temperatura del agua es *c.a.* $25 \text{ }^\circ\text{C}$ —cercana a la del ambiente— o menor de $10 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (WHO, 2005)¹⁶. Se dictó tanto en el sitio Médanos, donde se había visto a un habitante transportando agua de consumo humano en un bidón inapropiado, como en el sitio Los Pereyra, cuya obra de captación posee un riesgo de contaminación alto, mayor que la del sitio Médanos.

En general, las medidas de control se agrupan en técnicas (tratamiento PoU de desinfección; y, por supuesto, el de remoción de As y F con el reactor de HAb), de infraestructura (el revestimiento interior del pozo, la solera, el brocal, la celda perimetral y la cubierta), de comportamiento (los modos de aplicar los agroquímicos, y de transportar o conservar, a nivel domiciliario, el agua de consumo humano) y relacionadas con la planificación (desarrollar e

¹⁶ WHO (2005), citado por WHO (2017: 142), es un documento de apoyo de las guías para la calidad del agua potable. Señala, por un lado, que hervir el agua mata a todos los microorganismos patógenos, aunque no remueve la turbidez. Y por el otro, que clorar el agua es muy eficaz para matar la mayoría de las bacterias y de los virus; sin embargo, el tratamiento requiere un tiempo de contacto mayor para matar quistes de *Giardia*, especialmente cuando el agua está fría. Asimismo, añade, que clorar el agua no es eficaz contra el *Cryptosporidium* o algunos otros parásitos; y no es tan eficaz como el yodo cuando el agua es turbia.

implementar un programa de educación de los habitantes rurales acerca de la aplicación correcta de los agroquímicos autorizados).

Tabla 5-3. Plan de mejora de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra.

| Evento peligroso | Planificar | | Hacer | | |
|--|---|--|--|---------|--------------------|
| | Qué | Cómo | Quién | Cuándo | Costo (ARS) |
| Sitio Médanos | | | | | |
| Almacenamiento de agua de consumo humano en bidones sucios. ¿De agroquímicos? | Prevenir la contaminación del agua de consumo humano a nivel domiciliario. | Educar a los habitantes sobre las prácticas seguras de captación, transporte y almacenamiento de agua de consumo humano. | Ana María y Paula | OCT2019 | 0 |
| La solera tiene un ancho menor de 1m alrededor del pozo. | Prevenir el ingreso al pozo de lixiviados con materia fecal animal. | Ampliar el tamaño de la solera hasta el valor de referencia. | José | OCT2019 | 2500 ¹ |
| Aplicación de agroquímicos. | Prevenir la contaminación del agua de consumo humano de la formación Médanos. | Desarrollar e implementar un programa de educación del habitante rural | Ana María y Paula con la EEA INTA Hilario Ascasubi | MAR2020 | s. d. |
| Sitio Los Pereyra | | | | | |
| Obra de captación con riesgo de contaminación alto. No es una fuente mejorada de agua de consumo humano. | Prevenir la contaminación del agua de consumo humano a nivel domiciliario. | Educar a los habitantes sobre las prácticas seguras de captación, transporte y almacenamiento de agua de consumo humano. | Susana | OCT2019 | 0 |
| El revestimiento interior del pozo es inapropiado, al menos hasta 3m bajo tierra. | Prevenir el ingreso al pozo de lixiviados con materia fecal animal. | Reparar el revestimiento interior del pozo. | Juan y Miguel | OCT2019 | 18000 ¹ |
| El pozo carece de solera. | Prevenir la entrada al pozo de lixiviados con materia fecal animal. | Construir la solera. | Juan y Miguel | NOV2019 | 2500 ¹ |
| El brocal del pozo parece bajo. | Prevenir la entrada al pozo de escorrentía con materia fecal animal. | Incrementar la altura del brocal en dos hiladas de ladrillos. | Juan y Miguel | NOV2019 | 250 ¹ |
| Los animales terrestres acceden al área de captación. | Excluir los animales del área de captación. | Construir una cerca alrededor del área de captación. | Juan y Miguel | DIC2019 | s. d. |
| Los residuos de los pájaros pueden entrar al pozo. | Excluir los pájaros del área de captación. | Construir una cubierta. | Juan y Miguel | DIC2019 | s. d. |
| Aplicación de agroquímicos | Prevenir la contaminación del agua de consumo humano de la cuenca. | Desarrollar e implementar un programa de educación del habitante rural. | Susana con la EEA INTA Famaiyllá | ABR2020 | s. d. |

ARS: Pesos argentinos. s. d.: Sin datos aún. 1: Presupuesto elaborado por el Ing. Marcelo Orden, gerente de construcción y montajes de Air Liquide Argentina S.A. (M. Orden, comunicación personal, 5 de junio de 2019).

El tiempo de implementación y los recursos económicos son los factores limitantes que impiden poner en práctica en simultáneo todas las medidas de control relevadas en una matriz de riesgos. Respecto de estos factores, las medidas de control de comportamiento son, a la vez, rápidas y sin costo; las técnicas, aunque estén avaladas por una institución nacional, demandan bastante tiempo para la validación y deben ser asequibles para el habitante rural disperso —el reactor de HAb lo es (\Rightarrow *infra* § 5.3.3.1.)—; las de infraestructura (de protección del pozo del sitio Los Pereyra para transformarlo en una fuente mejorada de agua de consumo humano), aunque rápidas, porque las ejecutan los habitantes, les son inasequibles (salvo incrementar la altura del brocal, el costo de cada una excede los 468,75 ARS, el límite del 3% del ingreso familiar); y por último, las relacionadas con la planificación son las que insumen el mayor tiempo de implementación, porque requieren coordinar la participación de otras instituciones (el INTA, por ejemplo). El plan de mejora progresivo constituye la herramienta para cautivar la atención del gobierno y, por qué no, de voluntarios de la comunidad; con quienes, además, los habitantes de los sitios compartirán información sobre el rendimiento de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano, mejorando, por lo tanto, la comunicación.

Complementaria y consecutivamente al plan de mejora de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra, se propuso para estos el programa de monitoreo operativo que muestra la tabla 5-4. Una vez al mes, el comisionado comunal se dirigirá al sitio, donde, mediante una entrevista, monitoreará el comportamiento del habitante respecto de la calidad microbiológica del agua de consumo humano —¿aplica el tratamiento PoU de desinfección?—; y, específicamente en el área de captación, mediante la inspección visual guiada por los formularios de inspección sanitaria, monitoreará la integridad sanitaria del pozo y de las medidas de control de infraestructura. Asimismo, si a partir de la información recopilada constata que la integridad sanitaria del pozo o la calidad microbiológica del agua de consumo humano están comprometidas, ejecutará, casi de modo inmediato, las acciones correctivas pertinentes: congregar el equipo PSA, en ambos casos, y solicitarle al habitante que repare la falla o intentar persuadirlo para que modifique la conducta.

La sostenibilidad de los PSA se completa con la sexta tarea principal del ciclo de mejora continua que muestra la figura 5-1: la documentación, revisión y mejora de todos los aspectos de la implementación del PSA. En efecto, se les recomendó a los equipos PSA de los sitios Médanos y Los Pereyra emprender las tres acciones que prescribe la WHO (2012: 43-48). En primer lugar, documentar los procedimientos de gestión en la cuenca y la obra de captación, en el tratamiento

Tabla 5-4. Programa de monitoreo operativo de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra.

| Medida de control | Controlar | | | Actuar | |
|--|--------------|--|--|--------------|--|
| | | Monitoreo | Límite de operación | | Acción correctiva |
| El pozo está protegido con un revestimiento de piedra, ladrillos u hormigón al menos hasta 3 m bajo tierra; una solera de hormigón, de al menos 1 m de ancho a su alrededor; un brocal de al menos 90 cm de altura; una cubierta sobre él y una cerca a su alrededor, para excluir los animales del área de captación. | Qué | Integridad sanitaria del pozo y de las medidas de control. | La integridad sanitaria del pozo está comprometida, a partir de la información recopilada en el formulario de inspección sanitaria. | Qué | Reparar el revestimiento, la solera, el brocal, la cubierta, la cerca o el pozo en sí. Informar a los propietarios de la tierra o de los animales si corresponde. |
| | Cómo | Inspección visual. | | Cómo | Congregar el grupo PSA. Solicitarle al habitante que repare la falla. De ser necesario, conseguir un albañil o un plomero. |
| | Cuándo | Mensual | | Cuándo | Tan pronto como se identifique la falla. |
| | Dónde | En el área de captación. | | Dónde | En el área de captación. |
| El agua de consumo humano está desinfectada, luego de tratarla a escala PoU con 2 gotas de lavandina por cada litro de agua y dejarla reposar durante 30 minutos antes de consumirla. | Quién | Comisionado comunal. | Quién | Quién | Comisionado comunal, habitante y, de ser necesario, albañil o plomero. |
| | Qué | Comportamiento del habitante respecto de la calidad microbiológica del agua de consumo humano. | La calidad microbiológica del agua de consumo humano está comprometida, a partir de la información recopilada durante la entrevista. | Qué | Reforzar la capacitación. Intentar persuadir al habitante para que modifique la conducta. |
| | Cómo | Entrevista. | | Cómo | Congregar el equipo PSA. Solicitarle al habitante que, en adelante, aplique el tratamiento PoU prescripto. |
| | Cuándo | Mensual | | Cuándo | Inmediatamente. |
| Dónde | En el sitio. | Dónde | | En el sitio. | |
| | Quién | Comisionado comunal. | Quién | Quién | Habitante. |

y en las instalaciones del usuario¹⁷. En segundo lugar, participar en actividades de apoyo¹⁸. En tercer lugar, por último, revisar los PSA, con una frecuencia predeterminada y, también, después de una emergencia, de un incidente o de un cuasi accidente; una tarea que consiste en retornar a la primera actividad principal del ciclo —involucrar a la comunidad y congregar un equipo PSA— y retrabajar el PSA recorriendo en orden las demás tareas principales.

¹⁷ En la cuenca y en la obra de captación: planificación territorial; procedimientos operativos estandarizados (POE) y formularios para monitorear o inspeccionar las actividades sobre la cuenca; POE y programas de mantenimiento, limpieza e inspección de la infraestructura de la obra de captación; POE y programas para monitorear la calidad del agua afluente; POE para avisar a los usuarios de la fuente de agua, incluidos los de aguas abajo, durante incidentes o accidentes en el agua ocurridos en la cuenca o en la fuente. En el tratamiento: POE y programas de funcionamiento y mantenimiento para el tratamiento; POE de monitoreo operativo para confirmar la eficacia del tratamiento. En las instalaciones del usuario: POE para responder e investigar los reclamos de los usuarios sobre el gusto y el olor del agua; POE y programas para monitorear la calidad del agua.

¹⁸ Entrenamiento y educación de los habitantes en colaboración con funcionarios gubernamentales, ONG locales o regionales y otras comunidades vecinas.

5.3.2. Evaluación de las características técnicas accesorias

La tabla 5-5 resume los resultados de las diez características técnicas accesorias (bacterias

Tabla 5-5. Resultados de las características técnicas accesorias vinculadas con los requisitos legales.

| Característica | Unidad | Af/Tr | n | Mínimo | Máximo | Promedio | Desvío Estándar |
|--|--------------------|-------|---------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Aerobias mesófilas | UFC ^a | Af | 2 [2] | 8 [4] | 10 [4,7] | 9 [4,4] | 1,4 [0,49] |
| | | Tr | 2 [2] | 3,6 [2,5] | 4,7 [2,9] | 4,2 [2,7] | 0,78 [0,28] |
| Coliformes | NMP ^b | Af | 2 [2] | < 3 [< 3] | < 3 [< 3] | < 3 [< 3] | s. d. [s. d.] |
| | | Tr | 2 [2] | < 3 [< 3] | < 3 [< 3] | < 3 [< 3] | s. d. [s. d.] |
| <i>Escherichia Coli</i> | A o P ^c | Af | 2 [2] | A [A] | A [A] | A [A] | s. d. [s. d.] |
| | | Tr | 2 [2] | A [A] | A [A] | A [A] | s. d. [s. d.] |
| <i>Pseudomona Aeruginosa</i> | A o P ^c | Af | 2 [2] | A [A] | A [A] | A [A] | s. d. [s. d.] |
| | | Tr | 2 [2] | A [A] | A [A] | A [A] | s. d. [s. d.] |
| Turbidez | UNT | Af | 11 [11] | 0,34 [0,59] | 3,00 [1,16] | 1,31 [0,88] | 0,87 [0,17] |
| | | Tr | 11 [11] | 0,21 [0,25] | 2,85 [1,60] | 0,78 [0,76] | 0,73 [0,49] |
| Concentración másica de los sólidos disueltos totales (ρ_{SDT}) | g L ⁻¹ | Af | 11 [11] | 0,97 [0,99] | 1,31 [1,16] | 1,06 [1,06] | 0,11 [0,06] |
| | | Tr | 11 [11] | 0,98 [1,05] | 1,15 [1,29] | 1,05 [1,09] | 0,05 [0,07] |
| pH | s. u. | Af | 11 [11] | 7,1 [7,2] | 8,0 [8,2] | 7,6 [7,6] | 0,3 [0,3] |
| | | Tr | 11 [11] | 7,3 [7,6] | 8,6 [8,8] | 7,8 [8,0] | 0,4 [0,4] |
| Concentración másica de la dureza total (ρ_{DT}) | mg L ⁻¹ | Af | 11 [11] | 100 [110] | 193 [157] | 129 [127] | 33 [16] |
| | | Tr | 11 [11] | 95 [60] | 140 [113] | 116 [88] | 13 [16] |
| Concentración másica de Ca (ρ_{Ca}) | mg L ⁻¹ | Af | 11 [11] | 19 [14] | 38 [37] | 27 [27] | 6 [6] |
| | | Tr | 11 [11] | 5 [2] | 30 [14] | 19 [7] | 7 [4] |
| Concentración másica de P (ρ_P) | mg L ⁻¹ | Af | 1 [1] | 0,7 [0,3] | 0,7 [0,3] | 0,7 [0,3] | 0,0 [0,0] |
| | | Tr | 11 [11] | 0,2 [0,5] | 9,5 [17,7] | 1,7 [2,8] | 2,7 [5,1] |

n: Cantidad de muestras. Af: Agua afluyente. Tr: Agua tratada. []: R4. s. d.: Sin datos. s. u.: Sin unidades. ^{a, b, c} Léanse los valores en 10³ Unidades Formadoras de Colonias (UFC) en 1 mL, en Número Más Probable (NMP) en 100 mL y como ausencia (A) o presencia (P) en 100 mL, respectivamente. La muestra de agua de consumo humano tomada en la obra de captación del sitio Médanos tiene 40 UFC mL⁻¹ de aerobias mesófilas; < 3 NMP (100 mL)⁻¹ de coliformes y ausencia de *Escherichia Coli* y de *Pseudomona Aeruginosa*.

aerobias mesófilas, coliformes, *Escherichia Coli*, *Pseudomona Aeruginosa*, turbidez, concentración másica de los sólidos disueltos totales, pH, concentración másica de la dureza total, concentración másica de Ca y concentración másica de P) vinculadas con los requisitos legales formulados en las entradas del diseño y desarrollo (\Rightarrow tabla 1-6 en *supra* § 1.5.1.). Se obtuvieron una vez que el equipo PSA del sitio Médanos, en los 67 días de duración del proyecto, recolectó 276 datos de los reactores R3 y R4. En ese lapso, el R3, en 76 h de funcionamiento, trató 774 L de agua enriquecida naturalmente con As y F mientras que el R4, en 12 h, trató 146 L (tabla 3-2 en *supra* § 3.3.1.2.).

5.3.2.1. Coliformes, *escherichia coli*, *Pseudomona Aeruginosa* y aerobias mesófilas

El número de bacterias aerobias mesófilas, en el agua afluyente, osciló entre 8×10^3 y 10×10^3 UFC mL⁻¹ en el R3 y entre 4×10^3 y $4,7 \times 10^3$ UFC mL⁻¹ en el R4; en tanto, promedió 9×10^3 UFC mL⁻¹ y $4,4 \times 10^3$ UFC mL⁻¹, respectivamente. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre $3,6 \times 10^3$ y $4,7 \times 10^3$ UFC mL⁻¹ en el R3 y entre $2,5 \times 10^3$ y $2,9 \times 10^3$ UFC mL⁻¹ en el R4; en tanto, promedió $4,2 \times 10^3$ UFC mL⁻¹ y $2,7 \times 10^3$ UFC mL⁻¹, respectivamente. Tanto en el agua afluyente como en el agua tratada, en ambos reactores, el número de bacterias coliformes alcanzó un valor menor de 3 NMP (100 mL)⁻¹, al tiempo que se verificó la ausencia en 100 mL de *Escherichia Coli* y de *Pseudomona Aeruginosa*. En una muestra de agua de consumo humano tomada en la obra de captación del sitio Médanos, el número de bacterias aerobias mesófilas alcanzó un valor de 40 UFC mL⁻¹ y el de bacterias coliformes, uno menor de 3 NMP (100 mL)⁻¹; en tanto, se verificó la ausencia en 100 mL de *Escherichia Coli* y de *Pseudomona Aeruginosa*.

En el agua de la obra de captación del sitio, como en el agua afluyente y en el agua tratada por los reactores R3 y R4, los números de bacterias coliformes, de *escherichia coli* y de *Pseudomona Aeruginosa* no excedieron los valores de referencia en el agua potable que rigen en la República Argentina —< 3 NMP (100 mL)⁻¹, ausencia en 100 mL y ausencia en 100 mL, respectivamente— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2) hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4, cuando concluyeron los proyectos. Este resultado señala que los microorganismos patógenos de las heces, de los seres humanos o de los animales, y las biopelículas están ausentes en el agua de consumo humano. Asimismo, que esta carece de alteraciones del sabor, el olor o la turbidez, como confirma el resultado para esta última magnitud (\Rightarrow *infra* § 5.3.2.2.).

En cambio, las bacterias aerobias mesofilas muestran un comportamiento distinto. Los valores del número de estas bacterias en el agua afluyente de ambos reactores son mayores que el va-

lor en la obra de captación, y a diferencia de este, mayores de 500 UFC mL^{-1} —el valor de referencia en el agua potable que rige en la República Argentina— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2). Este resultado denuncia que el habitante transportó el agua desde la obra de captación hasta el tanque de alimentación del reactor (Tk1) dentro de bidones sépticos. Como se cumplen los demás parámetros microbiológicos, el desvío se corrige si se mejora la higiene de los bidones. Además, los valores del número de bacterias aerobias mesófilas en el agua tratada son menores que en el agua afluyente, aunque, como estos, mayores que el valor de referencia. Este resultado indica que los reactores, independientemente de su modo de operación, más o menos intensivo, le remueven bacterias aerobias mesófilas al agua de consumo humano; a la cual, por lo tanto, le mejoran su calidad.

5.3.2.2. Cantidad de sólidos suspendidos o disueltos

La figura 5-11 muestra la evolución de la turbidez con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la entrada (•) y a la salida (◦) de los reactores R3 (A) y R4 (B). En el agua afluyente, la turbidez osciló entre 0,34 y 3,00 UNT en el R3 y entre 0,59 y 1,45 UNT en el R4; en tanto, promedió 1,49 UNT y 0,90 UNT, respectivamente. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre 0,21 y 1,05 UNT en el R3 y entre 0,25 y 1,60 UNT en el R4; en tanto, promedió 0,60 UNT y 0,73 UNT, respectivamente.

Los valores de la turbidez en el agua tratada y en el agua afluyente variaron de modo aleatorio con el volumen de agua tratada hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. Durante estos intervalos, aquellos fueron menores que sus pares en el agua afluyente. Solo dos excepciones en el R4 muestran valores de la turbidez en el agua tratada mayores que en el agua afluyente. Se trata de un par de puntos, entre 5 y 25 L, el mismo para el cual se propuso que la concentración másica de F, también mayor que la esperada, la explicaría la adsorción del F sobre las partículas finas que la HAb mantiene adheridas al inicio del experimento (debajo de los 25 L), seguida de la re-suspensión y el arrastre de estas con el agua tratada (\Rightarrow *supra* § 4.3.2.2.). Estos puntos representan las muestras extraídas hasta la primera semana de funcionamiento, durante la cual, cada reactor procesó un volumen distinto de agua: el R3, 47 L y el R4, tan solo 12 L. Este último valor parece insuficiente para evitar la re-suspensión de las partículas finas que la HAb mantiene adheridas hasta ese instante.

Por otro lado, los valores de la turbidez en el agua tratada, y también en el agua afluyente, fueron menores de 3 UNT —el valor de referencia en el agua potable que rige en la República Argentina— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2) hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. En suma, los reactores R3 y R4 proveyeron

estos volúmenes de agua con valores de la turbidez menores o iguales que los del agua afluente, los que, además, no excedieron el valor de referencia. Estos resultados indican que los reactores, independientemente de su modo de operación, más o menos intensivo, remueven una parte de los precipitados o partículas que moviliza en suspensión el agua de consumo humano; en consecuencia, el R3 y el R4 mantienen la calidad de esta hasta 25 L y la mejoran por encima de este valor.

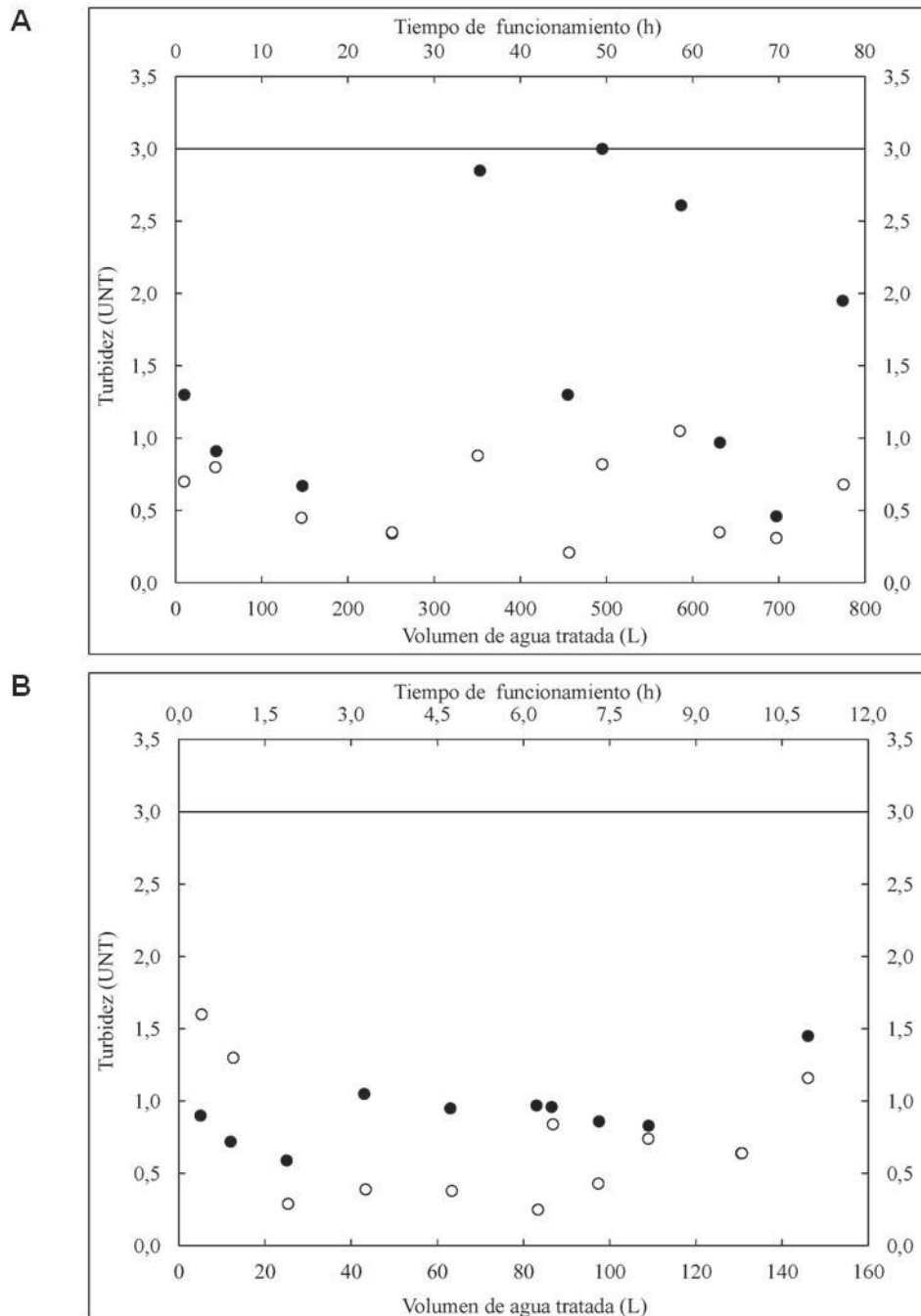


Figura 5-11. Turbidez en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la entrada (●) y a la salida (◦) de los reactores R3 (A) y R4 (B). La línea continua representa el valor de referencia de la turbidez en el agua potable que rige en la República Argentina (3 UNT).

La figura 5-12 muestra la evolución de la concentración másica de los sólidos disueltos totales (ρ_{SDT}) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la entrada (\bullet) y a la salida (\circ) de los reactores R3 (A) y R4 (B). En el agua afluente, la

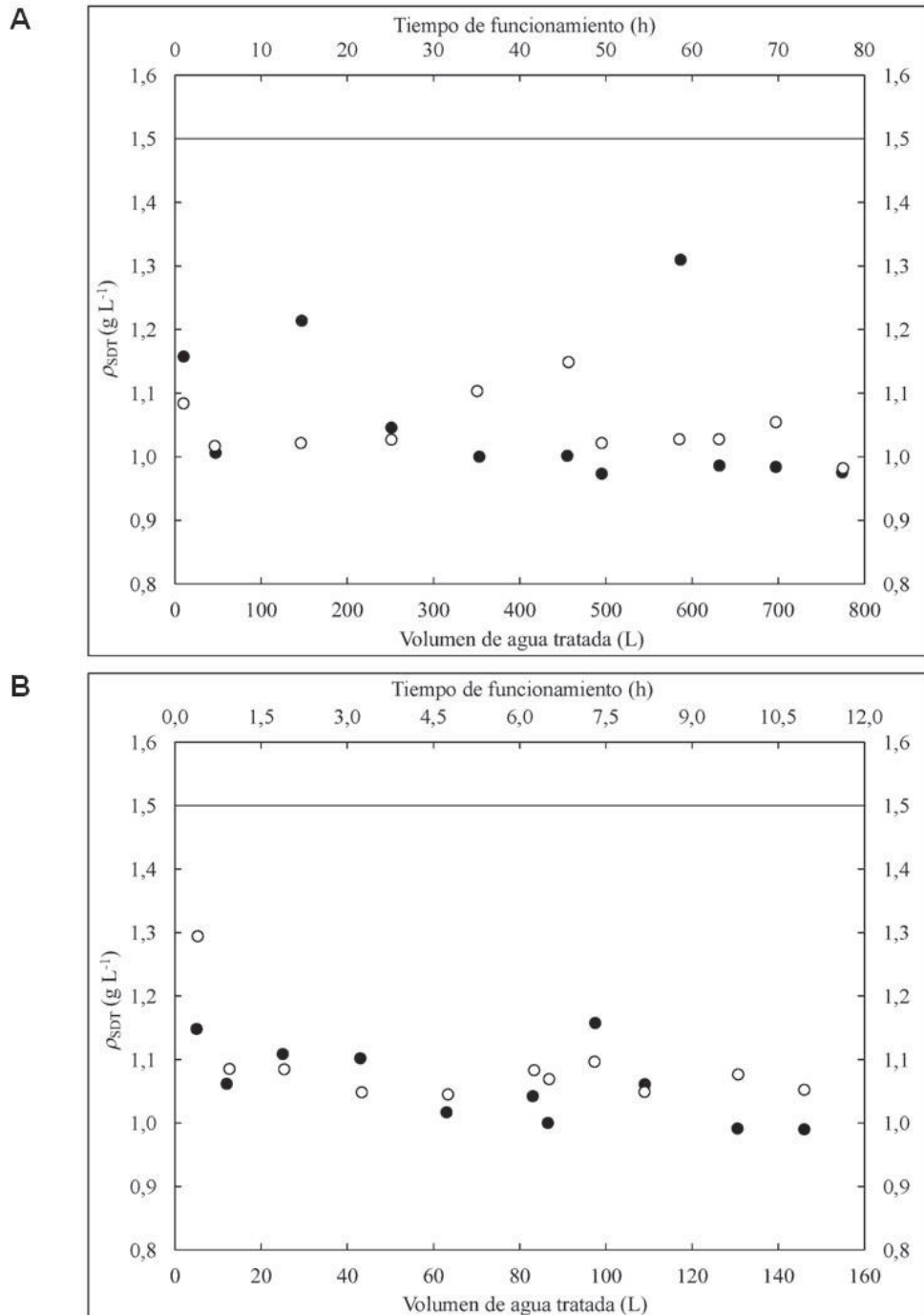


Figura 5-12. Concentración másica de los sólidos disueltos totales (ρ_{SDT}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la entrada (\bullet) y a la salida (\circ) de los reactores R3 (A) y R4 (B). La línea continua representa el valor de referencia de la concentración másica de los sólidos disueltos totales en el agua potable que rige en la República Argentina (1500 mg L^{-1} o $1,5 \text{ g L}^{-1}$).

concentración másica de los sólidos disueltos totales osciló entre 0,97 y 1,31 g L⁻¹ en el R3 y entre 0,99 y 1,16 g L⁻¹ en el R4; en tanto, promedió 1,06 g L⁻¹ en ambos reactores. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre 0,98 y 1,15 g L⁻¹ en el R3 y entre 1,05 y 1,29 g L⁻¹ en el R4; en tanto, promedió 1,05 g L⁻¹ y 1,09 g L⁻¹, respectivamente.

Los valores de la concentración másica de los sólidos disueltos totales en el agua tratada y en el agua afluyente variaron de modo aleatorio con el volumen de agua tratada hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. Durante estos intervalos, tanto unos como otros fueron menores de 1,5% —el valor de referencia en el agua potable que rige en la República Argentina— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2). Sin embargo, entre los valores medidos en el agua afluyente, el 64% (7 de 11) en el R3 y el 82% (9 de 11) en el R4, y, entre los medidos en el agua tratada, dos cantidades mayores, el 91% (10 de 11) en el R3 y el 100% (11 de 11) en el R4, fueron mayores o iguales que 1,0 g L⁻¹ —es decir, 1000 mg L⁻¹, el valor de referencia propuesto por la OMS (WHO, 2017: 228)—. Estos resultados indican que los reactores, independientemente de su modo de funcionamiento, más o menos intensivo, disuelven en el agua cantidades insignificantes de sales inorgánicas; en consecuencia, el R3 y el R4 mantienen la calidad del agua de consumo humano. Asimismo, revelan que el agua afluyente es salobre, aunque ningún habitante le haya objetado la palatabilidad. Ciertamente, con el tiempo, sus paladares fueron acostumbrándose al gusto del agua de consumo humano de la formación Médanos, fuente primaria del sitio homónimo.

5.3.2.3. pH

La figura 5-13 muestra la evolución del pH con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medido en el agua a la entrada (•) y a la salida (◦) de los reactores R3 (A) y R4 (B). En el agua afluyente, el pH osciló entre 7,1 y 8,0 en el R3 y entre 7,2 y 8,2 en el R4; en tanto, promedió 7,6 en ambos reactores. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre 7,3 y 8,6 en el R3 y entre 7,6 y 8,8 en el R4; en tanto, promedió 7,9 y 8,0, respectivamente.

Los valores del pH en el agua tratada fueron mayores que en el agua afluyente. Disminuyeron con el volumen de agua tratada hasta 25 L en el R3 y en el R4; a causa, una vez más, de las partículas finas adheridas a la HAb, que aumentan la velocidad de la disolución. Desde este volumen, variaron de modo aleatorio hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4, una tendencia similar a la que manifestaron sus pares en el agua afluyente, aunque estos desde el inicio de la serie. Estos resultados indican que, en tanto el agua afluyente enriquecida con F alimenta los reactores de lecho fijo catalítico de HAb, esta libera OH⁻ principalmente por dos caminos: disolviéndose, mientras tiende a satisfacer el equilibrio de solubilidad que nunca alcanzará, pues

el agua afluyente, en un proceso continuo, se renueva permanentemente. También, intercambiando OH^- por F, según la ecuación (4-9), hasta llegar al equilibrio con la concentración másica de F en la alimentación, un estado que recién se alcanzaría una vez tratados 1268 L en el R3 y 1410 L en el R4 (\Rightarrow *supra* § 4.3.2.2.).

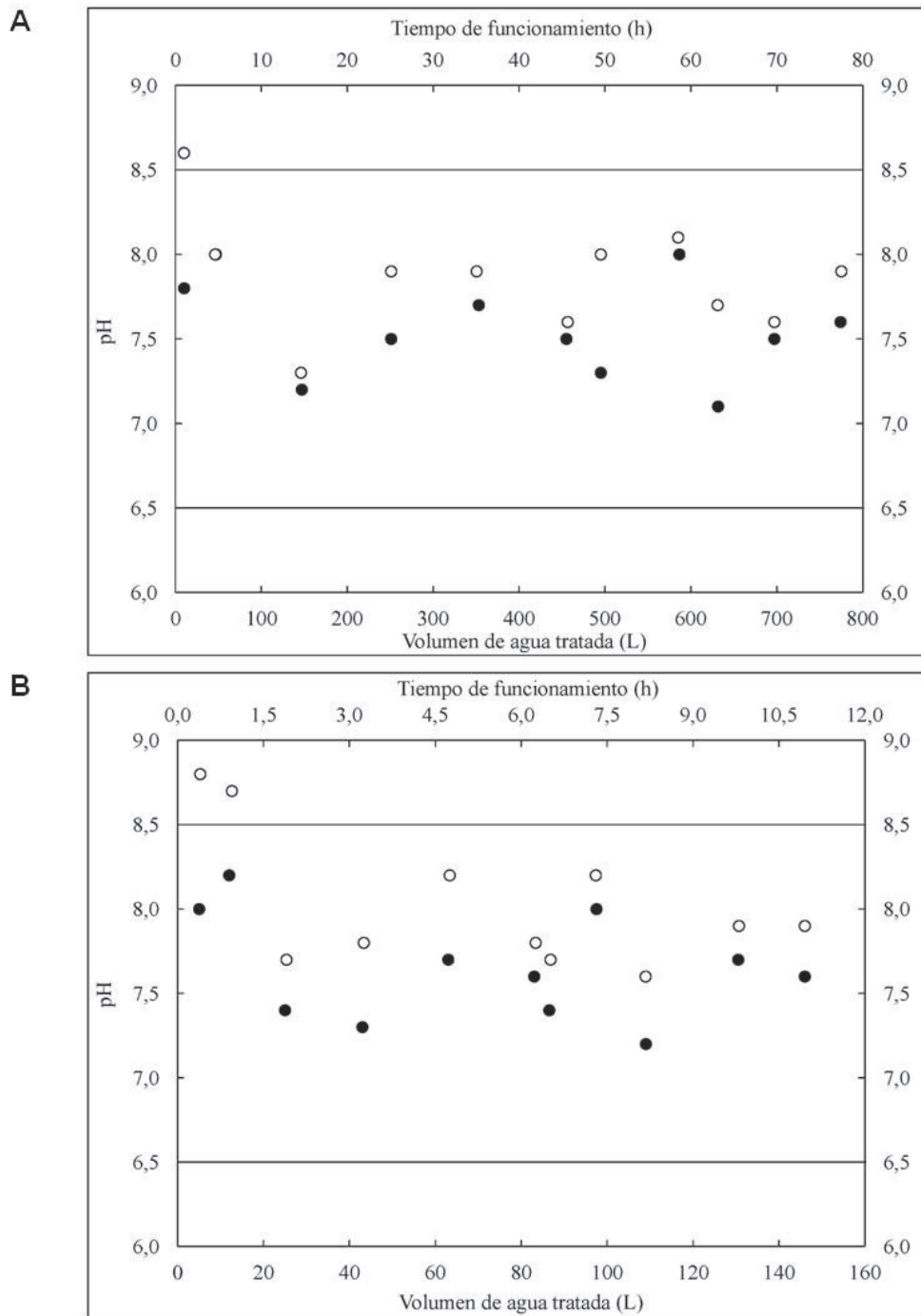


Figura 5-13. pH en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medido en el agua a la entrada (•) y a la salida (◦) de los reactores R3 (A) y R4 (B). Las líneas continuas paralelas representan los valores de referencia superior (8,5) e inferior (6,5) del pH en el agua potable que rigen en la República Argentina.

Por otro lado, los valores del pH en el agua tratada, y también en el agua afluyente, estuvieron comprendidos entre 6,5 y 8,5 —los valores de referencia, inferior y superior, en el agua potable que rigen en la República Argentina— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2) hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. Sólo el par de puntos, entre 5 y 25 L en el R4, y el primer punto a los 10 L en el R3 mostraron valores del pH mayores de 8,5. Estos resultados indican que los reactores, independientemente de su modo de funcionamiento, más o menos intensivo, le aportan una cantidad insignificante de OH^- al agua de consumo humano; en consecuencia, el R3 y el R4 le mantienen a esta la calidad a partir de 25 L.

5.3.2.4. Concentración másica de la dureza total

La figura 5-14 muestra la evolución de la dureza total (ρ_{DT}) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la entrada (\bullet) y a la salida (\circ) de los reactores R3 (A) y R4 (B). En el agua afluyente, la dureza total osciló entre 100 y 193 mg L^{-1} en el R3 y entre 110 y 157 mg L^{-1} en el R4; en tanto, promedió 129 mg L^{-1} y 127 mg L^{-1} , respectivamente. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre 95 y 140 mg L^{-1} en el R3 y entre 60 y 113 mg L^{-1} en el R4; en tanto, promedió 116 mg L^{-1} y 88 mg L^{-1} , respectivamente.

Los valores de la concentración másica de la dureza total en el agua tratada fueron menores que en el agua afluyente. Aumentaron con el volumen de agua tratada hasta 146 L en el R4, cuando concluyó el proyecto, y hasta 251 L en el R3, cuando se alcanzó el equilibrio. Desde este volumen, variaron de modo aleatorio hasta 774 L, una tendencia similar a la que, en ambos reactores, manifestaron sus pares en el agua afluyente, aunque estos desde el inicio de la serie. Según se anticipó (\Rightarrow *supra* § en § 4.3.2.1.), las curvas de ruptura del R3 y del R4 son idénticas, solo que esta se construyó a partir de más puntos experimentales (11 vs. 3) en el intervalo comprendido entre 0 y 160 L, por lo tanto, definió la tendencia hacia el equilibrio mejor que la del R3. Sin embargo, el punto de equilibrio (*c.a.* 251 L) se aprecia solo en la curva de ruptura del R3.

Por otro lado, los valores de la concentración másica de la dureza total en el agua tratada, y también en el agua afluyente, fueron menores de 400 mg L^{-1} —el valor de referencia en el agua potable que rige en la República Argentina— (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2) hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. Estos resultados indican que los reactores, independientemente de su modo de operación, más o menos intensivo, le remueven al agua de consumo humano una parte del Ca o el Mg que moviliza; en consecuencia, el R3 y el R4 le mejoran a esta la estética hasta un volumen procesado de *c.a.* 251 L, y la mantienen a partir de este valor.

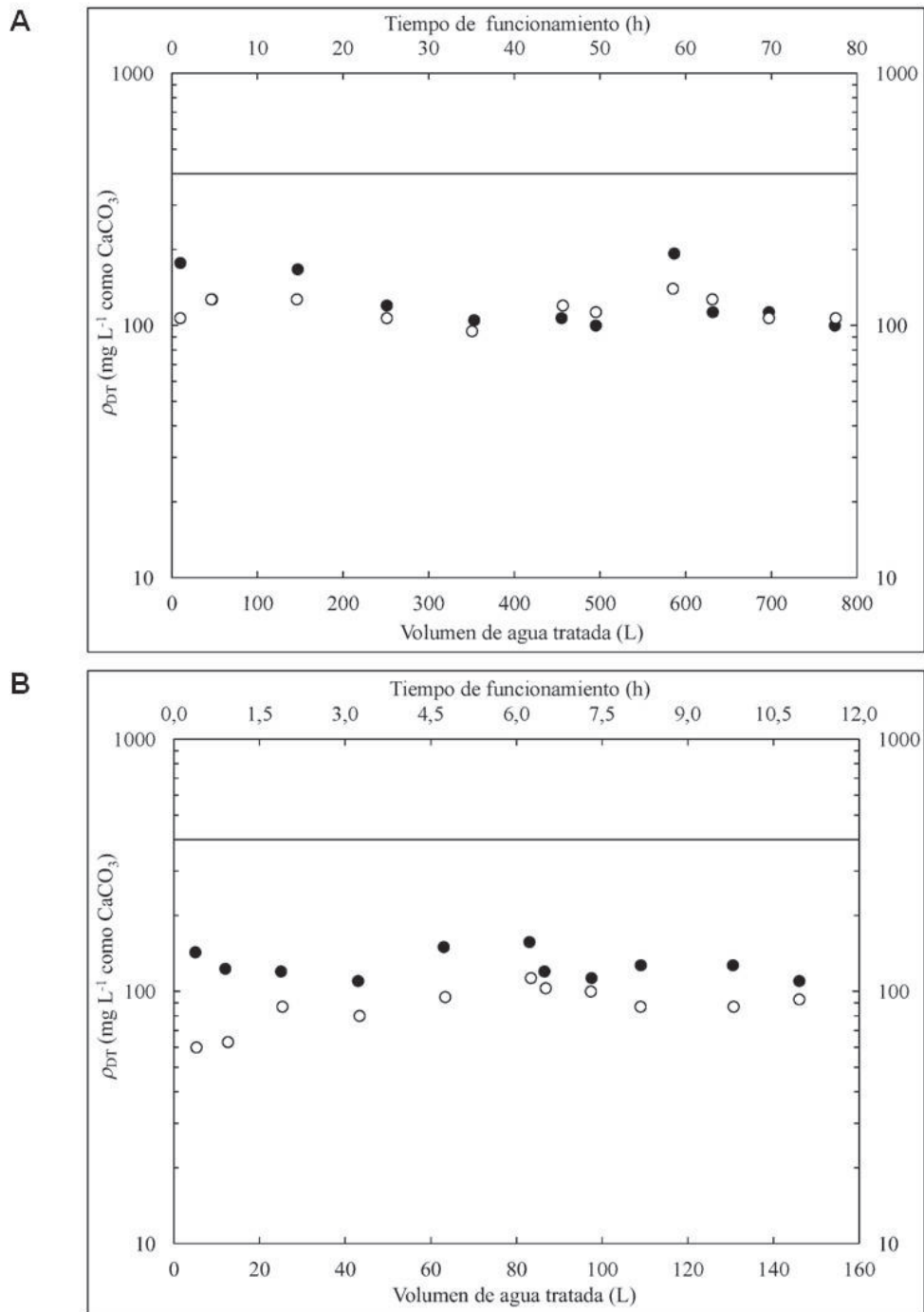


Figura 5-14. Concentración másica de la dureza total (ρ_{DT}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la entrada (●) y a la salida (○) de los reactores R3 (A) y R4 (B). La línea continua representa el valor de referencia de la concentración másica de la dureza total en el agua potable que rige en la República Argentina (400 mg L^{-1} expresado como CaCO_3).

5.3.2.5. Concentraciones másicas de calcio y de fósforo

La figura 5-15 muestra la evolución de la concentración másica de Ca (ρ_{Ca}) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la entrada (●) y a la salida (○) de los reactores R3 (A) y R4 (B). En el agua afluente, la concentración másica de Ca osciló

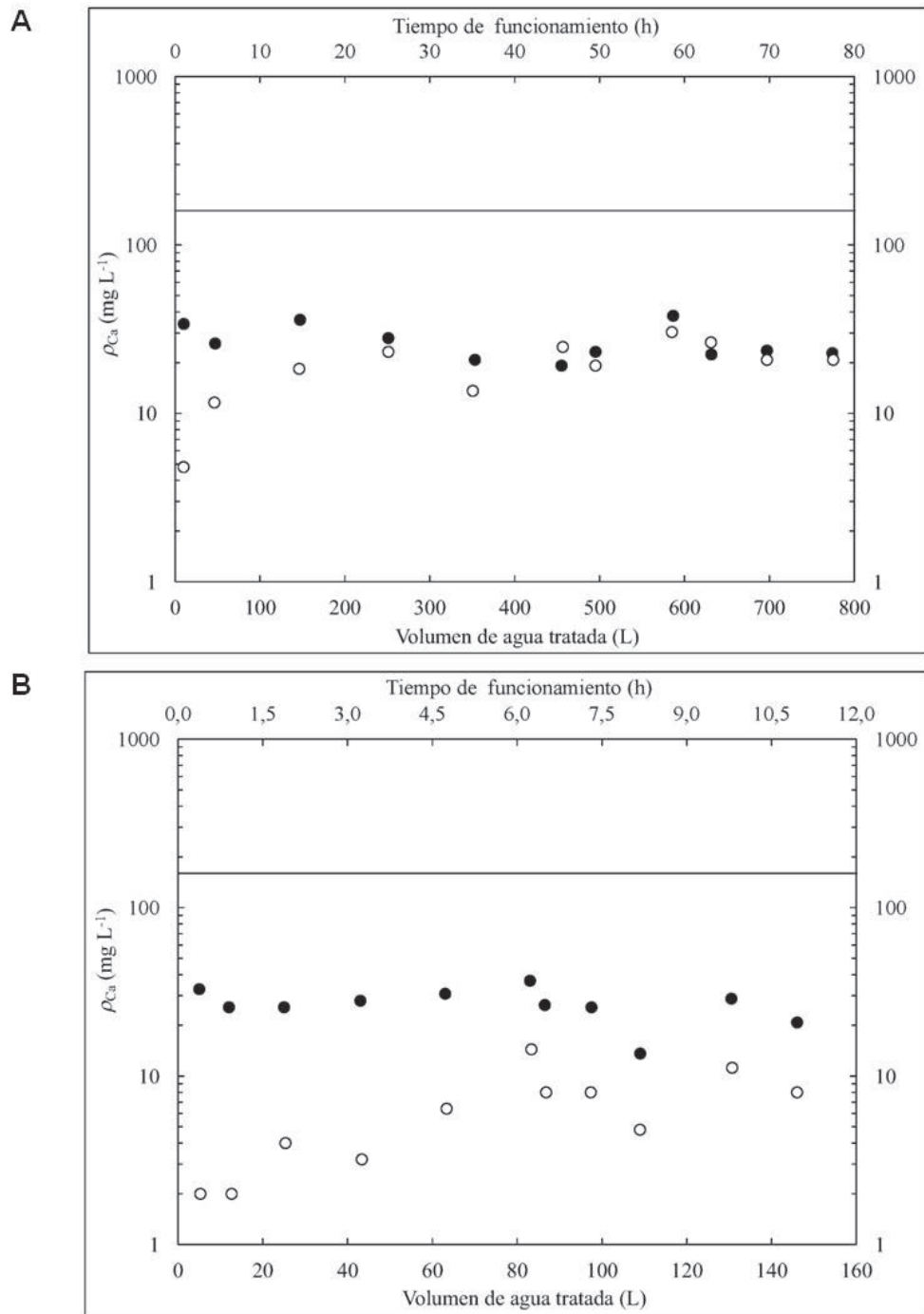


Figura 5-15. Concentración másica de Ca (ρ_{Ca}) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la entrada (\bullet) y a la salida (\circ) de los reactores R3 (A) y R4 (B). La línea continua representa el valor de referencia de la concentración másica de Ca en el agua potable (160 mg L^{-1}), calculado a partir del valor de referencia de la concentración másica de la dureza total en el agua potable que rige en la República Argentina (400 mg L^{-1} expresado como CaCO_3).

entre 19 y 38 mg L^{-1} en el R3 y entre 14 y 37 mg L^{-1} en el R4; en tanto, promedió 27 mg L^{-1} en ambos reactores. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre 5 y 30 mg L^{-1} en el R3 y entre 2 y 14 mg L^{-1} en el R4; en tanto, promedió 19 mg L^{-1} y 7 mg L^{-1} , respectivamente.

Los valores de la concentración másica de Ca en el agua tratada fueron menores que en el agua afluyente. Aumentaron con el volumen de agua tratada hasta 146 L en el R4, cuando concluyó el proyecto, y hasta 251 L en el R3, cuando se alcanzó el equilibrio. Desde este volumen, variaron de modo aleatorio hasta 774 L, una tendencia similar a la que, en ambos reactores, manifestaron sus pares en el agua afluyente, aunque estos desde el inicio de la serie. Por otro lado, los valores de la concentración másica de la dureza total en el agua tratada, y también en el agua afluyente, fueron menores de 160 mg L^{-1} —calculado a partir de 400 mg L^{-1} , expresado como CaCO_3 , el valor de referencia de la concentración másica de la dureza total en el agua potable que rige en la República Argentina (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: arts. 982 y 983; SPRyRS y SAGPyA, 2007: arts. 1 y 2)— hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. Como se esperaba, estos resultados espejan los de la dureza total, que se discutieron en el subapartado anterior; es decir, también indican que ambos reactores mejoran la estética del agua de consumo humano hasta un volumen tratado de *ca.* 251 L, y la mantienen a partir de este valor, pues le remueven a esta, probablemente como CaCO_3 , una parte del Ca que moviliza.

La figura 5-16 muestra la evolución de la concentración másica de P (ρ_P) con el tiempo de funcionamiento y el volumen de agua tratada, medida en el agua a la entrada (\bullet) y a la salida (\circ) de los reactores R3 (A) y R4 (B). En el agua afluyente, la concentración másica de P promedió $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ en el R3 y $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ en el R4. En el agua tratada, por otra parte, osciló entre $0,2$ y $9,5 \text{ mg L}^{-1}$ en el R3 y entre $0,5$ y $17,7 \text{ mg L}^{-1}$ en el R4; en tanto, promedió $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ y $2,8 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Los valores de la concentración másica de P en el agua tratada fueron mayores que en el agua afluyente. Aumentaron con el volumen de agua tratada hasta 146 L en el R4, cuando concluyó el proyecto, y hasta 251 L en el R3, cuando se alcanzó el equilibrio. Desde este volumen, variaron de modo aleatorio hasta 774 L, una tendencia similar a la que, en ambos reactores, manifestaron sus pares en el agua afluyente, aunque estos desde el inicio de la serie. También en este caso, como en los de las concentraciones másicas de As, de dureza total y de Ca, las curvas de ruptura del R3 y del R4 son idénticas; solo que en esta, la mayor cantidad de puntos experimentales en el intervalo comprendido entre 0 y 160 L definió la tendencia hacia el equilibrio mejor que la del R3; aunque el punto de equilibrio se aprecia solo en esta. Por otro lado, los valores de la concentración másica de P en el agua tratada, y también en el agua afluyente, fueron menores de 304 mg L^{-1} ¹⁹ hasta 774 L en el R3 y hasta 146 L en el R4. Estos resultados indican que los

¹⁹ Ante la falta de un valor de referencia de la concentración másica de P en el agua potable, este valor guía se calculó a partir de $0,1 \text{ g (100 mL)}^{-1}$, el valor de referencia de la concentración másica del agente secuestrante hexametáfosfato de sodio — $(\text{NaPO}_3)_6$ — en las bebidas no gasificadas que rige en la República Argentina (Poder Ejecutivo Nacional, 1969: art. 996; SPRyRS y SAGPyA, 2000: art. 1, inc. e).

reactores, independientemente de su modo de funcionamiento, más o menos intensivo, le mantienen la calidad al agua de consumo humano, aún cuando disuelven en esta cantidades insignificantes de P hasta un volumen de agua tratada de *c.a.* 251 L.

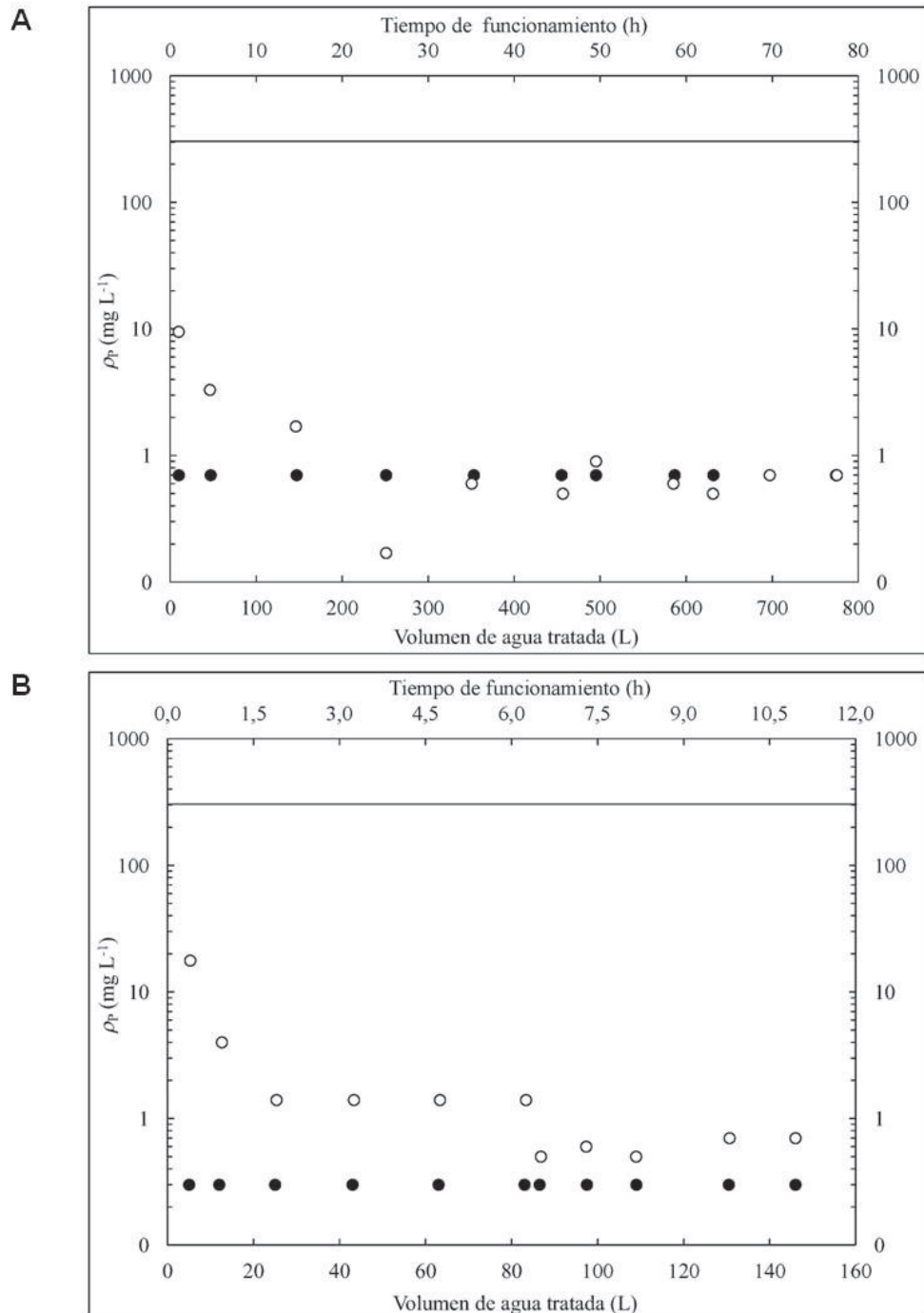


Figura 5-16. Concentración másica de P (ρ_P) en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento, medida en el agua a la entrada (•) y a la salida (◦) de los reactores R3 (A) y R4 (B). La línea continua representa el valor guía de la concentración másica de P en el agua potable (304 mg L^{-1}), calculado a partir del valor de referencia de la concentración másica del agente secuestrante (NaPO_3)₆ en las bebidas no gasificadas que rige en la República Argentina — $0,1 \text{ g (100 mL)}^{-1}$ —.

5.3.2.6. Robustez y fiabilidad

No obstante las fluctuaciones ambientales y de la composición química del agua afluyente enriquecida naturalmente con As y F, durante al menos 67 días, el reactor de HAb, independientemente de su modo de operación, más o menos intensivo, le remueve al agua de consumo humano, además de estos elementos, una parte de los precipitados o partículas y una parte del Ca^{2+} o el Mg^{2+} ; en tanto, le aporta una cantidad insignificante de OH^- y de P. Es decir, más allá de las fluctuaciones y durante un tiempo prolongado, es capaz de remover As y, al mismo tiempo, mejorar, o a lo sumo mantener, la calidad del agua de consumo humano. A la par de los reactores modelo (\Rightarrow *supra* § 1.3.2.2.) Kinetico[®] y AdEdge[®] —al agua tratada no le aportan Fe, Mn, Pb ni Cu; ni le afectan significativamente el pH ni la alcalinidad— (Chen, Lal *et al.* 2011: 67) y SONO[®] —al agua tratada, le mantiene el pH, le disminuye la conductividad, le remueve Ca^{2+} ; y, a diferencia del de HAb, le remueve P y le aporta Al por debajo del valor de referencia— (Hussam y Munir, 2007). Más aún, el reactor de HAb, como el SONO[®], no promueve el desarrollo de bacterias patógenas en su interior, un parámetro que los autores no evaluaron en el Kinetico[®] ni en el AdEdge[®]. Esta versatilidad ilustra la robustez del reactor de HAb, comparable con la del SONO[®]. La principal implicancia práctica de este resultado es que tanto el agua afluyente como la tratada no requieren tratamientos químicos especiales, para favorecer la remoción de As y F, ni para corregir los efectos colaterales del contacto con la HAb.

La tabla 5-6 muestra la matriz de riesgos del reactor. Se identificaron eventos peligrosos que entrañan riesgo agudo para la salud causado por los microorganismos patógenos (agua estancada tanto en zonas muertas potenciales como en las columnas) y los agentes químicos peligrosos (los lechos de HAb equilibrados con As y el volumen de ruptura menor que el del diseño) que moviliza el agua de consumo humano. Se señalaron, además, eventos peligrosos que acarrear problemas estéticos (alteraciones del sabor, el olor, el gusto o la turbidez) y problemas funcionales (las fugas, las obstrucciones del lecho, la formación de caminos preferenciales y la erosión de la HAb). Todos están asociados a una probabilidad baja de ocurrir, porque los equipos PSA no los observaron durante los tres meses de duración de la validación. Además, si se manifestaran, seis causarían efectos leves o menores, a los que se les asignó la calificación de riesgo baja; por lo tanto, su gestión no reviste prioridad. En cambio, los cuatro restantes causarían efectos graves; por lo tanto, se les asignó la calificación de riesgo media.

Entre los eventos peligrosos de calificación de riesgo media, el agua estancada en zonas muertas del reactor y la formación de caminos preferenciales cuentan con medidas de control adecuadas; por lo tanto, no exigen mayor atención que el monitoreo operativo y la vigilancia para garantizar que estas sigan funcionando. Los restantes, el agua estancada en la columna y el

Tabla 5-6. Matriz de riesgos del reactor.

| Factor de peligro | Evento peligroso | Medida de control | Prob. | Cons. | Riesgo |
|-----------------------------|--|------------------------|---------------|-------|--------|
| Microorganismos patógenos | Agua estancada en zonas muertas | Diseño | Poco probable | Grave | MEDIO |
| Agentes químicos peligrosos | Agua estancada en la columna | Ninguna | Poco probable | Grave | MEDIO |
| | Lechos de HAb equilibrados con As | Ninguna | Poco probable | Menor | BAJO |
| | Volumen de ruptura menor que el del diseño. | Medidor del V_{H_2O} | Poco probable | Grave | MEDIO |
| Problemas estéticos | En el agua tratada, las concentraciones másicas de los subproductos del tratamiento exceden los valores de referencia. | Monitoreo | Poco probable | Leve | BAJO |
| | Fallas del tratamiento (alteraciones del sabor, el olor, el gusto o la turbidez). | Monitoreo | Poco probable | Leve | BAJO |
| Problemas funcionales | Fugas | Diseño | Poco probable | Menor | BAJO |
| | Obstrucciones en el lecho | Diseño | Poco probable | Menor | BAJO |
| | Formación de caminos preferenciales | Flujo laminar | Poco probable | Grave | MEDIO |
| | Erosión de la HAb | Flujo laminar | Poco probable | Menor | BAJO |

Prob.: Probabilidad. Cons.: Consecuencia. Las definiciones de las categorías de probabilidad, consecuencia y riesgo pueden consultarse en las tablas E-3, E-4 y E-5. V_{H_2O} : Volumen de agua tratada.

volumen de ruptura menor que el del diseño exigen una gestión de prioridad en el mediano o largo plazo, pues necesitan implementar medidas de control y mejorar las vigentes, respectivamente. Por un lado, prescribirle al habitante rural que encienda el reactor al menos una vez al día durante una hora, para renovar el agua estancada en la columna y garantizar, de este modo, las condiciones oxidantes dentro del reactor. Por el otro, suplementar la medición del volumen de agua tratada con un dispositivo portátil para medir, en el campo, la concentración másica de As en el agua tratada. Por lo antedicho, ciertamente, es preciso aseverar que el reactor es fiable.

5.3.2.7. Solidez ambiental

Sin considerar las oportunidades de mejora, el reactor de HAb equipado con una columna de 25 mm de diámetro, un lecho de 3 m de longitud, a una velocidad volumétrica de flujo de 2 L h^{-1} , proveerá un caudal de 30 L d^{-1} de agua de consumo humano con una concentración másica de As menor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, adecuado para satisfacer la demanda de una familia de cuatro personas (\Rightarrow *supra* § 4.3.3.3.). La masa de HAb_{mm} necesaria para repostar dicho reactor durante un año (127 Kg), en el que proveerá 10950 L de agua tratada, se produce a partir de 635 Kg de hueso vacuno (\Rightarrow *supra* § 4.3.3.3.), cuya destilación seca se lleva a cabo en lotes de 5 Kg, cada uno de los cuales consume tres fajos de leña (*c.a.* 25 Kg) (\Rightarrow *supra* § 4.3.3.3.). Estas cantidades equivalen a 127 lotes de destilación seca que consumen 381 fajos de leña. Un resultado que destaca la solidez ambiental de la HAb es el que publicaron Yami *et al.* (2015). Para reducirle la

concentración másica de F desde 10 hasta $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ a una unidad funcional de tratamiento de 10000 L de agua (un valor similar a 10950 L), los autores calcularon que necesitaban una masa total de carbón de hueso de 496 Kg (un valor incluso mayor que 127 Kg); y concluyeron que este es el adsorbente (junto al residuo de alumbre tratado) que genera el menor impacto ambiental, superior a la alúmina activa y al carbón de madera modificado con óxido de Al.

Otra evidencia de la solidez ambiental del reactor de HAb, como se dijo en el subapartado anterior, es que no requiere, en el agua afluyente ni en el agua tratada, tratamientos químicos especiales, para favorecer la remoción de As y F, ni para corregir los efectos colaterales del contacto con la HAb. Tampoco genera agua de rechazo ni de retro-lavado; solo residuos sólidos como los lechos de HAb equilibrados con As. En este sentido, los valores de la capacidad de adsorción de As de la HAb en el equilibrio (q_{As,HAb_e}) —predichos por la ecuación (4-21); (\Rightarrow *supra* § 4.3.3.1.)— ($7 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R3, $9 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R4 y el R5 y $12 \mu\text{g g}^{-1}$ para el R6) son menores que los niveles guías de calidad de suelos (Poder Ejecutivo Nacional, 1993: Anexo II, tabla 9) para uso agrícola ($20 \mu\text{g g}^{-1}$), para uso residencial ($30 \mu\text{g g}^{-1}$) y para uso industrial ($50 \mu\text{g g}^{-1}$). Este resultado, por cierto destacado, revela que el reactor de HAb no genera residuos peligrosos; en consecuencia, los lechos de HAb equilibrada con As son residuos que no exigen tratamiento ni disposición final y pueden esparcirse libremente sobre el terreno.

5.3.3. Evaluación de las demás características socioeconómicas

5.3.3.1. Económicas

En el reactor de HAb, varios rubros del modelo de cálculo del costo de una tecnología, tanto de capital como de funcionamiento y mantenimiento, se reducen o, directamente, se desprecian. En cuanto al costo de capital, en primer lugar, los costos de proceso se reducen al rubro equipamiento (no necesita hormigón, ni acero, ni materiales eléctricos e instrumentación). Este rubro agrupa los veintiséis artículos que comprenden las ciento sesenta y cinco piezas del reactor y, por conveniencia, se desglosa en adsorbente, columnas, conectores, tanques, tubos, válvulas y soportes (\Rightarrow *supra* § 3.2.3.1.). En segundo lugar, se desprecian los costos de construcción (trabajo al pie de la obra, excavación, estudios sub-superficiales, energía eléctrica de emergencia y fondos para las contingencias) y los de ingeniería (gastos del contratista y tarifas ingenieriles, legales, fiscales y administrativas). Asimismo, la robustez (\Rightarrow *supra* § 5.3.2.6.) y la solidez ambiental (\Rightarrow *supra* § 5.3.2.7.) del reactor de HAb determinan que no se necesiten instalaciones suplementarias para corregir la calidad del agua afluyente o del agua tratada ni para tratar o disponer los lechos de HAb equilibrados con As. El costo de funcionamiento y mantenimiento, por su parte, se reduce al rubro materiales (no necesita productos químicos, energía, mano de obra,

muestreo, ni análisis de laboratorio); en este caso, el adsorbente (la HAb granular), las columnas y los tubos flexibles. Sin embargo, para el primer material, el modelo de cálculo supone un costo nulo, porque el habitante rural disperso recicla sin costo los huesos de su osario y la leña de los alrededores del ambiente físico donde vive.

La tabla 5-7 muestra la planilla de costos del reactor de HAb. El costo de capital es de 12545 ARS, en tanto, el costo de funcionamiento y mantenimiento trienal es de 829 ARS; lo que totaliza un costo de la tecnología de 13374 ARS.

Tabla 5-7. Planilla de costos del reactor de HAb.

| Componentes del costo | Precio (ARS) |
|--|---------------------|
| Costo de capital | |
| Proceso | |
| Columnas (12) | 280 |
| Conectores (5, 7, 8, 11, 16, 17, 18 y 20) | 1171 |
| Tanques (1, 6 y 22) | 6986 |
| Tubos (3, 9 y 19) | 549 |
| Válvulas (2, 13 y 21) | 592 |
| Soportes (4, 10, 14, 23, 24, 25 y 26) | 2968 |
| Total | 12545 |
| Costo de funcionamiento y mantenimiento (trienal) | |
| Columnas (12) | 280 |
| Tubos (3, 9 y 19) | 549 |
| Total | 829 |

Los números entre paréntesis corresponden a las claves de las piezas en la lista de materiales del reactor R5 (modelo II) y pueden consultarse en la tabla 3-1. Los precios se relevaron el 11 de septiembre de 2019 en La Casa de los Mil Envases S.A. (1, 2 y 22) y en la tienda *Easy*, sucursal Belén de Escobar (los demás artículos).

Si el habitante rural disperso amortizara el costo del reactor de HAb en tres años, pagaría durante este período doce cuotas mensuales de 371,5 ARS. Si, además, sustentara a su familia con el salario mínimo vital y móvil, 15625 ARS (CNEPYSMVYM#MPYT, 2019; Poder Ejecutivo Nacional, 2019), y dedicara hasta un 3% para procurarse su agua potable, dispondría de hasta 468,75 ARS. Como este valor es mayor que el de la cuota mensual, puede afirmarse, en los términos que estableció el PNUD (2006: 97), que el reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb es asequible para la población pobre.

5.3.3.2. *Conveniencia y aceptación social*

Ese mismo reactor de HAb trata agua de consumo humano a una tasa de funcionamiento de 15 h diarias (\Rightarrow *supra* § 4.3.3.3.). Este tiempo es conveniente para el habitante rural, quien puede supervisar una tarea pasiva como el funcionamiento del reactor mientras desempeña sus quehaceres habituales. Por otra parte, el habitante rural encendió el reactor los 67 días que duró el proyecto en el sitio Médanos y solo 42 de los 130 días que duró en el sitio Los Pereyra. El reactor funcionó 76 h, en el primer caso, y 437 h, en el segundo; por lo tanto, la tasa de funcionamiento del reactor fue de 1 h d^{-1} , en el sitio Médanos, y de 10 h d^{-1} , en el sitio Los Pereyra. Este resultado muestra que si bien en el sitio Médanos el habitante rural se apegó de modo más estricto al programa de validación, pues encendió el reactor todos los días, también es cierto que en el sitio Los Pereyra compensó la menor tasa de encendido con una tasa de funcionamiento mayor. Este resultado constituye una muestra cabal del compromiso de los habitantes rurales con el programa, y por qué no un matiz de la aceptación social de la tecnología.

Los habitantes de los sitios Médanos y Los Pereyra, mediante comunicaciones personales, confirmaron la aceptación social de los materiales y los métodos a partir de los cuales se extrae la HAb y se construye el reactor. Los artículos usados en riego, instalación de sanitarios o conducción de agua y de gas; y, muy especialmente, los huesos vacunos y la destilación seca en un horno de barro a leña, tal como se previó cuando se determinaron las entradas del diseño y desarrollo (\Rightarrow *supra* § 1.5.1.), contemplan la identidad del habitante rural disperso. Hay que considerar que este, en contraposición con el habitante urbano, está familiarizado con el uso de artículos fabricados con hueso. En los poblados rurales de la campiña argentina resulta familiar observar astas de facones y sillones fabricados con la osamenta de la cabeza de la vaca. Más aún, hasta el elemento lúdico icónico del gaucho argentino, la taba, hace uso del astrágalo de la pata de este animal. Por lo tanto, la aceptación social del reactor de HAb en estos sitios es un resultado que no debería sorprender.

5.4. CONCLUSIONES

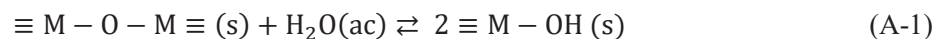
- El riesgo de contaminación del agua de consumo humano de los sistemas de abastecimiento domésticos de los sitios Médanos y Los Pereyra es alto.
- Los habitantes rurales dispersos, en el marco de un diseño de investigación-acción participativo, fungen como investigadores y contribuyen a implementar un plan de seguridad del agua; a partir del cual describen el sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio, identifican en ese los factores de peligro y los eventos peligrosos y operan el reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb.

- En el hábitat rural disperso, no obstante las fluctuaciones ambientales y de la composición química del agua afluyente enriquecida naturalmente con As y F, el reactor de lecho fijo catalítico de HAb, independientemente de su modo de operación, más o menos intensivo, no promueve el desarrollo de bacterias patógenas en su interior; le remueve al agua de consumo humano, además de estos elementos, una parte de los precipitados o partículas y una parte del Ca^{2+} (en forma de CaCO_3) o el Mg^{2+} ; en tanto, disuelve en el agua cantidades insignificantes de sales inorgánicas, de OH^- y de P.
- El reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb, instalado en el hábitat rural disperso, produce agua tratada que cumple los requisitos legales (concentración másica de As menor o igual que $10 \mu\text{g L}^{-1}$; concentración másica de F comprendida entre 0,8 y $1,3 \text{ mg L}^{-1}$; concentración másica de Ca menor o igual que 160 mg L^{-1} ; concentración másica de P menor o igual que 304 mg L^{-1} ; concentración másica de dureza total menor o igual que $400 \text{ mg L}^{-1}\text{CaCO}_3$; concentración másica de SDT menor o igual que 1500 mg L^{-1} ; turbidez menor o igual que 3 UNT; pH comprendido entre 6,5 y 8,5; Coliformes menor o igual que 3 NMP; *Escherichia Coli* en 100 mL: ausencia y *Pseudomona Aeruginosa* en 100 mL: ausencia).
- El reactor químico de lecho fijo catalítico de HAb es un servicio:
 - a) *fiable*, porque, más allá de las fluctuaciones y durante un tiempo prolongado, es capaz de remover As y F y, al mismo tiempo, mejorar, o a lo sumo mantener, la calidad del agua de consumo humano;
 - b) *robusto*, porque tanto el agua afluyente como la tratada no requieren tratamientos químicos especiales, para favorecer la remoción de As y F, ni para corregir los efectos colaterales del contacto con la HAb;
 - c) *ambientalmente sólido*, porque los lechos de HAb equilibrada con As no son residuos peligrosos; es decir, no exigen tratamiento ni disposición final y pueden esparcirse libremente sobre el terreno;
 - d) *asequible*, porque el habitante rural disperso dedica menos del 3% de un salario mínimo vital y móvil para procurarse de agua de consumo humano con concentraciones másicas de As y F menores que los valores de referencia;
 - e) *socialmente aceptable*, porque el proceso de producción de HAb granular está arraigado en la cultura de los habitantes rurales dispersos de la República Argentina y
 - f) *conveniente*, porque cumple simultáneamente los requisitos legales, técnicos adicionales, socioeconómicos y funcionales establecidos en las entradas del diseño y desarrollo.

APÉNDICE A. Adsorción de iones sobre sedimentos suspendidos en aguas naturales

Los aniones y los cationes metálicos se adsorben sobre los sedimentos suspendidos en aguas naturales, principalmente óxidos metálicos insolubles (y materia orgánica). En particular, los aniones que forma el As cuando se hidroliza se adsorben sobre los HFO. Esta reacción química se manifiesta tanto en la disolución reductiva y la desorción alcalina de estos óxidos, que explican la liberación del elemento en áreas extensas del ambiente, como en las tecnologías de coagulación y de adsorción, que explican su remoción. Blesa *et al.* (2012: 191-202) trataron esta clase de adsorción de interés medioambiental, y su razonamiento se expone a continuación.

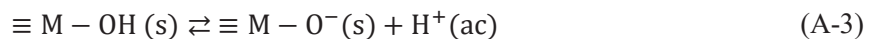
En principio, un óxido metálico insoluble cuando se suspende en agua, reacciona para formar grupos superficiales, los reactantes en las reacciones de adsorción, según la reacción química:



donde el símbolo \equiv identifica a un grupo superficial, en este caso el OH^- , e indica la unión con el resto del sólido. Estos grupos superficiales pueden fijar protones (H^+) en medio ácido:



y liberarlos en medio básico:



Por lo tanto, las partículas de los óxidos metálicos cuando se suspenden en agua se comportan como sustancias anfóteras, es decir, poseen propiedades básicas en medio ácido y ácidas en me-

dio básico¹. Para las ecuaciones (A-2) y (A-3) pueden definirse las constantes de equilibrio respectivas (K_{a1}^{-1} , recíproca de K_{a1} , la constante de acidez superficial; y K_{a2} , directamente la constante de equilibrio):

$$(K_{a1})^{-1} = \frac{\{\equiv M - OH_2^+\}}{\{\equiv M - OH\}[H^+]} \quad (A-4)$$

$$K_{a2} = \frac{\{\equiv M - O^-\}[H^+]}{\{\equiv M - OH\}} \quad (A-5)$$

donde las llaves representan las concentraciones superficiales, expresadas en mol m^{-2} , y los corchetes, las concentraciones de las especies disueltas, en mol L^{-1} . Los autores remarcan dos características que distinguen un equilibrio en fase heterogénea de otro en fase homogénea. Una de ellas es la capacidad limitada de la superficie para fijar protones. En este sentido, la densidad (o concentración total) superficial de grupos OH^- (N_s) es una constante para cada material, cuya expresión surge del balance de masa de los sitios superficiales:

$$N_s = \{\equiv M - OH\} + \{\equiv M - OH_2^+\} + \{\equiv M - O^-\} \quad (A-6)$$

Si el sólido se suspende en un medio ácido, $\{\equiv M - O^-\} \cong 0$, y si por conveniencia $\{\equiv M - OH\}$ se despeja de la ecuación (A-6), el balance de masa se reduce a la expresión:

$$\{\equiv M - OH\} = N_s - \{\equiv M - OH_2^+\} \quad (A-7)$$

Si se reemplaza la ecuación (A-7) en la ecuación (A-4), se obtiene:

$$K_{a1}^{-1} = \frac{\{\equiv M - OH_2^+\}}{(N_s - \{\equiv M - OH_2^+\})[H^+]} \quad (A-8)$$

La ecuación (A-8) no es otra cosa que la renombrada ecuación de Langmuir (\Rightarrow *supra* § 4.1.3.3.), que vincula la concentración superficial de la especie adsorbida ($\{\equiv M - OH_2^+\}$) con la concentración de la especie disuelta ($[H^+]$). Esta ecuación requiere conocer dos parámetros: K_{ads} , en este caso, igual a K_{a1}^{-1} , y N_s .

La ecuación de Langmuir admite otras formas equivalentes. Una muy útil, la ecuación (A-9)², permite calcular la densidad de la adsorción; es decir, la relación entre los sitios superficiales

¹ Las arcillas, a diferencia de los óxidos metálicos, poseen, entre capas de aniones aluminosilicatos, cationes metálicos lábiles, que migran hacia el agua en contacto con esta, originando partículas con carga negativa. Por lo tanto, las arcillas se manifiestan cargadas independientemente del pH y de la adsorción de protones; un efecto que se neutraliza si se las suspende en una solución salina, con concentración de cationes alta, porque se revierte el flujo de carga positiva desde aquellas hacia la solución (Blesa *et al.*, 2012: 197).

ocupados por los protones ($\{\equiv M - OH_2^+\}$) y los sitios disponibles ($\{\equiv M - OH_2^+\}_{\max} = N_s$), en función de $[H^+]$:

$$\frac{\{\equiv M - OH_2^+\}}{\{\equiv M - OH_2^+\}_{\max}} = \frac{[H^+]}{K_{a1} + [H^+]} \quad (A-9)$$

La figura A-1 muestra esta dependencia para el HFO, con M igual a Fe en la ecuación (A-9).

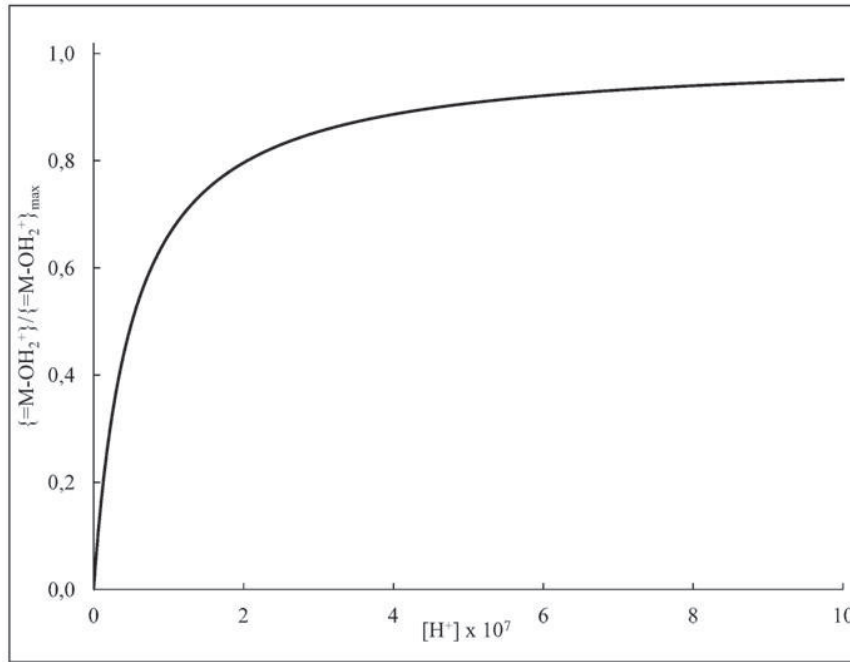


Figura A-1. Densidad de la adsorción de protones sobre el HFO en función de la concentración de protones, modelada según la isoterma de adsorción de Langmuir —ecuación (A-9)—. El valor de K_{a1} , $5,13 \times 10^{-8}$, se obtuvo a partir de $pK_{a1} = 7,29$, el mejor estimador de la constante de acidez superficial del HFO, que Dzombak y Morel (1990: 95) calcularon con una confianza del 95%.

Se aprecia que si la concentración de protones es muy alta, $N_s = \{\equiv M - OH_2^+\}$, y si es igual a K_{a1} ($[H^+] = K_{a1}$), entonces, $\{\equiv M - OH_2^+\} = 0,5 N_s$. Cuando se miden valores de $\{\equiv M - OH_2^+\}$ en función de $[H^+]$, se ajusta a estos datos experimentales con los valores de los parámetros K_{a1} y N_s , obtenidos, por ejemplo, mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados de otra forma equivalente de la ecuación de Langmuir, resultado de linealizar la ecuación (A-9)³:

² La ecuación (A-9) se obtiene del siguiente modo: En la ecuación (A-8) se invierten el numerador y el denominador en ambos miembros, y se reemplaza $1/K_{a1}^{-1}$ por K_{a1} ; se aplica la propiedad distributiva en el segundo miembro (primero en el numerador y después entre el numerador y el denominador), y se simplifica; finalmente, se despeja $\{\equiv M - OH_2^+\}/\{\equiv M - OH_2^+\}_{\max}$.

³ En la ecuación (A-9) se invierten el numerador y el denominador en ambos miembros; se aplica la propiedad distributiva en el segundo miembro, y se simplifica; se despeja $1/\{\equiv M - OH_2^+\}$, y se aplica la propiedad distributiva, una vez más, en el segundo miembro; finalmente, se reordena la expresión. La ecuación (A-10) se llama a veces ecuación de Lineweaver y Burk (Blesa *et al.*, 2012: 193).

$$\frac{1}{\{\equiv M - OH_2^+\}} = \frac{K_{a1}}{N_s} \frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{N_s} \quad (A-10)$$

La ecuación (A-10) es la ecuación de una recta. Si se grafica $\{\equiv M - OH_2^+\}^{-1}$, la variable dependiente, en función de $[H^+]^{-1}$, la variable independiente, se obtiene N_s^{-1} (el valor de la inversa de la densidad de sitios superficiales), la ordenada al origen, y $K_{a1}N_s^{-1}$, la pendiente.

La otra característica que distingue un equilibrio de adsorción de otro en fase homogénea es el desarrollo de carga superficial en el primer caso. Un protón genera una carga elemental (e) cuando se adsorbe, entonces, un mol de protones generará la carga elemental molar o constante de Faraday (F); por lo tanto, la densidad de carga superficial (σ) se calcula según:

$$\sigma = F\{\equiv M - OH_2^+\} \quad (A-11)$$

Además, de acuerdo con el modelo de capacitancia constante⁴, esta magnitud se relaciona con el potencial eléctrico superficial (ψ_0) y con la capacitancia de la región de la interfase (C) según:

$$\psi_0 = \frac{\sigma}{C} \quad (A-12)$$

Este potencial eléctrico superficial afecta la afinidad de la superficie por los protones, de modo tal, que a medida que esta va incrementando la carga positiva, repelerá con mayor intensidad los demás protones disueltos, a los que les resultará cada vez más difícil adsorberse. Nunca se alcanzará la saturación que predice la ecuación de Langmuir —ecuación (A-8)—, y muestra la figura A-1; en consecuencia, la ecuación de Langmuir es un modelo simplificado. Sin embargo, es posible modificarla para dar cuenta de un efecto relevante como el desarrollo de carga superficial. En primer lugar, redefiniendo las constantes de acidez superficial que proponen las ecuaciones (A-4) y (A-5) como constantes aparentes (K_{a1}^{ap} o K_{a2}^{ap}), producto entre las constantes intrínsecas (K_{a1}^{int} o K_{a2}^{int}) y el factor coulombico (K_{coul}).

$$(K_{a1}^{ap})^{-1} = \frac{\{\equiv M - OH_2^+\}}{\{\equiv M - OH\}[H^+]} = (K_{a1}^{int} K_{coul})^{-1} \quad (A-13)$$

$$K_{a2}^{ap} = \frac{\{\equiv M - O^-\}[H^+]}{\{\equiv M - OH\}} = K_{a2}^{int} K_{coul} \quad (A-14)$$

⁴ Es uno de los tres modelos que describen, con perfiles de caída de potencial eléctrico, la distribución de la carga en la interfase entre la solución y el sólido. Representa esta interfase como una doble capa eléctrica, igual que el modelo de Gouy-Chapman, aunque a diferencia de este, compacta y no difusa. Se basa en las ideas de Stern y Grahame y su conjetura principal es que el potencial eléctrico decae linealmente con la distancia desde la superficie, lo que implica que los contraiones adsorbidos deben ubicarse en el plano donde el potencial eléctrico es igual a cero. El tercer modelo en cuestión, el de la triple capa, por la cantidad de capas con que representa la interfase, también se lo conoce como modelo compuesto de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (Blesa *et al.*, 1994: 141-142).

En segundo lugar, definiendo el factor coulombico.

$$K_{coul} = \exp(F\psi_0/RT) \quad (A-15)$$

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T, la temperatura.

Introduciendo la ecuación (A-11) en la ecuación (A-12), y luego, la resultante en la ecuación (A-15) se obtiene:

$$K_{coul} = \exp(F^2\{\equiv \text{M} - \text{OH}_2^+\}/CRT) \quad (A-16)$$

Ahora, reemplazando las ecuaciones (A-7) y (A-16) en la ecuación (A-13) se obtiene una ecuación modificada por tres parámetros:

$$(K_{a1}^{int})^{-1} = \frac{\{\equiv \text{M} - \text{OH}_2^+\}}{(N_s - \{\equiv \text{M} - \text{OH}_2^+\})[\text{H}^+]} \exp(F^2\{\equiv \text{M} - \text{OH}_2^+\}/CRT) \quad (A-17)$$

La ecuación (A-17) se conoce como la isoterma de Frumkin-Fowler-Guggenheim (FFG). En ella se necesita conocer, como en la isoterma de Langmuir, la constante de acidez (K_{a1}^{int}) y la densidad de los sitios superficiales (N_s) y, adicionalmente, la capacitancia en la región interfacial (C). Aplicando un razonamiento simétrico sobre la ecuación (A-14), se puede describir la desorción de protones en medio alcalino. La isoterma FFG para este caso es la siguiente:

$$K_{a2}^{int} = \frac{\{\equiv \text{M} - \text{O}^-\}[\text{H}^+]}{N_s - \{\equiv \text{M} - \text{O}^-\}} \exp(-F^2\{\equiv \text{M} - \text{O}^-\}/CRT) \quad (A-18)$$

En suma, las ecuaciones (A-17) y (A-18) predicen que tanto la adsorción de protones en medio ácido como la desorción de protones en medio alcalino se atenúan a medida que se va acumulando en la superficie carga positiva, en el primer caso, o negativa, en el segundo. Las isotermas de adsorción de protones se determinan experimentalmente mediante titulaciones ácido-base de una suspensión y de un blanco, con cuyos resultados se calcula el exceso superficial neto de protones en función del pH, que se grafica como la figura A-2 muestra para la adsorción de protones sobre el HFO. En esta figura se observa una característica distintiva que presentan los datos de las titulaciones ácido-base de las suspensiones de los óxidos. Para cada uno de ellos, todas las curvas de titulación, independientemente de la fuerza iónica de la disolución, se intersecan a un mismo valor de pH, donde el exceso superficial neto de protones es igual a cero. Este valor de pH coincide con el pH del punto de carga cero (pH_0) en presencia de iones indiferentes, o lo que es lo mismo, en ausencia de otros iones que se adsorban. En el

pH_0 , el potencial eléctrico superficial es nulo, lo que equivale a afirmar que la superficie está descargada, pues la mayoría de los sitios son neutros, unos pocos son positivos y una cantidad idéntica a esta, negativos. El valor del pH_0 de un óxido lo determina su acidez, y será menor cuanto mayor sea esta. De ahí que el dióxido de silicio (SiO_2), más ácido que el óxido de cinc (ZnO), tiene un pH_0 (2,5) menor que el de este (10). En los óxidos de Fe, por su parte, el valor del pH_0 es *c.a.* 8 para el HFO (como se aprecia en la figura A-2), igual a 8,5 para la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) e igual a 9,0 para la goethita ($\alpha-FeOOH$) (Blesa *et al.* 2012: 197).

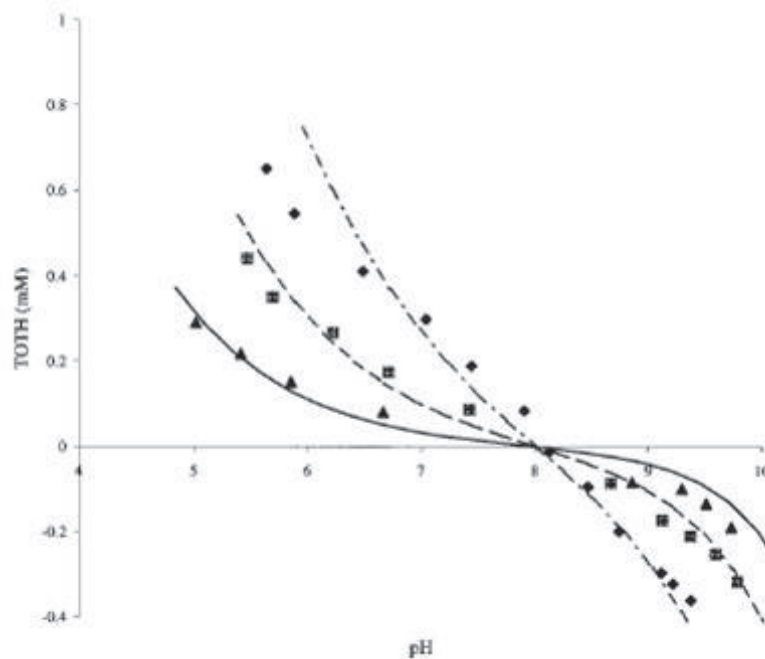


Figura A-2. Curvas de titulación ácido-base del HFO a fuerza iónica (I), $I = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (\blacktriangle), $I = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (\blacksquare) y $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (\blacklozenge) modeladas (líneas) según la variante de dos capas generalizada (Dzombak y Morel, 1990) del modelo de complejación superficial. La concentración total de protones (TOTH) se define como $TOTH = [H^+] - [OH^-] + [\equiv M - OH_2^+] - [\equiv M - O^-]$. Fuente: Reimpreso de Kraepiel, A. M. I., Keller, K. y Morel, F.M.M. *Environmental Science and Technology* 1998, 32(19), 2829-2838. Copyright 1998 American Chemical Society.

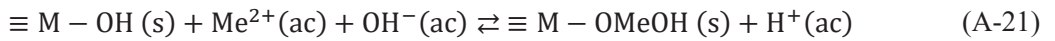
En las aguas naturales, la adsorción (y la desorción) de protones no interviene en la regulación del pH; sin embargo, la adsorción de cationes, la de aniones y la de materia orgánica (que no se tratará) intervienen decididamente en el control de estas especies. La adsorción de cationes (Me^{n+}), al igual que la de protones, se describe mediante una ecuación química:



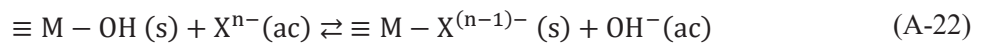
Se trata de un intercambio de H^+ superficiales por los cationes, caracterizado por la constante de equilibrio K_{Me} :

$$K_{Me} = \frac{\{\equiv M - OMe^{(n-1)+}\}[H^+]}{\{\equiv M - OH\}[Me^{n+}]} \quad (A-20)$$

Estas ecuaciones permiten apreciar dos cosas. En primer lugar, la carga del catión ($n +$) determinará si la superficie desarrolla carga positiva. Así, la adsorción de un catión de carga unitaria ($1 +$) formará una superficie sin carga ($\equiv M - OMe$), la de un catión divalente ($2 +$), una superficie de carga unitaria ($\equiv M - OMe^+$) y así sucesivamente. En segundo lugar, la disminución de la acidez (un aumento del pH) favorece la adsorción de los cationes. Sin embargo, una vez fijado el pH adecuado, la fracción de cationes removidos de una disolución se acerca al ciento por ciento, a pesar de que la ecuación (A-19) señala un equilibrio. Esta característica indica que la remoción no se limita a la formación de una monocapa superficial, sino que a la adsorción la sucede la precipitación superficial del hidróxido metálico, que para el caso de un metal bivalente se describe mediante la ecuación siguiente:



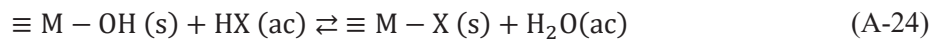
La adsorción de aniones (X^{n-}), también llamada de ligandos, se describe mediante una ecuación química:



Se trata de un intercambio de OH^- superficiales por los aniones, caracterizado por la constante de equilibrio K_X :

$$K_X = \frac{\{M - X^{(n-1)-}\}[OH^-]}{\{\equiv M - OH\}[X^{n-}]} \quad (A-23)$$

Si el ligando proviene de un ácido débil, la ecuación (A-19) se escribe de otra manera:



Estas ecuaciones permiten apreciar que la carga del anión ($n -$) determinará si la superficie desarrolla carga negativa, y que el aumento de la acidez (una disminución del pH) favorece la adsorción de aniones⁵.

⁵ De las ecuaciones (A-20) y (A-23), respectivamente, se despejan las concentraciones molares de los complejos superficiales catiónicos, $\{\equiv M - OMe^{(n-1)+}\} = K_{Me}\{\equiv M - OH\}[Me^{n+}][H^+]^{-1}$, y aniónicos, $\{M - X^{(n-1)-}\} = K_X K_w^{-1}\{\equiv M - OH\}[X^{n-}][H^+]$. Se aprecia claramente, en cada caso, la dependencia de la adsorción con la acidez.

APÉNDICE B. Localidades argentinas beneficiadas con grandes acueductos

Hoy se encuentran en distintas fases de realización —en servicio, en ejecución o en proyecto— los treinta acueductos que lista la tabla 1-4, diseñados para reemplazar el agua para consumo humano de los acuíferos enriquecidos con As de la llanura chaco pampeana árida y de la cuenca de Bahía Blanca y, en consecuencia, proveer de agua potable a las siguientes localidades de las provincias argentinas de Buenos Aires, Chaco, Córdoba, Formosa, La Pampa, San Luis, Santa Fe y Santiago del Estero:

BUENOS AIRES:

- **San Nicolás**¹, Bolívar, Carlos Casares, Carlos Tejedor, Daireaux, Florentino Ameghino, General Pinto, General Viamonte, General Villegas, Guaminí, Hipólito Irigoyen, Junín, Leandro N. Alem, Lincoln, Nueve de Julio, Pehuajó, Pellegrini, Pergamino, Rivadavia, Rojas, Salliqueló, San Nicolás, Trenque Lauquen y Tres Lomas.
- **Pedro Luro**, Hilario Ascasubi, Mayor Buratovich, Teniente Origone, Argerich, Médanos, General Cerri, Bahía Blanca, Punta Alta, Ing. White, Puerto Belgrano.

CHACO:

- **Presidencia Roca**, Pampa del Indio, Laguna Limpia, Las Garcitas, Ciervo Petiso, Colonias Unidas, Capitán Solari.
- **Puerto Lavalle**, Fortín Lavalle, J.J. Castelli, Miraflores, Fortín Lavalle, Villa Río Bermejito y El Espinillo.
- **Río Bermejo**, General San Martín, Pampa Almirón, La Eduvigis y Selva Río de Oro.

¹ En negrita se destaca la localidad cabecera del acueducto, donde se emplaza la toma de agua.

- **Río Paraguay**, Las Palmas, La Leonesa y Vedia.
- **Barranqueras**, Colonia Popular, Laguna Blanca, Makallé, La Verde, Lapachito, La Escondida, Presidencia de la Plaza, Machagai, Colonia Aborigen, Quitilipi, Napenay, Tres Isletas, Presidencia Roque Sáenz Peña, Avia Terai, Concepción del Bermejo, Pampa del Infierno, Los Frentones, Campo Largo, Las Chuñas, Corzuela, Las Breñas, Charata, General Pinedo, General Capdevilla, Gancedo, Itín y Hermoso Campo.
- **El Pintado**, Wichi, El Sauzal, Pompeya, Fuerte Esperanza.

CÓRDOBA:

- **Pichanas**, El Barrealito, Santa Ana, Paso Viejo, Tuclame, Serrezuela, Piedrita Blanca y El Chacho. Morteros, Brinckman, La Paquita, Altos de Chipión, Porteña, Freyre, San Francisco, Devoto, Colonia Marina, La Francia, Monte Redondo, Quebracho Herrado, Colonia Prosperidad, Laspiur, Las Varas, Colonia San Bartolomé, Las Varillas, Alicia, El Fortín, El Arañado, Pozo del Molle, La Playosa, Arroyo Algodón, Las Mojarras, Alto Alegre, Silvio Péllico, Cintra, San Antonio de Litín, Chilibroste, La Laguna, Etruria, Chazón, Santa Eufemia, Pacheco de Melo y Laboulaye.
- **Bell Ville**, San Marcos Sud, Noetinger, Saira, Leones, Marcos Juarez, General Roca, Tortugas (Sta. Fe), Villa Los Patos, Idiazábal, Ordoñez, Justiniano Posse, Monte Buey, Saladillo, General Baldissera, Inrville, Camilo Aldao, Los Surgentes, Cruz Alta, Arteaga (Sta. Fe), Pascanas, Laborde, Wenceslao Escalante, Monte Maíz, Isla Verde, Colonia Progreso, Corral de Bustos, Colonia Italiana, Colonia Bismarck, Colonia Bremen, Guatimozín, Cavanagh, Canals, Benjamín Gould, Alejo Ledesma, Arias, Viamonte, La Cesi-
ra.

FORMOSA:

- **Formosa**, Mariano Boedo, San Hilario, Gran Guardia, Pirané, Palo Santo, Comandante Fontana, Ibarreta, Estanislao del Campo, Pozo del Tigre, Las Lomitas, Bazán, Pozo del Mortero, Laguna Yema, Los Chiriguanos, Ing. Guillermo Juárez.

LA PAMPA:

- **Río Colorado**, Cuchillo Có, Abramo, Bernasconi, General San Martín, Jacinto Arauz, Guatraché, Colonia Santa Teresa, General Campos, Alpachiri, Perú, Unanue, Colonia Santa María, General Acha, Qehué, Ataliva Roca, Toay, Cachirulo, Santa Rosa; Anguil, Uriburu, La Gloria, Lonquimay, Catriló, Monte Nievas, Metileo, General Pico, Eduardo Castex, Conhelo, Rucanelo, Luan Toro, Loventuel, Victorica, Telén, Winifreda, Mauricio Mayer, Colonia San José, Villa Marisol, Colonia Barón, Miguel Cané, Quemú Quemú, Trenel, Arata, Caleufú, Pichi Huinca, La Maruja, Embajador Martini, Ingeniero

Luiggi, Ojeda, Realicó, Van Praet, Ingeniero Lagos, Sarah, Bernardo Larroude, Intendente Alvear, Damián Maisonave, Parera, Quetrequén, Rancul.

- **Casa de Piedra**, Puelches.

SAN LUIS:

- **Villa Mercedes**, Nueva Escocia, Las Isletas, Lavaisse, Río Quinto, Justo Daract, La Angelina, Pueblo Ranquel, Coronel Segovia, Batavia, Fortín El Patria, Buena Esperanza, La Maroma, Unión, Estación Polledo, El Bagual, Fortuna, Nueva Galia, La Verde, Anchoarena, Arizona, Martín de Loyola y Los Overos.
- **Granville**, Alto Pelado, Navia, Buena Esperanza, Unión, Martín de Loyola, Beazley, Zanjitas, Cazador, Las Terneras, La Horqueta, Varela, Bretaña, Bajada Nueva, La Maroma, Los Overos y Nahuel Mapá.

SANTA FE:

- **Colastiné**, La Guardia, San José del Rincón, Arroyo Leyes, Ángel Gallardo, Monte Vera, Ascochinga, Apeadero Arroyo Leyes, Laguna Paiva, Aromos, Cayastacito, Recreo, Candiotti, Iriondo, Nelson, Llambi Campbell, Cabal y Emilia.
- **Monje**, Díaz, San Genaro, Las Rosas, Centeno, Classon, Los Cardos, Montes de Oca, Bouquet, Totoras, María Susana, Las Parejas, Maciel, Casalegno, Carrizales, Bernardo de Irigoyen, Irigoyen, Armstrong y Salto Grande.
- **Desvío Arijón**, Sauce Viejo, Santo Tomé, Matilde, San Carlos Sur, San Carlos Centro, San Carlos Norte, San Jerónimo del Sauce, Santa Clara de Buena Vista, San Mariano, Sa Pereyra, Angélica, Estación Clucellas, Clucellas, Colonia Cello, Josefina, Frontera, San Agustín, Franck, Las Tunas, San Jerónimo Norte, Esperanza, Humboldt, Colonia Cavour, Colonia Nueva, Rivadavia, Grutly Sur, Aurelia Sur, Susana, Bella Italia, Rafaela, Villa San José, Saguier, Estación Saguier, Santa Clara de Saguier, Lehmann, Sarmiento, Felicia, Pilar, Hipatia, Providencia, María Luisa, Progreso, Cululú, Santo Domingo, Nueva Lehmann, Egusquiza, Presidente Roca, Pueblo San Antonio, Vila, Coronel Fraga, Ramona, Pueblo Marini, Bauer y Sigel, Ataliva, Sunchales, Tacural, Aldao, Eusebia, Hugentobler, Colonia Bicha, Humberto 1º, Colonia Raquel, Virginia, Constanza, Elisa, Jacinto L. Arauz, La Pelada, Moisés Ville, Palacios, Las Palmeras, Colonia Bossi.
- **Coronda**, Arocena, Barrancas, Campo Piaggio, Cañada Rosquín, Carlos Pellegrini, Casas, Castelar, Colonia Belgrano, Colonia Margarita, Crispi, El Trébol, Esmeralda, Gálvez, Garibaldi, Gessler, Landeta, Larrechea, Las Bandurrias, Las Petacas, Loma Alta, López, María Juana, Piamonte, San Eugenio, San Fabián, San Jorge, San Martín de las Escobas, San Vicente, Sastre, Traill, Zenón Pereyra.

- **Timbúes**, Oliveros, Serodino, Andino, Puerto San Martín, San Lorenzo, Fray Luis Beltrán, Ricardone, Luis Palacios, Lucio Vicente López, Ibarlucea, Roldán, San Jerónimo Sur, Carcaraña, Bustinza, Cañada de Gómez, Villa Eloísa, Armstrong, Tortugas, Zavalla, Pujato, Coronel Arnold, Casilda, Fuentes, Los Molinos, Arequito, Los Nogales, San José de la Esquina, Arteaga, Sanford, Chabas, Villada, Firmat, Pueblo M. Torres, Chovet, Cañada del Ucle, Los Quirquinchos, Berabevú, Godeken, Chañar Ladeado, Cafferata.
- **Granadero Baigorria**, Rosario, Capitán Bermúdez, Pérez, Funes, Roldán, Villa Gobernador Gálvez.
- **Puerto Ocampo**, Villa Ocampo, Tacuarendí, San Antonio de Obligado, Las Toscas, Yaguareté, Villa Guillermina, El Rabón, Florencia, Colonia Urdani, Km. 408, Km. 403, El Sombrerito, Arroyo Ceibal, Villa Adela, La Reserva, Villa Ana, Guasuncho, Estación Villa Ana, Campo Dean, Ingeniero Chanourdie, Los Tábanos, Km. 375, Cañada Ombú, Km. 392, Los Amores, Golondrina, Km. 348, Intiyaco.
- **Fighiera**, Pavón, Villa Constitución, Theobald, Arroyo Seco, General Lagos, Pueblo Esther, Monte Flores, Piñero, Álvarez, Pueblo Muñoz, Arminda, Albarellos, Pueblo Uranga, Acebal, Carmen del Sauce, Coronel Domínguez, Villa Amelia, Rueda, Godoy, Juan B. Molina, Cepeda, La Vanguardia, Coronel Bogado, Sargento Cabral, General Gelly, Santa Teresa, Peyrano, Máximo Paz, Bigand, Villa Mugueta, Bombal, Juncal, Labordeboy, Wheelwright, Hughes, Alcorta, Carreras, Melincué, Elortondo, Carmen, Venado Tuerto, La Chispa, San Francisco de Santa Fe, Maggiolo, Chapuy, Santa Isabel, Villa Cañas, Teodelina, María Teresa, Christophersen, San Gregorio, Diego de Alvear, San Eduardo, Sancti Spiritu, Amenábar, Lazzarino, Rufino y Aarón Castellanos.
- **Reconquista**, Avellaneda, El Timbó, Guadalupe Norte, Las Garzas, Lanteri, La Lola, La Esmeralda, Los Laureles, La Potasa, Nicanor E. Molinas, El Arazá, Desvío Allende, Km. 302, Garabato, Fortín Guaycurú, Fortín Olmos, Berna, Malabrigo, Caraguatay, Vera, Espín, Desvío Km. 236, La Gallareta, Margarita, Km. 213 y Calchaquí.
- **Helvecia**, Campo del Medio, Cayastá, Los Cerrillos, Santa Rosa, Los Zapallos, Videla, Luciano Leiva, San Justo, Petronila, Villa Saralegui, María Eugenia, La Lucila y Ñanducita.
- **San Javier**, Colonia San José, Colonia Teresa, Los Corralitos, Colonia Francesa, Colonia San Joaquin, Colonia Mascías, Saladero Mariano Cabal, La Noria, El Laurel, Gobernador Crespo, La Criolla, Vera y Pintado, Pedro Gómez Cello, Silva, Marcelino Escalada y Ramayón.

- Ceres², Tostado, Gato Colorado, Km.468, Gregoria de Denis, Santa Margarita, Padre Pedro Iturralde, Villa Minetti, Fortín Atahualpa, Pozo Borrado, Antonio Pini, Los Charabones, Independencia, Fortín Tostado, Km. 312, Logroño, Esteban Rams, Hersilia, La Rubia, Arrufó, Villa Trinidad, Colonia Rosa, San Guillermo, Ripamonti, Suardi, Curupaity, Monigotes, Portugaleta, Las Avispas, El Aguará, Huanqueros, Santurce, San Cristóbal y Capivara.

SANTIAGO DEL ESTERO:

- **Villa Atamisqui**, Lugones, Herrera, Colonia Dora, Añatuya, Los Juríes, Tomás Young, Villa Minetti, Las Gamas, Tacañitas, Averías, Bandera, Guardia Escolta, Fortín Inca, Icaño, Real Sayana, Casares, Pinto, Malbrán, Argentina, Palo Negro y Selva.
- **La Puerta**, El Manantial, La Aguada, Barrialito, Chañar Pozo, Doña Luisa, Los Pocitos, Sunchalizo, Antilo, Remes, Monte Redondo, Pampa Múyoj, Árraga, San Antonio de la Candelaria y Laprida. Quimilí, El Colorado, Los Juríes, Tomas Young y Bandera.
- **Simbolar**, La Cañada, Suncho Corral, Matará, Añatuya.

² La localidad de Ceres no se destaca en negrita porque no es la cabecera del acueducto del noroeste, sino la primera localidad santafesina beneficiada por la obra, cuya toma de agua se ubica en el río Dulce, en la provincia de Santiago del Estero.

APÉNDICE C. Ecuación de adsorción de Gibbs

Hiemenz y Rajagopalan (1997: 323 y ss.), entre otros autores, dedujeron, para un sistema de varios componentes, la ecuación de adsorción de Gibbs (1875-1878), que se expone en las siguientes líneas. Sean dos fases, α y β , en equilibrio con una superficie (s), la interfase, que las separa. Para ese sistema se postula el balance de la energía libre de Gibbs (G)

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^s \quad (\text{C-1})$$

donde los superíndices indican la contribución de cada categoría. La energía libre de Gibbs se expresa, en cada una de las fases α o β , del siguiente modo:

$$G = U + pV - TS + \sum_A \mu_A n_A \quad (\text{C-2})$$

donde U es la energía interna; p , la presión; V , el volumen; T , la temperatura; S , la entropía; y, para cada componente de la fase (A), μ es el potencial químico y n , la cantidad de moles. En la interfase, en cambio, el término de volumen de la ecuación (C-2) se reemplaza por un término de superficie, y la energía libre de Gibbs toma la siguiente forma:

$$G^s = U^s + \gamma A_s - TS^s + \sum_A \mu_A n_A \quad (\text{C-3})$$

donde γ es la tensión superficial y A_s , el área de la interfase, y los demás términos son análogos a los que se definieron para la ecuación (C-2). Sustituyendo las ecuaciones (C-2) y (C-3) en la ecuación (C-1), derivando la expresión resultante y reordenándola, se obtiene

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, s} \left(dU + pdV + Vdp - TdS - SdT + \sum_A \mu_A dn_A + \sum_A n_A d\mu_A \right) + A_s d\gamma + \gamma dA_s \quad (C-4)$$

En el sistema, por supuesto, se cumple el primer principio de la termodinámica:

$$dU = \delta q - \delta w \quad (C-5)$$

Es decir, la energía interna varía a expensas de las variaciones del calor (δq) o el trabajo (δw). Aparte, δw comprende la suma de los trabajos presión-volumen (pdV) y de los demás tipos distintos de este ($\delta w_{\neq pv}$).

$$dw = pdV + \delta w_{\neq pv} \quad (C-6)$$

Es más, el sistema es reversible, por lo tanto, se cumple el segundo principio de la termodinámica:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (C-7)$$

a partir de cuya definición se deduce fácilmente que

$$\delta q = TdS \quad (C-8)$$

A continuación, las ecuaciones (C-6) y (C-8) se reemplazan en la ecuación (C-5) y la transforman en

$$dU = TdS - (pdV + \delta w_{\neq pv}) \quad (C-9)$$

La que cuando se aplica a la energía interna del sistema, es decir, a la sumatoria de las energías internas de las fases α y β y de la interfase s , resulta

$$\sum_{\alpha, \beta, s} dU = \sum_{\alpha, \beta, s} [TdS - (pdV + \delta w_{\neq pv})] \quad (C-10)$$

Ahora bien, reemplazando dU , la energía interna del sistema, en la ecuación (C-4) por el segundo miembro de la ecuación (C-10), y, luego de cancelar los términos TdS con $-TdS$ y pdV con $-pdV$, se obtiene

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, s} \left(Vdp - SdT + \sum_A \mu_A dn_A + \sum_A n_A d\mu_A - \delta w_{\neq pv} \right) + A_s d\gamma + \gamma dA_s \quad (C-11)$$

El trabajo asociado a una superficie cuando esta cambia su área superficial (γdA_s) es desde luego trabajo distinto del trabajo presión-volumen ($\delta w_{\neq pv}$), en consecuencia, ambos términos se cancelan, y la ecuación (C-11) se reduce un poco más para transformarse en

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, s} \left(V dp - S dT + \sum_A \mu_A dn_A + \sum_A n_A d\mu_A \right) + A_s d\gamma \quad (\text{C-12})$$

En este punto conviene introducir una relación termodinámica muy conocida¹:

$$dG = V dp - S dT + \sum_A \mu_A dn_A \quad (\text{C-13})$$

A continuación, aplicando la ecuación (C-13) tanto al seno de la disolución como a la superficie, y restándole miembro a miembro el resultado a la ecuación (C-12) se obtiene

$$\sum_A n_A^\alpha d\mu_A + \sum_A n_A^\beta d\mu_A + \sum_A n_A^s d\mu_A + A_s d\gamma = 0 \quad (\text{C-14})$$

Cuando el sistema está formado por una sola fase, no existe la interfase. Por lo tanto, se necesita solo un término en el segundo miembro de la ecuación (C-1). Asimismo, solo uno de los dos primeros sumandos del primer miembro de la ecuación (C-14) perdura luego de un desarrollo similar al que se realizó hasta ahora. Este resultado es la ecuación de Gibbs-Dühem:

$$\sum_A n_A d\mu_A = 0 \quad (\text{C-15})$$

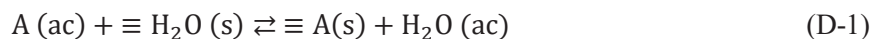
Si se aplica la ecuación de Gibbs- Dühem a cada una de las fases en la ecuación (C-14), se obtiene un resultado muy destacado: la ecuación de adsorción de Gibbs, que vincula la tensión superficial con las cantidades y los potenciales químicos de los componentes en la interfase.

$$\sum_A n_A^s d\mu_A + A_s d\gamma = 0 \quad (\text{C-16})$$

¹ Se trata de la ecuación fundamental de la termodinámica química —la que combina los principios primero y segundo—, expresada en términos de la energía libre de Gibbs.

APÉNDICE D. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir puede extender su aplicación para describir no solo la adsorción de gases a presiones relativamente bajas, sino también la adsorción de una sustancia desde una disolución. Este nuevo uso exige la elección de una variable independiente más apropiada, por eso, las ecuaciones se escriben en función de la concentración del adsorbato. Hiemenz y Rajagopalan (1997: 331 y ss.), entre otros autores, derivaron la expresión de la isoterma de Langmuir para la adsorción de una sustancia desde una disolución diluida hacia la superficie de un adsorbente sólido. En una disolución diluida compuesta por el solvente, generalmente H₂O (subíndice H₂O), y el soluto (subíndice A), las moléculas de ambos ocupan la misma área cuando están adsorbidas sobre la superficie sólida (\equiv). La reacción de adsorción del soluto puede representarse esquemáticamente por el intercambio



La constante de equilibrio (K') para esta reacción puede escribirse como

$$K' = \frac{a_A^s a_{H_2O}^{ac}}{a_{H_2O}^s a_A^{ac}} \quad (D-2)$$

donde a simboliza las actividades de las especies y los superíndices s y ac significan valores en la superficie y en el seno de la disolución, respectivamente. Asimismo, se asume que la disolu-

ción que se forma en la superficie es una mezcla ideal¹; en consecuencia, las actividades en la superficie se reemplazan por sus fracciones molares correspondientes (x_A^s y $x_{H_2O}^s$).

$$K' = \frac{x_A^s a_{H_2O}^{ac}}{x_{H_2O}^s a_A^{ac}} \quad (D-3)$$

La superficie está formada por solo dos componentes, esto implica que $x_{H_2O}^s + x_A^s = 1$, y si, además, se escribe la fracción molar del solvente en función de la del soluto, es decir $x_{H_2O}^s = 1 - x_A^s$, la ecuación (D-3) puede reescribirse como

$$K' = \frac{x_A^s a_{H_2O}^{ac}}{(1 - x_A^s) a_A^{ac}} \quad (D-4)$$

una ecuación que se reorganiza², y luego de despejarse x_A^s , queda

$$x_A^s = \frac{K' (a_A^{ac}/a_{H_2O}^{ac})}{K' a_A^{ac}/a_{H_2O}^{ac} + 1} \quad (D-5)$$

La actividad del solvente es constante en las disoluciones diluidas, por lo tanto, la relación $K'/a_{H_2O}^{ac}$ puede definirse como una constante nueva, K ; por ello, la ecuación (D-5) se transforma en

$$x_A^s = \frac{K a_A^{ac}}{K a_A^{ac} + 1} \quad (D-6)$$

Esta es una de las formas de la isoterma de adsorción de Langmuir.

Otra forma equivalente de la isoterma de Langmuir es la que se expresa en función de la fracción de recubrimiento (ϑ_A), es decir, la relación entre la cantidad de posiciones de adsorción ocupadas y la cantidad de posiciones de adsorción disponibles. Como se dijo, las moléculas del solvente y las del soluto ocupan, cuando están adsorbidas, la misma área sobre la superficie; esto significa que la fracción molar del componente A en la superficie es igual a la fracción de esta ocupada por el componente. Dado que $\vartheta_{H_2O} + \vartheta_A = 1$, se cambia la variable y opera sobre la ecuación (D-3) de un modo análogo a como se hizo hasta aquí, para obtener

¹ El compendio de terminología química de la IUPAC (2014) define que “una mezcla de sustancias B, C, ... recibe la denominación de mezcla ideal (traducción personal del lema *ideal mixture*) cuando $a_B = x_B$, $a_C = x_C$, ... o $f_B = 1$, $f_C = 1$ donde a_B y f_B son la actividad relativa y el coeficiente de actividad, respectivamente, de una sustancia B en una mezcla líquida o sólida”.

² En primer lugar, los factores $(1 - x_A^s) a_A^{ac}$ y $a_{H_2O}^{ac}$ pasan al primer miembro, multiplicando y dividiendo, respectivamente; en segundo lugar, se aplica la propiedad distributiva en el primer miembro; en tercer lugar, el término $x_A^s K' a_A^{ac}/a_{H_2O}^{ac}$ pasa al segundo miembro, donde se extrae el factor común x_A^s ; por último, se despeja x_A^s .

$$\vartheta_A = \frac{Ka_A^{ac}}{Ka_A^{ac} + 1} \quad (\text{D-7})$$

Esta forma de la ecuación de Langmuir muestra cómo la fracción de recubrimiento aumenta a medida que la actividad del soluto en la disolución, también, aumenta. Por otra parte, como está desarrollada solo en términos del soluto, es redundante que conserve el subíndice A y el superíndice ac , los que se eliminan para reescribirla como

$$\theta = \frac{Ka}{Ka + 1} \quad (\text{D-8})$$

Resulta interesante tratar dos casos límite que presenta la ecuación (D-8), cuando la actividad del soluto tiende a cero ($a \rightarrow 0$) y cuando tiende a infinito ($a \rightarrow \infty$). En el primer caso, a dilución infinita, el término Ka tiende a 0, motivo por el cual es despreciable frente a 1, por lo que

$$\theta = Ka \quad (\text{D-9})$$

La ecuación (D-9) muestra que la fracción de recubrimiento aumenta linealmente con una pendiente inicial igual a K . Esta pendiente será mayor cuanto más desplazado hacia la derecha esté el equilibrio que representa la ecuación (D-1), es decir, cuanto más afinidad tenga el adsorbato por el adsorbente. En el segundo caso, por el contrario, cuando la actividad del soluto es mucho mayor, el término Ka tiende a infinito, motivo que lo hace mucho más significativo que 1, que se desprecia, y resulta entonces

$$\theta = 1 \quad (\text{D-10})$$

La ecuación (D-10) indica que la superficie está completamente recubierta con el soluto.

La fracción de recubrimiento no es la magnitud que se mide directamente a partir de los experimentos. Si lo son, en cambio, la cantidad de moles de soluto adsorbida (n_A^s) por unidad de masa (w_B) o por unidad de área (A_B) del adsorbente. Estas dos magnitudes, que a continuación se destacan entre paréntesis, se relacionan entre sí mediante otra magnitud experimental, el área específica del adsorbente (A_{spB}), según

$$\left(\frac{n_A^s}{A_B}\right) A_{spB} = \left(\frac{n_A^s}{w_B}\right) \quad (\text{D-11})$$

Estas expresiones, a su vez, se relacionan con la fracción de recubrimiento por intermedio del número de Avogadro (N_A) y del área ocupada por una molécula (σ^0) según

$$\theta = \left(\frac{n_A^s}{A_B}\right) N_A \sigma^0 = \left(\frac{n_A^s}{w_B}\right) \frac{N_A \sigma^0}{A_{sp_B}} \quad (\text{D-12})$$

La adsorción alcanza la saturación (*sat*) cuando la fracción de recubrimiento es igual a uno; en consecuencia, los valores que toman estas magnitudes en ese instante se despejan de la ecuación (D-12), con $\theta = 1$, y se presentan a continuación:

$$\left(\frac{n_A^s}{A_B}\right)_{sat} = \frac{1}{N_A \sigma^0} \quad (\text{D-13})$$

$$\left(\frac{n_A^s}{w_B}\right)_{sat} = \frac{A_{sp_B}}{N_A \sigma^0} \quad (\text{D-14})$$

Como se expresó al comienzo de este apartado, la deducción de la isoterma de Langmuir asume que la disolución es diluida; por este motivo, la concentración del soluto en esta (C_A , en la notación que se definió más arriba), más que su actividad, es la magnitud que se utiliza para representar los resultados experimentales, por lo tanto, la ecuación (D-8) se reescribe como

$$\theta_A = \frac{K C_A}{K C_A + 1} \quad (\text{D-15})$$

APÉNDICE E. Herramientas para la evaluación y la gestión del riesgo de un sistema de abastecimiento de agua de consumo humano

El proceso de evaluación del riesgo de un sistema de abastecimiento de agua de consumo humano comprende cuatro grandes etapas: la descripción del sistema, la identificación de los factores de peligro y eventos peligrosos, la evaluación del riesgo y la gestión del riesgo, en relación con las medidas de control vigentes, según el enfoque de las barreras múltiples. Este apéndice desarrolla en extenso las herramientas que se utilizaron en cada una de las etapas.

En primer lugar, la descripción de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra se apoyó en una guía de tópicos semi-estructurada, la lista modelo para describir un sistema de abastecimiento de agua corriente en hogares y locales que propone la WHO (2012: 14). Esta guía lista, en forma de preguntas, los factores a considerar en la cuenca (y, dentro de esta, en la fuente de agua), en el tratamiento, en la red de distribución y en las instalaciones del usuario. No obstante, solo se trataron aquellas que aluden a la primera y a la última etapa, en virtud de que los habitantes de ambos sitios acceden al agua de consumo humano mediante una perforación o pozo en el predio, un sistema de abastecimiento sin tratamiento ni red de distribución, claramente menos desarrollado que el agua corriente. Las preguntas que ayudaron a describir la cuenca son las siguientes:

- ¿Cuáles son las características de la(s) fuente(s) de agua, por ejemplo, en cuanto a cantidad y calidad?
- ¿Existen variaciones estacionales o meteorológicas? ¿Cómo impactan estas en la cantidad y la calidad de la(s) fuente(s) de agua?
- ¿Dónde se ubican las zonas de captación y de recarga?

- ¿Cuáles son las características de la cuenca, incluidos los detalles sobre el uso del suelo (por ejemplo, casas, instalaciones de saneamiento¹, industrias, ganado doméstico, cultivo de hortalizas, vida salvaje)?
- ¿Dónde está ubicada y cómo funciona la obra de captación?
- ¿Qué actividades humanas se llevan a cabo cerca de la obra de captación?
- ¿Qué tipo de instalación de saneamiento hay en la comunidad (o se practica la defecación a cielo abierto)? ¿Dónde está emplazada la instalación de saneamiento? ¿Qué distancia la separa desde la obra de captación?
- ¿Qué materiales componen la instalación de la obra de captación, y cuál es su antigüedad aproximada?
- ¿Cuál es el caudal de extracción?
- ¿Existen medidas de protección alrededor de la zona de extracción (por ejemplo, una cerca o un enrejado)?

En tanto, las preguntas que ayudaron a describir las instalaciones del usuario son las siguientes:

- ¿Cuáles son los usos actuales del agua (bebida, preparación de alimentos, higiene personal, lavado de ropa, bebida del ganado, agricultura, mercado del pescado) y las necesidades futuras (cantidad y calidad)?
- ¿Cuál es la cantidad y el tipo de usuarios, incluyendo los usuarios comerciales (por ejemplo, casas, hoteles, pensiones, instituciones, talleres, industrias pequeñas)?
- ¿Existe algún grupo vulnerable o necesidades especiales dentro de la población, incluidos los débiles o enfermos y los ancianos? ¿Hay hospitales y escuelas?
- La gente, ¿trata y almacena el agua en sus casas? ¿Qué tecnología utiliza?
- ¿Cómo recogen y transportan el agua?

¹ Las *instalaciones de saneamiento mejoradas* son aquellas que han sido diseñadas para separar higiénicamente los excrementos del contacto humano. En este sentido, son instalaciones mejoradas, entre las de saneamiento colectivo, la letrina o inodoro de sifón con descarga conectado con una red de alcantarillado; y, entre las de saneamiento *in situ*, la letrina o inodoro de sifón con descarga conectado con un tanque séptico o un pozo, la letrina de pozo mejorada con ventilación, la letrina de pozo con losa y la letrina de compostaje, incluidas las letrinas de pozo ciego con doble cámara y los sistemas basados en contenedores. Son instalaciones no mejoradas, en cambio, algunas de saneamiento *in situ*, como la letrina de pozo sin losa, la letrina colgante y la letrina de cubo. Directamente, carecen de instalaciones de saneamiento quienes practican la defecación al aire libre, es decir, quienes depositan las heces humanas en campos abiertos, bosques, arbustos, cuerpos de agua abiertos, playas u otros espacios abiertos, o junto a desechos sólidos (OMS y UNICEF, 2017: 8 y 50). Según el *Diccionario Español de Ingeniería* de la Real Academia de Ingeniería (2014), una *letrina* (en inglés, *latrine*) es la “parte de una instalación de servicios higiénicos, de naturaleza fija o portátil, tal como se mantiene subterráneamente para uso de los mineros”; un *pozo negro* (en la República Argentina, también, *pozo ciego*. En inglés, *water poll*) es un “dispositivo donde se recogían las materias fecales, orina, y aguas de lavado en pequeñas casas o poblaciones donde no existía red de alcantarillado ni tratamiento de aguas residuales, y en la actualidad, sustituido por la fosa séptica”; y una *fosa séptica* (en inglés, *septic tank*) es un “sistema utilizado para el tratamiento de aguas residuales de casas aisladas o pequeñas agrupaciones de estas, constando, por lo general, de dos recipientes o fosas de planta rectangular conectadas en serie, realizándose en la primera la sedimentación del fango, su digestión anaerobia y su almacenamiento y en la segunda, una sedimentación y almacenamiento adicional, sirviendo de protección a la primera, vertiéndose el efluente normalmente en el suelo”.

- La calidad del agua, ¿es monitoreada en los grifos públicos y en las casas? ¿Quién lo hace? ¿Con qué frecuencia?
- ¿Qué tipo de educación o entrenamiento ha recibido la comunidad acerca del sistema de abastecimiento de agua de consumo humano?
- ¿Cómo se encargan del agua residual?
- ¿Hay prevención contra el reflujo?
- ¿De qué material está hecha la cañería doméstica y cuál es la antigüedad de esta?
- ¿Están advertidos los usuarios sobre los requerimientos legales para el agua potable (el Código Alimentario Argentino)?

En segundo lugar, la identificación de los factores de peligro y los eventos peligrosos de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de cada sitio se apoyó en dos guías de tópicos estructuradas, de aplicación consecutiva, que propone la WHO (2012: 18 y 20) y reproducen las tablas E-1 E-2. La primera se trata de la lista de verificación (*check list*, por su nombre en inglés) de indicios de problemas, de salud de la población y estéticos del agua, causados por sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano contaminados. Y, la segunda, de la lista de verificación de peligros y eventos peligrosos, organizada según las etapas de un sistema de abastecimiento de agua de consumo humano; para los casos de los sitios Médanos y Los Pereyra, limitadas únicamente a la cuenca, la obra de captación y las instalaciones del usuario, por tratarse de sistemas de abastecimiento sencillos como pozos o perforaciones en el predio.

En tercer lugar, la evaluación del riesgo, exigió que los equipos PSA adoptaran las definiciones de las distintas categorías de la probabilidad (probable, posible y poco probable) y de la consecuencia (efecto grave, efecto leve y efecto menor o nulo) que propone la WHO (2012: 25) y reproduce la tabla E-3. Las combinaciones entre los niveles de probabilidad y los de consecuencia originan una matriz con tres niveles de riesgo (alto, medio y bajo), como muestra la tabla E-4, para los que los equipos PSA adoptaron, una vez más, las definiciones que propone la WHO (2012: 25) y reproduce la tabla E-5.

En cuarto y último lugar, los equipos PSA abordaron la gestión del riesgo, en relación con las medidas de control vigentes, según el enfoque de las barreras múltiples. Los equipos PSA aplicaron el enfoque durante la revisión de las opciones disponibles para controlar los riesgos identificados y la selección de medidas de control nuevas, una etapa preliminar del desarrollo e implementación de un plan de mejora progresivo. La tabla E-6 muestra ejemplos típicos de las medidas de control que propone la WHO (2012: 31) para la cuenca, la obra de captación y las instalaciones del usuario.

Tabla E-1. Indicios de problemas, de salud de la población y estéticos del agua, causados por sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano contaminados.

| Indicios potenciales | Peligros posibles | Fuente de contaminación / evento peli-groso |
|---|---|--|
| Problemas de salud agudos | | |
| Diarrea y disentería (incluidos brotes ocasionales de cólera y de fiebre tifoidea) y otras infecciones transmitidas por el agua, como la hepatitis, diseminadas dentro de la comunidad, y afectan, particularmente, a los jóvenes, los mayores y a quienes posean su salud comprometida | Agentes patógenos microbianos | Defecación a cielo abierto o instalaciones sanitarias próximas causan que la materia fecal ingrese a la fuente de agua o al sistema de abastecimiento Contaminación de la fuente de agua por la agricultura (estiércol) y la vida salvaje Agua con partículas en suspensión (limo, arcilla o materia orgánica), en las crecidas o después de las tormentas |
| Metahemoglobinemia en infantes alimentados con biberón | $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ alto con contaminación microbiana y diarrea | Vertidos de agua residual, tanques sépticos de mantenimiento escaso, fertilizantes animales y escorrentía agrícola |
| Problemas de salud crónicos | | |
| Dientes moteados y manchados en niños y adolescentes, huesos quebradizos, lesiones | Niveles altos de F | De origen natural en algunas aguas subterráneas |
| Cambios en la pigmentación (melanosis) y espesamiento de la piel (hiper-queratosis), altos índices de cáncer | Niveles altos de As | De origen natural en algunas aguas subterráneas |
| Irritación de la piel (sarpullido, urticaria, ardor de ojos y de garganta), hormigueo alrededor de la boca y en la punta de los dedos, dificultad para hablar; los animales que beben el agua pueden morir | Algas y sus toxinas | Nivel alto de nutrientes en aguas superficiales estancadas templadas (estanques y tanques) da como resultado la proliferación de algas, que podrían liberar toxinas |
| Problemas estéticos | | |
| Altos índices de corrosión de los metales en contacto con el agua. | Niveles altos de metales; algunos casos inciden en la salud (Pb) | Agua ácida, blanda (agua de lluvia) en contacto con tubería y conectores metálicos sin revestimiento galvánico |
| Manchas en los muebles amurados o en la ropa lavada; agua coloreada con gusto metálico. | Niveles altos de metales: Cu (agua de color verde azulado o manchas); Fe (agua de color marrón rojizo); Mn (manchas entre negras y marrón oscuro) | Caños corroyéndose en la red de distribución. Puede ser de origen natural en agua subterránea con niveles altos de Fe y Mn |
| Gusto salado desagradable | Niveles altos de NaCl; incide en la salud de quienes su dieta está restringida en Na | De origen natural en algunas aguas subterráneas, del agua de mar (áreas costeras), de la escorrentía de la sal de carretera (climas fríos) o residuo de evaporación en las zonas irrigadas (climas cálidos) |
| Olor y gusto a huevo podrido; manchas negras corrosivas en la tubería | Niveles altos de S^{2-} , generalmente no dañino para la salud, pero puede estar relacionado con contenido alto de materia orgánica (agua coloreada) | De origen natural, sin embargo, en algunas aguas subterráneas, podría indicar desechos industriales, aceite, carbón o agua estancada |
| Agua de color marrón sin partículas | Niveles altos de MON; podría resultar en niveles altos de sub-productos de la desinfección si el agua fuera clorada | De origen natural en algunas aguas superficiales de lagos y ríos con vegetación sumergida |
| El jabón no hace espuma; desarrollo de incrustaciones blancas en las ollas y pavas donde se calienta el agua | Dureza alta (Ca y Mg); inocua para la salud, pero puede hacerla al agua difícil de tratar y de usar | Generalmente de caliza y acuíferos calcáreos |

Adaptada de WHO. *Water Safety Planning for Small Community Water Supplies - Step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities*. Copyright 2012. World Health Organization.

Tabla E-2. Peligros y eventos peligrosos en la cuenca, en la obra de captación y en las instalaciones del usuario.

| Cuenca y obra de captación | Instalaciones del usuario |
|---|---|
| Riesgo para la salud agudo debido a los microorganismos patógenos en el agua de consumo humano | |
| Temporales y lluvias torrenciales causan una carga de contaminación elevada (debida a la escorrentía) | Contaminación del agua doméstica debida a prácticas antihigiénicas relacionadas con el almacenamiento en recipientes (el almacenamiento en recipientes de boca grande destapados o la sumersión de tazas con la mano) |
| Fosas sépticas sobre la cuenca y las aguas residuales provocan que la materia fecal ingrese a la fuente de agua de consumo humano | Sistema de cosecha de agua de lluvia con el dispositivo para el vertido de la primera descarga o el filtro rotos |
| La natación, la navegación, la pesca y otras actividades humanas potencialmente introducen materia fecal a la fuente de agua | Pozo no entubado sin un lugar donde colgar el balde para mantenerlo limpio |
| Las descargas anegadas de aguas residuales o de agua pluvial urbana | Conexiones domésticas cruzadas con sistemas de agua no destinada para el consumo humano |
| La ganadería intensiva en torno a pozos someros de agua subterránea | Cantidad insuficiente de cloro residual |
| Las grietas en la protección de un manantial o en la infraestructura de un pozo o una perforación permiten el ingreso de escorrentía o lixiviados con contaminación de origen fecal | |
| El acceso directo de los animales a la instalación de la obra de captación | |
| Las letrinas cercanas a la obra de captación introducen contaminación | |
| Riesgo para la salud agudo debido a la exposición de corto plazo a sustancias químicas peligrosas en el agua de consumo humano | |
| Uso excesivo o inapropiado o eliminación inapropiada de pesticidas (insecticidas, herbicidas, etc.) en la agricultura | Reflujo desde una casa o institución (hospital, taller, garaje o fábrica pequeña con almacén de productos químicos) |
| Vertidos de aguas residuales con contenidos altos de sustancias químicas industriales (derrame de cianuro en la cloaca) | |
| Derrames de productos químicos o accidentes industriales | |
| Proliferación de algas en lagos y embalses (toxinas) | |
| Riesgo para la salud crónico debido a la exposición de mediano o largo plazo a sustancias químicas peligrosas en el agua de consumo humano | |
| F y As de origen natural en el agua subterránea | Corrosión de materiales utilizados en plomería casera (Cu, Pb) |
| Aplicación de agroquímicos (en plantaciones, agricultura y horticultura) | Uso continuo de un filtro doméstico cuando el material activo del filtro está saturado (As, F) |
| Lixiviación de residuos aguas arriba de las fuentes de agua de la comunidad (residuos sólidos, residuos de minería, rellenos sanitarios contaminados) | Conexiones domésticas cruzadas con sistemas de agua no destinada para el consumo humano |
| Descargas frecuentes de agua pluvial urbana (escorrentías con concentraciones altas de metales pesados y de hidrocarburos) | |
| Derrames o residuos de hidrocarburos y otras sustancias químicas de estaciones de servicio o locales comerciales | |
| Disposición final inapropiada de disolventes clorados usados como desengrasantes, dan como resultado concentraciones altas en el agua subterránea | |
| Problemas estéticos | |
| Erosión del suelo y escorrentía (turbidez elevada) | Corrosión del material en la parte interna de la tubería galvanizada (nivel alto de Fe) |
| Estratificación y erupción límnic en lagos y embalses (niveles altos de Fe y Mn) | Agua estancada en sistemas internos |
| Lluvias torrenciales o deshielo (turbidez elevada y color) | |
| Uso excesivo de un pozo perforado durante una sequía (turbidez elevada) | |

Adaptada de WHO. *Water Safety Planning for Small Community Water Supplies - Step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities*. Copyright 2012. World Health Organization.

Tabla E-3. Definiciones de probabilidad y de consecuencia para elaborar la matriz de riesgos.

| Descriptor | Definición |
|---------------------|---|
| Probabilidad | |
| Probable | Probablemente ocurrirá en la mayoría de las circunstancias; ha sido observado a menudo (diaria a semanalmente) |
| Posible | Puede que ocurra alguna vez; ha sido observado ocasionalmente (mensual a trimestralmente o estacionalmente) |
| Poco probable | Podría ocurrir alguna vez pero no ha sido observado; puede que ocurra solo en circunstancias excepcionales |
| Consecuencia | |
| Efecto grave | Efecto grave en la calidad del agua; enfermedad en la comunidad relacionada con el abastecimiento de agua; gran cantidad de quejas; nivel significativo de usuarios afectados; infracción significativa de un requisito legal |
| Efecto leve | Efecto menor en la calidad del agua (no está vinculado con la salud, efecto estético) para un porcentaje grande de usuarios; aumento evidente de las quejas; enfado de la comunidad; infracción menor de un requisito legal |
| Efecto menor o nulo | Efecto menor o insignificante en la calidad del agua (no está vinculado con la salud, efecto estético) para un porcentaje pequeño de usuarios; algunas interrupciones manejables del funcionamiento; aumento poco significativo de las quejas |

Tabla E-4. Matriz generadora de las categorías de riesgo.

| | | Consecuencia | | |
|--------------|---------------|---------------------|-------------|--------------|
| | | Efecto menor o nulo | Efecto leve | Efecto grave |
| Probabilidad | Probable | Medio | Alto | Alto |
| | Posible | Bajo | Medio | Alto |
| | Poco Probable | Bajo | Bajo | Medio |

Tabla E-5. Definiciones de las categorías de riesgo.

| Riesgo | Significado | Definición |
|--------|---|--|
| Alto | Es claramente prioritario: requiere acción urgente | Es necesario tomar acciones para minimizar el riesgo. Las opciones posibles deben documentarse (como parte del plan de mejora progresivo) e implementarse según las prioridades y los recursos de la comunidad |
| Medio | Es prioritario a mediano o largo plazo; requiere atención | Puede ser necesario tomar acciones para minimizar el riesgo. Las opciones posibles deben documentarse (como parte del plan de mejora progresivo) e implementarse según las prioridades y los recursos de la comunidad O cuando la probabilidad de que ocurra un peligro es baja, porque rigen medidas de control efectivas, y la consecuencia es grave (riesgo microbiológico), deben mantenerse las medidas de control y establecer un monitoreo operativo para asegurar que la probabilidad permanezca baja |
| Bajo | Claramente no es prioritario | Puede ser necesario tomar acciones, aunque no son prioritarias. O bien no es necesario tomarlas en ese momento. El riesgo deberá reconsiderarse durante la revisión del Plan de Seguridad del Agua O, las medidas de control son eficaces, y debe prestarse atención para asegurar que el riesgo permanece bajo |

Como las tablas E-3 y E-4, adaptada de WHO. *Water Safety Planning for Small Community Water Supplies - Step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities*. Copyright 2012. World Health Organization.

Tabla E-6. Medidas de control de los riesgos para el agua de consumo humano aplicadas en la cuenca, en la obra de captación y en las instalaciones del usuario.

| Cuenca y obra de captación | Instalaciones del usuario |
|---|--|
| Establecer zonas de protección del agua de consumo humano mediante restricciones al uso de la tierra (prohibir o limitar actividades como la agricultura, la horticultura, la vida salvaje, la natación, la navegación, los vertidos industriales) | Remover conexiones ilegales Prevenir las conexiones cruzadas y el refluo hacia el sistema |
| Reducir el uso de los agroquímicos dentro de la cuenca, y solo aplicar aquellos que están aprobados | Las instalaciones institucionales y domésticas las realizan los plomeros reconocidos o certificados |
| Capacitar a los agricultores sobre el uso apropiado de los agroquímicos | Educar a los usuarios acerca de la higiene apropiada y las prácticas seguras de almacenamiento de agua |
| Establecer franjas de amortiguamiento naturales alrededor de los lagos, los embalses, los ríos y los arroyos para minimizar la contaminación causada por la erosión y la escorrentía | Informar a los usuarios sobre los tratamientos PoU (hervir, filtrar o clorar el agua) cuando estos sean aplicables |
| Prevenir el vagabundeo de los animales domésticos cerca de la fuente de agua (instalar una cerca, por ejemplo) | Distribuir material educativo acerca de las prácticas seguras para cosechar agua de lluvia (válvula desviadora de la primera descarga, limpieza de tanques, por ejemplo) |
| Cambiar la fuente de agua principal por una fuente de agua alternativa cuando algo falle (proliferación de algas en un lago o en un embalse) o cuando un contaminante natural sea difícil de remover | |
| Para captación en manantiales: Construir una cámara segura para recoger el agua y un desagüe apropiado, con un codo o una T | |
| Para extracción de agua superficial: instalar y mantener rejillas y trampas para sedimentos | |
| Para todos los puntos de extracción (por ejemplo, manantiales protegidos, pozos, perforaciones y arroyos): prohibir las letrinas en las inmediaciones de la zona de extracción. Tareas regulares de limpieza, inspección y mantenimiento | |
| Para pozos y perforaciones: disminuir la pendiente desde el pozo hacia las adyacencias para prevenir la contaminación por escorrentía | |
| Para la cosecha de agua de lluvia: prever un diseño con el filtro correcto, válvula desviadora de la primera descarga y un tanque a salvo de los mosquitos | |
| En el diseño de las zonas operativas, considerar cortafuegos, vías y senderos designados (hacia las zonas de extracción), desagües adecuados e instalaciones para tratar los desechos, contención y zonas delimitadas (por ejemplo, para el almacenamiento de productos químicos) | |
| Ordenar el derecho al uso de la fuente y la extracción | |
| Hacer cumplir los estatutos, las disposiciones y los reglamentos locales sobre higiene, saneamiento y salud pública | |

Adaptada de WHO. *Water Safety Planning for Small Community Water Supplies - Step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities*. Copyright 2012. World Health Organization.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A lo sumo [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/sumo>.
- Addis Ababa University, UK Aid y MetaMeta Research. (2014). *Improving access to safe drinking water: Prospection for low-fluoride sources*. Addis Ababa: Addis Ababa University.
- Administración Provincial del Agua del Gobierno de La Pampa. (n.d.). Principales acuíferos y acueductos [Mapa]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://apa.lapampa.gob.ar/images/Galerias/Acueductos/Acueductos-y-Acuferos.pdf>.
- Adquirir [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/adquirir>.
- Aerosol. (2014). En *Compendium of Chemical Terminology —the “Gold Book”*— (versión electrónica 2.3.3). Recuperada de <https://goldbook.iupac.org/html/A/A00176.html> el 16 de septiembre de 2019.
- Afluente [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/afluente>.
- Afluir [Def. 3]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/afluir>.
- Agrafioti, E., Kalderis, D. y Diamadopoulou, E. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309–314.
- Agua tratada. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería*. (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/agua-tratada> el 16 de septiembre de 2019.

- Aguas del Colorado SAPEM. (n.d.-a). Acueducto Casa de Piedra-Puelches [Información en la página]. Recuperada de <http://www.aguasdelscolorado-lp.com.ar> el 16 de septiembre de 2019.
- Aguas del Colorado SAPEM. (n.d.-b). Acueducto del Río Colorado [Video de YouTube]. Recuperada de <http://www.aguasdelscolorado-lp.com.ar> el 16 de septiembre de 2019.
- Alkurdi, S. S. A., Herath, I., Bundschuh, J., Al-Juboori, R. A., Vithanage, M. y Mohan, D. (2019). Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environment International*, 127(December 2018), 52–69.
- Allison, J. D., Brown, D. S. y Novo-Gradac, K. J. (1991). *MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual* (1.^a ed.). Athens Ga: Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- Alonso, L., Bernasconi, C., Orofino, M. L., Rojo, M., Stoeff Belkenoff, I., Navarro, M., ... Peluso, L. (2016). Calidad del agua de lluvia utilizada como fuente de agua para consumo en Isla Paulino y zonas ribereñas del partido de Berisso (Buenos Aires). En *Libro de Resúmenes del VI Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental de Argentina, SETAC, Capítulo Argentino*. (M. V. Amé et. al., autores; M. L. Ballesteros et al, Comp.) (pág. 19). Córdoba: María Valeria Amé.
- Análisis químico [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/análisis>.
- Ander-Egg, E. (1990). *Repensando la investigación-acción participativa. Comentarios, críticas y sugerencias* (1.^a ed.). Vitoria-Gasteiz: Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco.
- Armstrong, R. C. (2014). R. Byron Bird: The Integration of Transport Phenomena into Chemical Engineering. *American Institute of Chemical Engineers AIChE J*, 60(4), 1219–1224.
- Asociación Citrícola del Noroeste Argentino. (n.d.). Nuestros socios [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://acnoa.com.ar/>.
- ASTM International. (1999a). ASTM D 1125-95 (Reapproved 1999): Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (1999b). ASTM D1193-99: Standard Specification for Reagent Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.

- ASTM International. (2000a). ASTM D 1293-99: Standard Test Methods for pH of Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2000b). ASTM D 1889-00: Standard Test Methods for Turbidity of Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2002a). ASTM D 1126-02: Standard Test Methods for Hardness in Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2002b). ASTM D 4453-02: Standard Practice for Handling of Ultra-Pure Water Samples. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003a). ASTM D 1179-99: Standard Test Methods for Fluoride Ion in Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003b). ASTM D 1246-95 (Reapproved 1999): Standard Test Method for bromide Ion in Water. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003c). ASTM D 5392-93 (Reapproved 2000): Standard Test Method for Isolation and Enumeration of Escherichia Coli in Water by the Two-Step Membrane Filter Procedure. En *ASTM Standards International*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003d). ASTM D 5613-94 (Reapproved 2003): Standard Test Method for Open-Channel Measurement of Time of Travel Using Dye Tracers. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003e). ASTM D 6586-03 (Reapproved 2008): Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003f). ASTM E 11-01: Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2003g). ASTM E 1508-98 (Reapproved 2003): Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2004a). ASTM D 3370-95a (Reapproved 2003): Standard Practices for Sampling Water from Closed Conduits. En *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken: Autor.
- ASTM International. (2004b). ASTM D 5246-92 (Reapproved 2004): Standard Test Method for Isolation and Enumeration of Pseudomonas aeruginosa from Water. En *ASTM Standards International*. West Conshohocken: Autor.
- ATLL. (2003). *Estación de tratamiento de aguas potables del Llobregat*. Barcelona: Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient y Aigües Ter Llobregat (ATLL).

- Auge, M. (2014). Arsenic in groundwater of the Buenos Aires province, Argentina. En M. I. Litter, H. B. Nicolli, M. Meichtry, N. Quici, J. Bundschuh, P. Bhattacharya y R. Naidu (eds.), *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014)* (págs. 125–128). London: Taylor & Francis Group.
- Auge, M., Espinosa Viale, G. y Sierra, L. (2013). Arsénico en el agua subterránea de la provincia de Buenos Aires. En *VIII Congreso Argentino de Hidrogeología T II* (págs. 58–63). La Plata.
- Auge, M. P. (2004). *Regiones hidrogeológicas: República Argentina y provincias de Buenos Aires, Mendoza y Santa Fe*. La Plata: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- Autoridad del Agua. (n.d.). Mapa de los comités de cuencas hídricas de la Provincia de Buenos Aires [Información en la página]. Recuperada de <http://www.ada.gba.gov.ar> el 16 de septiembre de 2019.
- Autoridad del Agua. Resolución 252/2008 (2008). Provincia de Buenos Aires: Boletín Oficial, 11 de julio de 2008.
- AWWA. (2011). *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*. (J. K. Edzwald, ed.) (6.^a ed.). Denver: Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Ayerza, A. (1917a). Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas). *Boletín de La Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires*, 2(3), 11–24.
- Ayerza, A. (1917b). Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas) (continuación). *Boletín de La Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires*, 2(3), 41–55.
- Ayerza, A. (1918). Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas) (continuación). *Boletín de La Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires*, 1–24.
- Ayotte, J. D., Medalie, L., Qi, S. L., Backer, L. C. y Nolan, B. T. (2017). Estimating the High-Arsenic Domestic-Well Population in the Conterminous United States. *Environmental Science and Technology*, 51(21), 12443–12454.
- AySA. (n.d.). Agua Potable [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.aysa.com.ar/Que-Hacemos/Agua-potable>.
- AySA. (2014). *Informe al Usuario: Datos a diciembre de 2014*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Aguas y Saneamientos Argentinos S.A.
- Badruzzaman, M., Westerhoff, P. y Knappe, D. R. U. (2004). Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 38(18), 4002–4012.

- Baig, S. A., Zhu, J., Muhammad, N., Sheng, T. y Xu, X. (2014). Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(III, V) adsorption from aqueous solutions. *Biomass and Bioenergy*, 71(V), 299–310.
- Bakshi, S., Banik, C., Rathke, S. J. y Laird, D. A. (2018). Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. *Water Research*, 137, 153–163.
- Banco de la Nación Argentina. (2019). Cotización billetes [Información en la página]. Recuperada de <http://www.bna.com.ar/Personas> el 13 de septiembre de 2019.
- Banco Mundial. (2007). *Infraestructuras rurales en Argentina. Diagnóstico de situación y opciones para su desarrollo* (Reporte N° 39493). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Banco Mundial.
- Bardach, A. E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M. R., Calderon, M., Briatore, A., ... Litter, M. I. (2015). Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Science of the Total Environment*, 538, 802–816.
- Bare, J. C., Norris, G. A., Pennington, D. W. y McKone, T. (2003). TRACI: The tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts. *Journal of Industrial Ecology*, 6(3-4), 49–78.
- Barro [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/barro>.
- Bartram, J., Corrales, L., Davison, A., Deere, D., Drury, D., Gordon, B., ... Stevens, M. (2009). *Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers* (1.^a ed.). Ginebra: World Health Organization.
- Begum, S., Golam Hyder, A. H. M. y Vahdat, N. (2016). Adsorption isotherm and kinetic studies of As(V) removal from aqueous solution using cattle bone char. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 65(3), 244–252.
- Bellack, E. (1971). Arsenic removal from potable water. *American Water Works Association*, 63(7), 454–458.
- Berardozi, E., Ortigoza, G., García Einschlag, F. S. y Lucino, C. (2017). Planta piloto para la remoción de arsénico en agua: prueba de campo. En S. Abate, G. Caorsi y L. M. Gassa (eds.), *Cuartas jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería* (págs. 431–436). La Plata: Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ingeniería.
- Bergqvist, C. y Greger, M. (2015). Phytostabilization of arsenic. En J. Bundschuh, H. M. Hollander y L. Q. Ma (eds.), *In-situ remediation of Arsenic-Contaminated sites* (1.^a ed., págs. 53–67). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.

- Bernoulli, D. (1783). *Hydrodynamica*.
- Beroteran, K. (2017). The Village of Wellington Water Treatment Plant Facility Spotlight. *Recovery Zone*, 1–3.
- Bhattacharya, P., Jacks, G., Frisbie, S. H., Naidu, R. y Sarkar, B. (2002). Arsenic in the Environment: A Global Perspective. En B. Sarkar (ed.), *Heavy Metals in the Environment* (1.ª ed., págs. 147–216). New York: Marcel Dekker, Inc.
- BIPM. (2008). *El Sistema Internacional de Unidades (SI) (CEM, Trad.)* (2.ª ed.). Madrid: Centro Español de Metrología (CEM) (Versión original publicada en francés, 8.ª ed., 2006).
- Bird, R. B. (1957). The equations of change and the macroscopic mass, momentum, and energy balances. *Chemical Engineering Science*, 6(3), 123–131.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena* (2.ª ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Blanco, M. del C., Ammiotti, N. y Aguilar Ruiz, J. (2003). Reconstrucción de la evolución geopedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencia Del Suelo*, 21(2), 59–70.
- Blesa, M. A., dos Santos Afonso, M. y Apella, M. C. (2012). *Agua y ambiente: un enfoque desde la química* (1.ª ed.). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Eudeba.
- Blesa, M. A., Morando, P. J. y Regazzoni, A. E. (1994). *Chemical dissolution of metal oxides* (1.ª ed.). Boca Ratón: CRC Press.
- Bloom, W. y Fawcett, D. W. (1995). *Tratado de histología* (2.ª ed.). Madrid: Interamericana-McGrawHill (Versión original publicada en inglés, en 1998).
- Bonorino, A. G. (1979). Estudio hidrogeológico para la provisión de agua subterránea en la zona de Médanos, Partido de Villarino, provincia de Buenos Aires. En *VI Congreso Geológico Argentino* (págs. 449–465). Buenos Aires.
- Boss, C. B. y Freedman, K. J. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (3.ª ed.). Shelton: Perkin Elmer, Inc.
- Botto, I. L., González, M. J., Gazzolli, D. y Soto, E. L. (2013). Iron Activation of Natural Aluminosilicates to Remove Arsenic from Groundwater. *Journal of Environmental Science and Engineering A2*, 744–752.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Brunson, L. R. y Sabatini, D. A. (2009). An Evaluation of Fish Bone Char as an Appropriate Arsenic and Fluoride Removal Technology for Emerging Regions. *Environmental Engineering Science*, 26(12), 1777–1784.

- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., ... Albouy, R. (2004). Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Applied Geochemistry*, 19(2), 231–243.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Ciminelli, V. S. T., Cornejo, L., Hoyos, S. G., Hoinkis, J. y Alarcón, M. T. (2010). Emerging mitigation needs and sustainable options for solving the arsenic problems of rural and isolated urban areas in Latin America - A critical analysis. *Water Research*, 44, 5828 – 5845.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B. y Jiin-Shuh, J. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2–35.
- Burke, E. A. J. (2008). Tidying up Mineral Names: an IMA-CNMNC Scheme for Suffixes, Hyphens and Diacritical marks. *The Mineralogical Record*, 39(2), 131–135.
- Cáceres, R. E., Aguirre, L. y Cáceres, C. X. (2010). Experiencias de remoción de arsénico realizadas en Argentina por corrosión electroquímica de un lecho fijo de hierro. En M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingalinella (eds.), *Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas* (1.ª ed., págs. 209–218). Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Caída de presión. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/caída-de-presión> el 16 de septiembre de 2019.
- Cameron, D. R. y Klute, A. (1977). Convective-Dispersive Solute Transport With a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model. *Water Resources Research*, 13(1), 183–188.
- Campaña, D. H., Ariasca, A. y Ángeles, G. (2014). Arsenic in groundwater of the southwestern Buenos Aires province, Argentina. En M. I. Litter, H. B. Nicolli, M. Meichtry, N. Quici, J. Bundschuh, P. Bhattacharya y R. Naidu (eds.), *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014)* (págs. 148–150). London: Taylor & Francis Group.
- Cantidad [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/cantidad>.
- Cantidad [Def. 6]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/cantidad>.
- Carrica, J. C., Lexow, C. y Bonorino, A. G. (2012). La recarga a través de cordones medanosos en zonas semiáridas. Estudio de caso: Médanos, Prov. de Buenos Aires, Argentina. En *XI Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, IV Congreso Colombiano de Hidrogeología*. Cartagena.

- CAS 1306-06-5: Hydroxyapatite. (n.d.). En *Chemical Book*. (versión electrónica). Recuperada de https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2131094_EN.htm el 16 de septiembre de 2019.
- Casamajor, P. (1879). Action of bone black on solutions of pure sugar. *Journal of the American Chemical Society*, 1(11), 468–471.
- Cedazo [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/cedazo>.
- Centro Azucarero Argentino. (n.d.). Ingenios de Tucumán [Información en la página]. Recuperada de <http://centrozucarero.com.ar/ingenios-de-tucuman/> el 16 de septiembre de 2019.
- Chakraborti, D., Rahman, M. M., Das, B., Chatterjee, A., Das, D., Nayak, B., ... Kumar, M. (2017). Groundwater arsenic contamination and its health effects in India. *Hydrogeology Journal*, 25(4), 1165–1181.
- Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Thiansem, S. y Arqueropanyo, O. anong. (2014). Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on leonardite. *Chemical Engineering Journal*, 240, 202–210.
- Chander, S. y Fuerstenau, D. W. (1985). An XPS study of the fluoride uptake by hydroxyapatite. *Colloids and Surfaces*, 13(C), 137–144.
- Chen, A., Coonfare, C. T., Wang, L. y Wang, A. (2008). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Desert Sands MDWCA, NM. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-08/140). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Chen, A. S. C., Condit, W. E., Wang, L. y Wang, A. (2008). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Brown City, MI. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-08/142). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Chen, A. S. C., Lal, V. y Wang, L. (2011). *Arsenic Removal from Drinking Water by Point of Entry/Point of Use Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Oregon Institute of Technology at Klamath Falls, OR. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-11/035). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Chen, A. S. C., Lewis, G. M. y Wang, L. (2010). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Golden Hills Community Services District in Techachapi, CA. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-10/011).

- Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Chen, A. S. C., Lewis, G. M., Wang, L. y Wang, A. (2008). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Queen Anne's County, Maryland. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-08/141). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Chen, A. S. C., Lipps, J. P., Stowe, R. J., Yates, B. J., Lal, V. y Wang, L. (2011). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at LEADS Head Start Building in Buckeye Lake, OH. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-11/002). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Chen, Y. N., Chai, L. Y. y Shu, Y. De. (2008). Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 168–172.
- Cheng, Z. H., Yasukawa, A., Kandori, K. y Ishikawa, T. (1998). FTIR study of adsorption of CO₂ on nonstoichiometric calcium hydroxyapatite. *Langmuir*, 14(23), 6681–6686.
- City of Andrews. (n.d.). Water production [Información en la página]. Recuperada de http://www.cityofandrews.org/government/departments/water_and_wastewater/water_production.php el 16 de septiembre de 2019.
- Clifford, D., Sorg, T. J. y Ghurye, G. L. (2011). Ion exchange and adsorption of inorganic contaminants. En J. K. Edzwald (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6.ª ed., págs. 837–933). Denver: Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- CNEPYSMVYM#MPYT. Resolución 6/2019 (2019). República Argentina: Boletín Oficial N° 34188, 2 de septiembre de 2019.
- CONAL. Acta N° 115 (2017). República Argentina: Reunión ordinaria de la Comisión Nacional de Alimentos (CONAL), 21 y 22 de junio de 2017.
- Conca, J. L., Strietelmeier, E., Lu, N., Ware, S. D., Taylor, T. P., Kaszuba, J. y Wright, J. (2002). Treatability Study of Reactive Materials to Remediate Groundwater Contaminated with Radionucleides, Metals, and Nitrates in a Four-Component Permeable Reactive Barrier. En D. L. Naftz, C. C. Fuller, S. J. Morrison y J. A. Davis (eds.), *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers* (1.ª ed., págs. 221–252). New York: Academic Press.
- Conca, J. L. y Wright, J. (2006). An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry*, 21(12), 2188–2200.

- Concha, G., Broberg, K., Grandér, 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.
- Contacto [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/contacto>.
- Cooney, D. O. y Lightfoot, E. N. (1965). Existence of Asymptotic Solutions to Fixed-Bed Separations and Exchange Equations. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 4(2), 233–236.
- Coonfare, C. T., Chen, A. S. C. y Wang, A. (2010). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Nambe Pueblo, New Mexico. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-10/164). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Cooperativa de Trabajo Acueductos Centro. (n.d.). Área de cobertura [Información en la página]. Recuperada de <http://www.cotacacueductos.com.ar/Mapa.asp> el 16 de septiembre de 2019.
- Cooperativa Sudeste. (n.d.). Operatoria mayorista [Información en la página]. Recuperada de http://www.cooperativasudeste.com.ar/paginas/actividades_2.html el 16 de septiembre de 2019.
- Cope, C. O., Webster, D. S. y Sabatini, D. A. (2014). Arsenate adsorption onto iron oxide amended rice husk char. *Science of the Total Environment*, 488-489(1), 554–561.
- Cornejo, L., Acarapi, J., Lienqueo, H. y Arenas, M. (2010). Métodos solares . Tecnología Hierro Cero para la remoción de arsénico en aguas naturales con altos niveles de salinidad . Experiencias en implementación y transferencia tecnológica comunidades rurales del norte de Chile. En M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingalinella (eds.), *Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas* (1.ª ed., págs. 229–242). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Costo [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/costo>.
- Creed, J. T., Brockhoff, C. A. y Martin, T. D. (1994). *Method 200.8: Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry* (Revision 5.4). Cincinnati.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Monitoring Systems Laboratory.
- Criba [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/criba>.

- Cribado. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería*. (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/cribado> el 16 de septiembre de 2019.
- Cribar [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/cribar>.
- Crittenden, J. C., Rhodes Trusell, R., Hand, D. W., Howe, K. J. y Tchobanoglous, G. (2012a). Adsorption. En *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (3.^a ed., págs. 1117–1262). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Crittenden, J. C., Rhodes Trusell, R., Hand, D. W., Howe, K. J. y Tchobanoglous, G. (2012b). *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (3.^a ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Czerniczyniec, M. (2008). *Estudios fundamentales de retención de arsénico [As(V)] en sólidos suspendidos y matrices porosas de materiales biogénicos de hidroxiapatita* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), San Martín, República Argentina.
- Czerniczyniec, M., Farías, S., Magallanes, J. y Cicerone, D. (2007). Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: Solution composition effects. *Water, Air, and Soil Pollution*, 180(1-4), 75–82.
- d'Hiriart, J., del Valle Hidalgo, M., García, M. G., Litter, M. I. y Blesa, M. A. (2009). Arsenic removal by solar oxidation in groundwater of Los Pereyra, Tucumán province, Argentina. En J. Bundschuh, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A. B. Mukherjee (eds.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America* (1.^a ed., págs. 615–624). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135–224.
- Dahi, E. (2016). Africa's U-turn in defluoridation policy: from the Nalgonda technique to bone char. *Fluoride*, 49(December), 401–416.
- Damour, M. (1856). Sur l'hydro-apatite, espèce minérale. *Annales Des Mines*, 10, 65–68.
- Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer*. Paris: Victor Dalmont.
- Darlington, R., Chen, A. S. C., Condit, W. E. y Wang, L. (2011). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Woodstock Middle School in Woodstock, CT. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-11/059). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.

- Destilación seca. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/destilación-seca> el 16 de septiembre de 2019.
- Diámetro [Def. 2]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/diámetro>.
- Dirección de Recursos Hídricos de la Provincia de Tucumán. (2016). Mapa de las cuencas hidrográficas de la Provincia de Tucumán [Información en la página]. Recuperada de <http://rides.producciontucuman.gov.ar/cuencas-hidrograficas-provincia-de-tucuman/> el 16 de septiembre de 2019.
- Duranceau, S. J. y Taylor, J. S. (2011). Membranes. En J. K. Edzwald (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6.ªed., págs. 731–836). Denver: Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Dzombak, D. A. y Morel, F. M. M. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide* (1.ª ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Eficiencia. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/eficiencia>.
- Eficiente. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/eficiente>.
- Elliott, J. C. (2002). Calcium Phosphate Biominerals. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.ª ed., vol. 48, págs. 427–453). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Ellis, B. y Garelick, H. (2008). A multi-criteria approach for assessing options to remediate arsenic in drinking water. En *Reviews of Environmental Contamination Volume 197* (vol. 197, págs. 129–161). New York, NY: Springer New York.
- Ellison, S. L. R. y Williams, A. (eds.). (2012). *Guía CG 4 EURACHEM-CITAC: Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas (P. P. Morillas Bravo, Trad.)* (1.ª ed.). Eurachem / CITAC (Versión original publicada en inglés, en 2012).
- Enriquecer [Def. 2]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/enriquecer>
- Environmental Research Software. (2015). MINEQL+ Chemical Equilibrium Modeling System Version 5.0. Hallowell: Environmental Research Software.
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48(2), 89.

- Ewing, R. C. y Wang, L. (2002). Phosphates as Nuclear Waste Forms. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.ª ed., vol. 48, págs. 673–699). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Extensión [Def. 3]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/extensión>.
- Falcón, C. M. (2004). *Hidrogeología del extremo sudoriental de la Sierra de La Ramada y llanura adyacente, provincias de Tucumán y Santiago del Estero (Tesis doctoral)*. Universidad Nacional de Tucumán, Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, San Miguel de Tucumán, República Argentina.
- FAO y WHO. (2011). *Evaluation of certain contaminants in food: seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (WHO technical report series, No. 959)* (1.ª ed.). Geneva: World Health Organization.
- Farfán Torres, E. M., Naranjo, P. M., Boemo, A., Lomniczi, I. y Lorenzo, L. (2006). Distribución de arsénico en aguas subterráneas del Chaco Salteño, Argentina. En M. I. Litter (ed.), *Taller de distribución del As en Iberoamérica* (vol. 1, págs. 57–60). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: CyTED IBEROARSEN Libro de Resúmenes.
- Farías, S., Bianco de Salas, G., Servant, R. E., Bovi Mitre, G., Escalante, J., Ponce, R. I. y Ávila Carrera, M. E. (2009). Survey of arsenic in drinking water and assessment of the intake of arsenic from water in Argentine Puna. En J. Bundschuh, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A. B. Mukherjee (eds.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America* (1.ª ed., págs. 397–407). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.
- Farías, S., Casa, V. A., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G. N. y Cohen, I. M. (2003). Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Science of the Total Environment*, 309(1-3), 187–199.
- Farley, K. A. y Stockli, D. F. (2002). (U-Th)/He Dating of Phosphates: Apatite, Monazite, and Xenotime. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.ª ed., págs. 559–577). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Farley, M. G. (2018). How Long Does It Take to Get Water? For Aysha, Eight Hours a Day [Video de YouTube]. Recuperada de <https://www.unicefusa.org/stories/how-long-does-it-take-get-water-aysha-eight-hours-day/30776> el 16 de septiembre de 2019.

- Farnfield, H. R., Marcilla, A. L. y Ward, N. I. (2012). Arsenic speciation and trace element analysis of the volcanic río Agrio and the geothermal waters of Copahue, Argentina. *Science of the Total Environment*, 433, 371–378.
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L. y Magara, Y. (2006). Removal of excessive fluoride. En Autores (eds.), *Fluoride in Drinking-water* (1.^a ed., págs. 41–81). London: IWA Publishing en representación de la Organización Mundial de la Salud (OMS).
- Fémur [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/fémur>.
- Ferretería [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/ferreteria>.
- Fiabilidad [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/fiabilidad>.
- Fiable [Def. 2]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/fiable>.
- Fijo [2. Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/fijo>.
- Firme [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/firme>.
- Fisher, A. T., López-Carrillo, L., Gamboa-Loira, B. y Cebrián, M. E. (2017). Standards for arsenic in drinking water: Implications for policy in Mexico. *Journal of Public Health Policy*, 38(4), 395–406.
- Flanagan, S., Johnston, R. y Zheng, Y. (2012). Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation. *Bulletin of the World Health Organization*, 90(11), 839–846.
- Fleet, M. E., Liu, X. y King, P. L. (2004). Accommodation of the carbonate ion in apatite : An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2 – 4 GPa. *American Mineralogist*, 89, 1422–1432.
- Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4.^a ed.). Upper Saddle River: Pearson Education, Inc.
- Francisca, F. M. y Carro Perez, M. E. (2009). Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(6), 673–682.
- Freundlich, H. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem. A*, 57, 385–470.

- Froment, G. F., Bischoff, K. B. y de Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design* (3.ª ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Furrer, G. y Stumm, W. (1986). The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9), 1847–1860.
- Galindo, G., Sainato, C., Dapeña, C., Fernández-Turiel, J. L., Gimeno, D., Pomposiello, M. C. y Panarello, H. O. (2007). Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 23(4), 336–345.
- Galway, M. (2001). Communication for Development. En *Synthesis report on arsenic in drinking water* (1.ª ed., págs. 1–36). Geneva: United Nations.
- García, M. G., D'Hiriart, J., Giullitti, J., Lin, H., Custo, G., del Valle Hidalgo, M., ... Blesa, M. A. (2004). Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy*, 77(5), 601–613.
- García, M. G., del Valle Hidalgo, M., Litter, M. I. y Blesa, M. A. (2003). Remoción de As mediante el método RAOS en Los Pereyra, Provincia de Tucumán, Argentina. En M. I. Litter y H. D. Mansilla (eds.), *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina* (1.ª ed., págs. 9–24). La Plata: Digital Graphic.
- García Rodenas, L., Palacios, J. M., Apella, M. C., Morando, P. J. y Blesa, M. a. (2005). Surface properties of various powdered hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 145–54.
- Garriz, C. A. (2000). Subproductos ganaderos: huesos. *CCDH: Publicación Del Centro de Consignatarios Directos de Hacienda*, 13(110).
- Gibbs, J. W. (n.d.). On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3, 108–248 (1875) y 343–524 (1878).
- Gobierno de la Provincia de Córdoba. (2018). Se pone en marcha el Acueducto Pichanas-El Chacho [Información en la página]. Recuperada de <http://prensa.cba.gov.ar/gobierno/se-pone-en-marcha-el-acueducto-pichanas-el-chacho/> el 16 de septiembre de 2019.
- Gobierno de la Provincia de Santa Fe. (n.d.-a). Acueductos [Información en la página]. Recuperada de <https://www.santafe.gov.ar/index.php/web/content/view/full/120719> el 16 de septiembre de 2019.
- Gobierno de la Provincia de Santa Fe. (n.d.-b). Sistema provincial de acueductos [Mapa]. Recuperada de <https://www.santafe.gov.ar/index.php/web/content/view/full/120719> el 16 de septiembre de 2019.

- Gobierno de Tucumán. (n.d.). Producción [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.tucuman.gob.ar/provincia/produccion>.
- Goedkoop, M. y Spriensma, R. (2000). *The Eco-indicator 99. A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment: Methodology Report* (2.^a ed.). Amersfoort: PRé Consultants B.V.
- Gómez del Río, J. A. (2001). *Materiales para remediación de aguas: estudio comparativo de la retención de metales por columnas de calcita e hidroxiapatita* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sabato, San Martín, República Argentina.
- Gómez del Río, J. A., Morando, P. J. y Cicerone, D. S. (2004). Natural materials for treatment of industrial effluents: Comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: Batch experiments. *Journal of Environmental Management*, 71(2), 169–177.
- Gómez del Río, J., Sanchez, P., Morando, P. J. y Cicerone, D. S. (2006). Retention of Cd, Zn and Co on hydroxyapatite filters. *Chemosphere*, 64(6), 1015–1020.
- Google. (n.d.-a). Los Pereyra, Cruz Alta, Provincia de Tucumán [Mapa satelital en Google Earth]. Recuperada de <https://www.google.com/earth/> el 16 de septiembre de 2019.
- Google. (n.d.-b). Médanos, Villarino, Provincia de Buenos Aires [Mapa satelital en Google Earth]. Recuperada de <https://www.google.com/earth/> el 16 de septiembre de 2019.
- Goyenechea, M. (1917). Sobre la nueva enfermedad descubierta en Bell-Ville. *Revista Médica de Rosario*, 7, 485.
- Grano [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/grano>.
- Gránulo [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/gránulo>.
- Gravedad [Def. 2]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/gravedad>.
- Green, D. W. y Perry, R. H. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. (D. W. Green y R. H. Perry, eds.) (8.^a ed.). New York: The Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Gross, K. A. y Berndt, C. C. (2002). Biomedical Application of Apatites. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.^a ed., págs. 632–672). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.

- HACH Company. (2001). *sensION 156 Portable Multiparameter Meter Manual* (2.^a ed.). Loveland: HACH Company.
- Harrison, T. M., Catlos, E. J. y Montel, J.-M. (2002). U-Th-Pb Dating of Phosphate Minerals. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (págs. 524–558). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Henke, K. R. (2009). *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Hering, J. G., Katsoyiannis, I. A., Theoduloz, G. A., Berg, M. y Hug, S. J. (2017). Arsenic Removal from Drinking Water: Experiences with Technologies and Constraints in Practice. *Journal of Environmental Engineering*, 143(5), 03117002.
- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C. y Baptista Lucio, M. del P. (2010). *Metodología de la investigación* (5.^a ed.). México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V.
- Hiemenz, P. C. y Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (3.^a ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Honorable Congreso de la Nación Argentina. Ley Nacional de residuos peligrosos N° 24051 (1992). República Argentina: Boletín Oficial N° 27307, 17 de enero de 1992.
- Horno [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/horno>.
- Hougen, O. A. y Watson, K. M. (1947). Catalytic Reactions. En *Chemical Process Principles* (págs. 902–972). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Howard, G. y Bartram, J. (2003). *Domestic Water Quantity, Service Level and Health*. WHO/SDE/WSH/03.02. Geneva.
- Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A. R., Wang, S. y Gao, B. (2015). Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water Research*, 68, 206–216.
- Hug, S. J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D. y Von Gunten, U. (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environmental Science and Technology*, 35(10), 2114–2121.
- Hussam, A. y Munir, A. K. M. (2007). A simple and effective arsenic filter based on composite iron matrix: development and deployment studies for groundwater of Bangladesh. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42, 1869–1878.

- Hussam, A. y Munir, A. K. M. (2008). Development of a simple arsenic filter for groundwater of Bangladesh based on a composite iron matrix. En S. Ahuja (ed.), *Arsenic contamination of groundwater: mechanism, analysis, and remediation* (1.ª ed., págs. 287–303). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- IAEG-SDGs. (2018). Tier Classification for Global SDG Indicators [Informe]. Recuperada de <https://unstats.un.org/sdgs/iaeg-sdgs/tier-classification/> el 16 de septiembre de 2019.
- IARC. (n.d.). Agents classified by the IARC monographs, volumes 1–122 [Información en la página]. Recuperada de <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/> el 16 de septiembre de 2019.
- IARC. (2012). Arsenic, metals, fibres, and dusts. Volume 100 C. A review of human carcinogens. En *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Lyon: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.
- Impacto ambiental. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/impacto-ambiental> el 16 de septiembre de 2019.
- Impulsar [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/impulsar>.
- INDEC. (2010). Censo 2010: Población urbana y rural por provincia [Cuadro estadístico]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-18-77>.
- INDEC. (2012a). Censo 2010 (GEOCENSO), Provincia de Buenos Aires por partido, densidad de población, año 2010 [Mapa temático]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.sig.indec.gob.ar/censo2010/>.
- INDEC. (2012b). Censo 2010 (GEOCENSO), Provincia de Tucumán por partido, densidad de población, año 2010 [Mapa temático]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.sig.indec.gob.ar/censo2010/>.
- INDEC. (2015). Base de datos Redatam, cuestionario básico [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://redatam.indec.gob.ar/>.
- INDEC. (2016a). Censo 2010, población estimada al 1 de julio de cada año calendario (años 2010-2025) por sexo, según departamento: Buenos Aires [Cuadro estadístico]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-24-119>.

- INDEC. (2016b). Censo 2010, población estimada al 1 de julio de cada año calendario (años 2010-2025) por sexo, según departamento: Tucumán [Cuadro estadístico]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.indec.gov.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-24-119>.
- Ingeniería de Aguas Rosario S.A. (n.d.-a). Proceso ArCIS-UNR®: Plantas construidas [Información en la página]. Recuperada de http://idearsa.com.ar/?page_id=86 el 16 de septiembre de 2019.
- Ingeniería de Aguas Rosario S.A. (n.d.-b). Proceso BioCIS-UNR®: Plantas construidas [Información en la página]. Recuperada de http://idearsa.com.ar/?page_id=89 el 16 de septiembre de 2019.
- INTA. (2014). *Pasa a paso: construcción de tecnologías apropiadas. Cisterna de placas*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ediciones Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
- INTA. (2016). Construcción de cisternas placas para cosecha y almacenamiento de agua de lluvia en Escuela Rural de Pampa del Zorro [Noticia]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://inta.gov.ar/noticias>.
- INTA. (2018a). Capacitación en “ Construcción de aljibes de placa de cemento ” en Las Lomitas [Noticia]. Recuperada de <https://inta.gov.ar/noticias/capacitacion-en-construccion-de-aljibes-de-placa-de-cemento-en-las-lomitas> el 16 de septiembre de 2019.
- INTA. (2018b). Inauguran obras del Proyecto Especial de ProHuerta en Sumamao [Noticia]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://inta.gov.ar/noticias/inauguran-obras-del-proyecto-especial-de-prohuerta-en-sumamao>.
- Interior [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/interior>.
- International Electrochemical Commission. (2013). IEC 60584-1: Thermocouples - Part 1: EMF specifications and tolerances. Geneva: International Electrochemical Commission.
- Interno [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/interno>.
- INTI. (2009). *Modelo de Intervención para el Abatimiento de Arsénico en Aguas de Consumo*. San Martín: Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI Química, Centro de Investigación y Desarrollo en Química.
- IPCS. (2001). *Arsenic and arsenic compounds. (Environmental Health Criteria; 224)* (2.^a ed.). Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.

- IRAM-ISO. (2015a). Norma Argentina IRAM-ISO 9000: Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario (ISO 9000:2015 Traducción oficial, IDT) (2.^a ed.). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Instituto Argentino de Normalización y Certificación.
- IRAM-ISO. (2015b). Norma Argentina IRAM-ISO 9001: Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos (ISO 9001:2015 Traducción oficial, IDT) (3.^a ed.). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Instituto Argentino de Normalización y Certificación.
- Islam, M., Mishra, P. C. y Patel, R. (2011). Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3), 755–763.
- ISO. (2006). International Standard ISO 14044: Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines (1.^a ed.). Geneva: International Organization for Standardization.
- IUPAC. (2014). *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk (2.3.3 ed.)*. Recuperada de <https://doi.org/10.1351/goldbook> el 16 de septiembre de 2019.
- Iurman, D. (2010). *Sistemas Agropecuarios de Villarino y Patagones. Análisis y propuestas*. Hilario Ascasubi: Ediciones Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
- IVESS Reggieri S.A. (2019). Lista de precios [Información en la página]. Recuperada de <https://ivessreggieri.com.ar/agua-soda/productos-ivess/> el 16 de septiembre de 2019.
- Jackson Township Municipal Utilities Authority. (n.d.). Hyson Road Water Treatment Facility [Información en la página]. Recuperada de <http://www.jacksonmua.com/facilities.html> el 16 de septiembre de 2019.
- Jacobsen, P. y Dahi, E. (1997). Charcoal packed furnace for low-tech charring of bone. En E. Dahi y J. M. Nielsen (eds.), *Proceedings of the 2nd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water, September, 25-26, 2012, Nazreth, Etiophia and Dunedin, New Zealand* (págs. 151–155). Copenhagen: International Society for Fluoride Research (ISFR) for the Environmental Development Cooperation (EnDeCo).
- Jin, H., Capareda, S., Chang, Z., Gao, J., Xu, Y. y Zhang, J. (2014). Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*, 169, 622–629.
- Johnston, R., Heijnen, H. y Wurzel, P. (2001). Safe Water Technology. En *Synthesis report on arsenic in drinking water* (1.^a ed., págs. 1–98). Geneva: United Nations.

- Jönsson, J. y Sherman, D. M. (2008). Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology*, 255(1-2), 173–181.
- Jorge, C., Nieto, J., Ponce, S., Solís, J. y Estrada, W. (2003). Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú. En M. I. Litter y H. D. Mansilla (eds.), *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina* (1.ª ed., págs. 55–64). La Plata: Digital Graphic.
- Karamalidis, A. K. y Dzombak, D. A. (2010). *Surface Complexation Modeling: Gibbsite* (1.ª ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Keller II, G. E., Anderson, R. A. y Yon, C. M. (1987). Adsorption. En R. W. Rousseau (ed.), *Handbook of Separation Process Technology* (1.ª ed., págs. 644–696). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Knudsen, A. C. y Gunter, M. E. (2002). Sedimentary Phosphorites - An Example: Phosphoria formation, Southeastern Idaho, U.S.A. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.ª ed., vol. 48, págs. 363–389). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Korir, H., Kubai, J., Mbandu, D., Mburu, S., Salano, G., Wanja, E., ... Jacobsen, P. (2007). *CDN'S Experiences in producing bone char* (vol. 1). Nakuru.
- Krüger, T., Holländer, H. M., Stummeyer, J., Harazim, B., Boochs, P. y Billib, M. (2015). En-situ immobilization of arsenic in the subsurface on an anthropogenic contaminated site. En J. Bundschuh, H. M. Hollander y L. Q. Ma (eds.), *In-situ remediation of Arsenic-Contaminated sites* (1.ª ed., págs. 145–159). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.
- La Auténtica Defensa. (11 de diciembre de 2016). Abella sobre ABSA: “Hoy, el agua de Campana es de muy mala calidad.” *La Auténtica Defensa*. Campana.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361–1403.
- Lapidus, L. y Amundson, N. (1952). Mathematics of adsorption in beds VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(8), 984–988.
- Lecho. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/lecho> el 16 de septiembre de 2019.

- Lee, Y. J., Stephens, P. W., Tang, Y., Li, W., Phillips, B. L., Parise, J. B. y Reeder, R. J. (2009). Arsenate substitution in hydroxylapatite: Structural characterization of the $\text{Ca}_5(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)_3\text{OH}$ solid solution. *American Mineralogist*, 94(5-6), 666–675.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P. y Külls, C. (2009). *Tracers in hydrology* (1.^a ed.). Chichester, West Sussex, PO19 8SQ: John Wiley & Sons, Ltd.
- Lenda, A. y Zuber, A. (1970). Tracer dispersion in groundwater experiments. En *Isotope Hydrology 1970* (págs. 619–641). Vienna: IAEA-STI/PUB/255.
- Leña [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/leña>.
- Leopold, L. B., Clarke, F. E., Hanshaw, B. B. y Balsley, J. R. (1971). A Procedure for Evaluating Environmental Impact. *Geological Survey Circular 645*, 2.
- Letterman, R. D. y Yiacoumi, S. (2011). Coagulation and flocculation. En J. K. Edzwald (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6.^a ed., págs. 443–523). Denver: The Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering* (3.^a ed.). New York: John Wiley & Sons, Ltd.
- Lévesque, L. (2014). Law of cooling, heat conduction and Stefan-Boltzmann radiation laws fitted to experimental data for bones irradiated by CO₂ laser. *Biomedical Optics Express*, 5(3), 701–12.
- Leyva, A. G., Marrero, J., Smichowski, P. y Cicerone, D. (2001). Sorption of antimony onto hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*, 35(18), 3669–3675.
- Light scattering. (2014). En *Compendium of Chemical Terminology —the “Gold Book”*— (versión electrónica 2.3.3). Recuperada de <https://goldbook.iupac.org/html/L/L03525.html> el 16 de septiembre de 2019.
- Lin, J., Raghavan, S. y Fuerstenau, D. W. (1981). The adsorption of fluoride ions by hydroxyapatite from aqueous solution. *Colloids and Surfaces*, 3, 357–370.
- Lipps, J. P., Chen, A. S. C., Mc Call, S. y Wang, L. (2008). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Dummerston, VT. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-08/081). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Litter, M. I. (2017). Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, 150–158.
- Litter, M. I., Alarcón Herrera, M. T., Arenas, M. J., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., ... Pérez Carrera, A. (2012). Science of the Total Environment Small-scale and household

- methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, 107–122.
- Litter, M. I. y Bundschuh, J. (eds.). (2010). *Situación del arsénico en la Región Ibérica e Iberoamericana . Posibles acciones articuladas e integradas para el abatimiento del arsénico en zonas aisladas* (1.^a ed.). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Litter, M. I., Cortina, J. L., Fiúza, A. M. A., Futuro, A. y Tsakiroglou, C. (2015). In-situ technologies for groundwater treatment: the case of arsenic. En J. Bundschuh, H. M. Hollander y L. Q. Ma (eds.), *In-situ remediation of Arsenic-Contaminated sites* (1.^a ed., págs. 1–33). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., ... Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Technologies for arsenic removal from groundwater sources, investment costs and waste management practices. *Science of The Total Environment*, 690, 778–789.
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., ... Ahmad, A. (2019). Science of the Total Environment Arsenic in Argentina : Occurrence , human health , legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756–766.
- 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.
- Litter, M. I., Morgada, M. E., Lin, H., García, M. G., Hidalgo, M. del V., D'Hiriart, J., ... Mateu, M. (2010). Experiencias de remoción de arsénico por tecnologías fotoquímicas y solares en Argentina. En M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingalinella (eds.), *Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas* (1.^a ed., págs. 191–208). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Litter, M. I., Sancha, A. M. y Ingalinella, A. M. (eds.). (2010). *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas* (CYTED). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: IBEROARSEN.
- Liu, G., Talley, J. W., Na, C., Larson, S. L. y Wolfe, L. G. (2010). Copper doping improves hydroxyapatite sorption for arsenate in simulated groundwaters. *Environmental Science and Technology*, 44(4), 1366–1372.

- Liu, J., Cheng, H., Zhao, F., Dong, F. y Frost, R. L. (2013). Effect of reactive bed mineralogy on arsenic retention and permeability of synthetic arsenic-containing acid mine drainage. *Journal of Colloid And Interface Science*, 394, 530–538.
- Liu, J., He, L., Dong, F. y Hudson-Edwards, K. A. (2016). The role of nano-sized manganese coatings on bone char in removing arsenic(V) from solution: Implications for permeable reactive barrier technologies. *Chemosphere*, 153, 146–154.
- Liu, J., Huang, X., Liu, J., Wang, W., Zhang, W. y Dong, F. (2014). Adsorption of arsenic(V) on bone char: Batch, column and modeling studies. *Environmental Earth Sciences*, 72(6), 2081–2090.
- Longitud [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/longitud>.
- Magliano, P. N., Murray, F., Baldi, G., Aurand, S., Páez, R. A., Harder, W. y Jobbágy, E. G. (2015). Rainwater harvesting in Dry Chaco: Regional distribution and local water balance. *Journal of Arid Environments*, 123, 93–102.
- Maier, F. J. (1971). *Fluoruración del agua potable*. (H. Corona Rodríguez; P. Martínez Pereda, Trad.) (1.ª ed.). Washington, D.C.: Organización Panamericana de la Salud. (Versión original publicada en inglés, en 1963).
- Mansilla, H. D., Cornejo, L., Lara, F., Yáñez, J., Lizama, C. y Figueroa, L. (2003). Remoción de arsénico de aguas del río Camarones, Arica, Chile. En M. I. Litter y H. D. Mansilla (eds.), *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina* (1.ª ed., págs. 35–45). La Plata: Digital Graphic.
- Martin, T. D., Brockhoff, C. A., Creed, J. T. y EMMC Methods Work Group. (1994). *Method 200.7: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry* (Revision 4.4). Cincinnati.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Monitoring Systems Laboratory.
- Martinez, S. E. y Carrillo-Rivera, J. J. (2006). Socio-economic constraints of groundwater in Capital La Rioja, Argentina. *Environmental Geology*, 49(6), 875–886.
- Mass concentration. (2014). En *Compendium of Chemical Terminology —the “Gold Book”*— (versión electrónica 2.3.3). Recuperada de <https://goldbook.iupac.org/html/M/M03713.html> el 16 de septiembre de 2019.
- Material [Def. 8]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/material>.

- Mayer, R. (1985). Pigmentos. (J. M. Ibeas, Trad.). En *Materiales y Técnicas del Arte* (1.^a ed., págs. 26–109). Madrid: Hermann Blume. (Cuarta edición revisada por Ralph Mayer, publicada en inglés, como *The Artists Handbook of Materials and Techniques*, en 1985).
- Mc Call, S., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2007). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Chateau Estates Mobile Home Park in Springfield, OH. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-07/072). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Mc Call, S., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2008). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Bow, NH. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-08/006). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Mc Call, S., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2009). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Goffstown, NH. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-09/015). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- McCann, H. G. (1952). Reactions of fluoride ion with hydroxyapatite. *The Journal of Biological Chemistry*, 201(1), 247–259.
- McCann, H. G. y Fath, E. H. (1958). Phosphate exchange in hydroxylapatite, enamel, dentin, and bone. *J. Biol. Chem.*, 231, 869–872.
- Medio [Def. 33]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/medio>.
- Meichtry, J. M., De Seta, E. G., Reina, F. D., Mugrabi, F. I. y Domingo, E. J. (2015). Remoción de arsénico en agua mediante materiales de bajo costo y segura disposición final. *Proyecciones*, 13(2), 47–58.
- Meteorizar [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/meteorizar>
- Mills, S. J., Hatert, F., Nickel, E. H. y Ferraris, G. (2009). The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *European Journal of Mineralogy*, 21(October), 1073–1080.
- Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires. (n.d.-a). Acueducto región noroeste de la Provincia de Buenos Aires [Información en la página]. Recuperada de <http://www.mosp.gba.gov.ar/sitios/aguacloaca/planeReg/pe2.php> el 16 de septiembre de 2019.

- Ministerio de Infraestructura y Servicios Públicos de la Provincia de Buenos Aires. (n.d.-b). Acueducto Río Colorado - Bahía Blanca [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://www.mosp.gba.gov.ar/sitios/aguacloaca/planeReg/pe5.php>.
- Ministerio de Salud. (2005). *Epidemiología del hidroarsenicismo crónico regional endémico en la república argentina. Estudio colaborativo multicéntrico* (1.ª ed.). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ministerio de Salud de la Nación.
- Mlilo, T. B., Brunson, L. R. y Sabatini, D. A. (2010). Arsenic and Fluoride Removal Using Simple Materials. *Journal of Environmental Engineering*, 136(4), 391–398.
- Modin, H., Persson, K. M., Andersson, A. y van Praagh, M. (2011). Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3), 749–754.
- Mohan, D. y Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents — A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53.
- Molienda seca. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/molienda-seca> el 16 de septiembre de 2019.
- Molino [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/molino>.
- Molino de discos. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/molino-de-discos> el 16 de septiembre de 2019.
- Molinos Indelmec S.R.L. (n.d.). Cómo escoger el molino de viento [Información en la página]. Recuperada de <http://www.molinos-indelmec.com.ar/elegir.htm> el 16 de septiembre de 2019.
- Morgada, M. E. y Litter, M. I. (2010). Tecnologías fotoquímicas y solares para la remoción de arsénico de soluciones acuosas . Estado del arte. En M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingalinella (eds.), *Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas* (1.ª ed., págs. 73–90). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Morton, H. A. (1914). On the absorption of glucose by bone-black. *Journal of the American Chemical Society*, 36(9), 1832–1838.
- MSyAS. Resolución 209/1994 (1994). República Argentina: Boletín Oficial N° 27850, 15 de marzo de 1994.

- Naciones Unidas. Resolución 55/2. Declaración del Milenio (2000). Aprobada por la Asamblea General el 8 de septiembre de 2000.
- Naciones Unidas. (2006). *Indicadores para el seguimiento de los objetivos de desarrollo del milenio*. Nueva York.
- Naciones Unidas. (2008). Lista oficial de los indicadores de los ODM [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://mdgs.un.org/unsd/mdg/Host.aspx?Content=Indicators/OfficialList.htm>
- Naciones Unidas. Resolución 64/292. El derecho humano al agua y el saneamiento (2010). Aprobada por la Asamblea General el 28 de julio de 2010.
- Naciones Unidas. (2015a). *Objetivos de Desarrollo del Milenio: Informe de 2015*. (C. Way, ed.) Naciones Unidas. Nueva York: Naciones Unidas.
- Naciones Unidas. Resolución 70/1. Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible (2015). Aprobada por la Asamblea General el 25 de septiembre de 2015.
- NAE. (2007). News from the National Academies [Comunicado de prensa]. Recuperada de <http://www8.nationalacademies.org/onpinews/newsitem.aspx?RecordID=02012007> el 16 de septiembre de 2019.
- Naftz, D. L., Fuller, C. C., Davis, J. A., Morrison, S. J., Felcorn, E. M., Freethey, G. W., ... Piana, M. (2002). Field Demonstration of Three Permeable Reactive Barriers to Control Uranium Contamination in Groundwater, Fry Canyon, Utah. En D. L. Naftz, C. C. Fuller, S. J. Morrison y J. A. Davis (eds.), *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers* (1.^a ed., págs. 401–434). New York: Academic Press.
- Narayan, D. (1995). *The contribution of people's participation : evidence from 121 rural water supply projects. Environmentally Sustainable Development occasional paper series ; no. 1*. Washington, D.C.: World Bank.
- National Institute of Standards and Technology. (1992). NIST chemical thermodynamics database: Version 1.1. Gaithersburg: Standard Reference Data, National Institute of Standards and Technology.
- Neuman, W. F., Neuman, M. W., Main, E. R., O' Leary, J. y Smith, F. A. (1950). The surface chemistry of bone. II. Fluoride deposition. *J. Biol. Chem.*, 187, 655–661.
- Neumann, A., Kaegi, R., Voegelin, A., Hussam, A., Munir, A. K. M. y Hug, S. J. (2013). Arsenic Removal with Composite Iron Matrix Filters in Bangladesh: A Field and Laboratory Study. *Environmental Science and Technology*, 47, 4544–4554.

- Ng, K., Ujang, Z. y Le-Clech, P. (2004). Arsenic removal technologies for drinking water treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio Technology*, (3), 43–53.
- Niazi, N. K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y. S., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., ... Lüttge, A. (2018). Arsenic removal by Japanese oak wood biochar in aqueous solutions and well water: Investigating arsenic fate using integrated spectroscopic and microscopic techniques. *Science of the Total Environment*, 621(October 2017), 1642–1651.
- Nickel, E. H. (1995). The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist*, 33, 689–690.
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M. D. C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C. y Rusansky, J. E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: results from 100 years of research. *The Science of the Total Environment*, 429, 36–56.
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., García, J. W., Falcón, C. M. y Jiin-Shuh, J. (2010). Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates – Evidence from the Chaco–Pampean plain (Argentina). *Water Research*, 44(19), 5589–5604.
- Nicolli, H. B., García, J. W., Falcón, C. M. y Smedley, P. L. (2012). Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(2), 252–262.
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Gómez Peral, M. A., Ferpozzi, L. H. y Baleani, O. A. (1989). Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology and Water Sciences*, 14(1), 3–16.
- Nicolli, H. B., Tineo, A., Falcón, C. M., García, J. W., Merino, M. H., Etchichury, M. C., ... Tofalo, O. R. (2009). Arsenic hydrogeochemistry in groundwater from the Burruyacú basin, Tucumán province, Argentina. En J. Bundschuh, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A. B. Mukherjee (eds.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America* (1.ª ed., págs. 47–59). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.
- Nicolli, H., Tujchneider, O., Paris, M. del C., Blanco, M. del C. y Barros, A. (2009). Movilidad del arsénico y oligoelementos asociados en aguas subterráneas del centro-norte de la provincia de Santa Fe, Argentina. En G. Galindo, J. Fernández Turiel y A. Storniolo (eds.), *Presencia de flúor y arsénico en aguas subterráneas* (págs. 81–90). Santa Rosa: VI Congreso Hidrogeológico Argentino.
- NSF International. (n.d.). Search for NSF Certified Drinking Water System Components [Base de datos]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://info.nsf.org/Certified/PwsComponents/index.asp?standard=061>.

- NSF International y ANSI. (2016). NSF/ANSI 61-2016 Drinking Water System Components - Health Effects (26.^a ed.). Michigan: NSF International.
- OIE. Resolución N° 19/2019 (2019). Organización Mundial de la Sanidad Animal: Asamblea Mundial de Delegados de la OIE, 28 de mayo de 2019.
- OMM y UNESCO. (2012). *Glosario hidrológico internacional* (3.^a ed.). Ginebra: Organización Meteorológica Mundial (OMM) y Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO).
- OMS. (n.d.). Agua potable salubre y saneamiento básico en pro de la salud [Información en la página]. Recuperada de http://www.who.int/water_sanitation_health/mdg1/es/ el 16 de septiembre de 2019.
- OMS. (2006). *Guías para la calidad del agua potable (recurso electrónico): incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones.* (3.^a ed.). Ginebra: Organización Mundial de la Salud.
- OMS. (2018a). Arsénico [Nota descriptiva]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.
- OMS. (2018b). *Guías para la calidad del agua de consumo humano: cuarta edición que incorpora la primera adenda* (4.^a ed.). Ginebra: Organización Mundial de la Salud.
- OMS y UNICEF. (2017). *Progresos en Materia de agua potable, saneamiento e higiene: informe de actualización de 2017 y línea de base de los ODS.* Ginebra: Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF).
- Ooi, C. Y., Hamdi, M. y Ramesh, S. (2007). Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International*, 33(7), 1171–1177.
- Osicka, R. M., Agulló, N. S., Herrera Ahuad, C. E. y Giménez, M. C. (2002). Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del Domo Central de la Provincia del Chaco. En *Ciencia y Técnica, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas* (1.^a ed.). Corrientes: Universidad Nacional del Noreste.
- Pan, Y. y Fleet, M. (2002). Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and controlling Factors. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.^a ed., vol. 48, págs. 13–50). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Paolucci, A. M., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2011). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Geneseo Hills Subdivision in Geneseo, IL. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-11/074). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.

- Partícula [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/partícula>.
- Pasero, M., Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J. y White, T. J. (2010). Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22(2), 163–179.
- Pasteris, J. D. (2016). A mineralogical view of apatitic biomaterials. *American Mineralogist*, 101, 2594–2610.
- Pereira, C. J. y Leib, T. M. (2008). Reactors. En D. W. Green y R. H. Perry (eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8.ª ed.). New York: Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Pérez Carrera, A., Cayla, C., Fabre, J. y Fernández Cirelli, A. (2010). Uso de plantas acuáticas para la remoción de arsénico del agua. En M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingalinella (eds.), *Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas* (1.ª ed., págs. 219–228). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Pérez Carrera, A., Salomón, M., Abraham, E. y Fernández Cirelli, A. (2008). Calidad de agua en sistemas de cría de cabras en el Departamento de Lavalle, provincia de Mendoza. *Rev Arg de Prod Anim*, 28(1), 1–112.
- pH. (2014). En *Compendium of Chemical Terminology —the “Gold Book”*— (versión electrónica 2.3.3). Recuperada de <https://goldbook.iupac.org/html/P/P04524.html> el 16 de septiembre de 2019.
- Phantumvanit, P., Songpaisan, Y. y Möller, I. J. (1988). A defluoridator for individual households. *World Health Forum*, 9, 555–558.
- Piccoli, P. M. y Candela, P. A. (2002). Apatite in Igneous system. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry: Phosphates - Geochemical, Geobiological and Material Importance* (1.ª ed., vol. 48, págs. 255–292). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- PNUD. (2006). *Informe sobre Desarrollo Humano 2006. Más allá de la escasez: Poder, pobreza y la crisis mundial del agua* (1.ª ed.). Nueva York: Programa de las Naciones Unidas para el desarrollo (PNUD).
- PNUD. (2016). Relevamiento de indicadores ODS. Valores, fuentes y comentarios [Tablero]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://www.ar.undp.org/content/argentina/es/home/search.html?q=relevamiento+indicadores+ODS>.
- Poder Ejecutivo de la Provincia de Santa Fe. Decreto N° 3156 (2006). Santa Fe: Boletín Oficial.

- Poder Ejecutivo Nacional. Ley N° 18284. Código Alimentario Nacional. Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Actualizado a octubre de 2012 (1969). Argentina: Boletín Oficial N° 21732, 28 de julio de 1969.
- Poder Ejecutivo Nacional. Decreto 831/93, reglamentario de la Ley Nacional de residuos peligrosos N° 24051 (1993). República Argentina: Boletín Oficial N° 27630, 3 de mayo de 1993.
- Poder Ejecutivo Nacional. Decreto DNU 610/2019 (2019). República Argentina: Boletín Oficial N° 34189, 3 de septiembre de 2019.
- Poder Legislativo de la Provincia de Santa Fe. Ley N° 12668 (2006). Santa Fe: Boletín Oficial, 11 de diciembre de 2006.
- Polanyi, M. (1916). Adsorption Von Gasen (Dämpfen) Durch Ein Festes Nichtflüchtigers Adsorbens. *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, 18, 55–80.
- Polit, D. F. y Hungler, B. P. (1991). *Investigación científica en ciencias de la salud*. (C. Casacuberta Zaffaroni y G. Feher, trads.) (3.ª ed.). México: Nueva editorial Interamericana S.A. de C.V. (Versión original publicada en inglés, en 1987).
- Qian, W., Zhao, A. Z. y Xu, R. K. (2013). Sorption of As(V) by Aluminum-Modified Crop Straw-Derived Biochars. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(7).
- Quansah, R., Armah, F. A., Essumang, D. K., Luginaah, I., Clarke, E., Marfoh, K., ... Dzodzomenyo, M. (2015). Association of arsenic with adverse pregnancy outcomes/infant mortality: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 123(5), 412–421.
- Raghav, M., Shan, J., Sáez, A. E. y Ela, W. P. (2013). Scoping candidate minerals for stabilization of arsenic-bearing solid residuals. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 525–532.
- Randtke, S. J. (2011). Precipitation, coprecipitation, and precipitative softening. En J. K. Edzwald (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6.ª ed., págs. 935–1016). Denver: The Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Ravenscroft, P., Brammer, H. y Richards, K. (2009). *Arsenic Pollution: A Global Synthesis* (1.ª ed.). Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Reactor [Def. 3]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/reactor>.
- Reactor de lecho fijo. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/reactor-de-lecho-fijo> el 16 de septiembre de 2019.

- Reactor químico. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/reactor-químico> el 16 de septiembre de 2019.
- Real Academia de Ingeniería. (2014). *Diccionario Español de Ingeniería* (1.0 ed.). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/> el 16 de septiembre de 2019.
- Real Academia Española. (2005). *Diccionario panhispánico de dudas* (1.^a ed.). Recuperada de <http://lema.rae.es/dpd/>.
- Real Academia Española. (2018). *Diccionario de la lengua española* (23.2 ed.). Recuperada de <https://dle.rae.es/>.
- Relación [Def. 9]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/relación>.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H. y Barroug, A. (2007). Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering C*, 27(2), 198–205.
- Reynolds, O. (1883). An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 174(0), 935–982.
- Robustez. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/robustez>.
- Robusto [Def. 1]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/robusto>.
- Roche, E. H. (1968). A fluoride filter for domestic use. *New Zealand Dental Journal*, 64, 18–22.
- Rodríguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., Zhang, Q., Xue, H., Zheng, Q. y Johnson, C. A. (2013). Groundwater Arsenic Contamination Throughout China. *Science*, 341(August), 866–869.
- Rouff, A. A., Ma, N. y Kustka, A. B. (2016). Adsorption of arsenic with struvite and hydroxylapatite in phosphate-bearing solutions. *Chemosphere*, 146, 574–581.
- RRUFF Project e IMA. (n.d.). *IMA Database of Mineral Properties*. Recuperada de <http://rruff.info/ima/> el 16 de septiembre de 2019.
- RSA-CONICET. (n.d.). Arsénico en agua [Informe preliminar]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://rsa.conicet.gob.ar/adhoc/arsenico-en-agua/>.
- Rubel, F. (1984). *Design Manual: Removal of Fluoride from Drinking Water Supplies by Activated Alumina* (EPA-600/2-84-134). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research Laboratory.

- Rubel, F. (2003). *Design Manual: Removal of Arsenic from Drinking Water by Adsorptive Media* (EPA/600/R-03/019). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Samsuri, A. W., Sadegh-Zadeh, F. y Seh-Bardan, B. J. (2013). Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 981–988.
- San Luis Agua. (2012). *Plan Maestro del Agua 2012-2025*. San Luis: Gobierno de la Provincia de San Luis, San Luis Agua, Sociedad del Estado.
- Sánchez San Román, F. J. (n.d.). *Ley de Darcy. Conductividad hidráulica*. Universidad de Salamanca, Departamento de Geología.
- Sandali, G. y Diez, E. (2004). Determinación del contenido de arsénico en agua de consumo humano en la Provincia del Chubut. *Acta Toxicológica Argentina, Supl. 12*, 13–14.
- Sari, N. A., Ishak, C. F. y Bakar, R. A. (2014). Characterization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars and their potential to adsorb arsenic and cadmium. *American Journal of Agricultural and Biological Science*, 9(3), 450–456.
- Sarkar, S., Blaney, L. M., Gupta, A., Ghosh, D. y Sengupta, A. K. (2008). Arsenic removal from groundwater and its safe containment in a rural environment: Validation of a sustainable approach. *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4268–4273.
- Sarkar, S., Greenleaf, J. E., Gupta, A., Ghosh, D., Blaney, L. M., Bandyopadhyay, P., ... SenGupta, A. K. (2010). Evolution of community-based arsenic removal systems in remote villages in West Bengal, India: Assessment of decade-long operation. *Water Research*, 44(19), 5813–5822.
- Sarkar, S., Gupta, A., Biswas, R. K., Deb, A. K., Greenleaf, J. E. y SenGupta, A. K. (2005). Well-head arsenic removal units in remote villages of Indian subcontinent: Field results and performance evaluation. *Water Research*, 39(10), 2196–2206.
- Sarkar, S., Gupta, A., Blaney, L. M., Greenleaf, J. E., Ghosh, D., Biswas, R. K. y SenGupta, A. K. (2008). Community-based wellhead arsenic removal units in remote villages of west bengal, india. En S. Ahuja (ed.), *Arsenic contamination of groundwater: mechanism, analysis, and remediation* (1.ª ed., págs. 305–327). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Schaller, W. T. (1912). Mineralogical notes , Series 2. Mineralogy of the French phosphorites. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 509, 89–100.
- Schecher, W. (2001). *Thermochemical Data Used in MINEQL + version 4 . 5*. Hallowell.
- Scheidegger, A. E. (1961). General theory of dispersion in porous media. *Journal of Geophysical Research*, (66), 3273–3278.

- Schwertmann, U. y Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. Second, Completely Revised and Extended Edition* (2.^a ed.). Weinheim: Wiley-VCH.
- Seaman, J. C., Arey, J. S. y Bertsch, P. M. (2001). Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 460–469.
- Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba. (n.d.). Acueductos [Información en la página]. Recuperada de <https://www.mininterior.gov.ar/planificacion/pdf/planes-loc/Cordoba/Plan-Operativo-Territorial-Morteros.pdf> el 16 de septiembre de 2019.
- Secretaría del Agua de la Provincia de Santiago del Estero. (2012). *Proyecto: “Sistema de Provisión de Agua Potable para las Localidades de El Colorado y Los Juríes”*. Estudio de impacto ambiental y social. Santiago del Estero: Secretaría del Agua de la Provincia de Santiago del Estero.
- SENASA. (2017). Bovinos enviados a faena por categoría [Cuadro estadístico]. Recuperada de http://www.senasa.gov.ar/sites/default/files/ARBOL_SE el 16 de septiembre de 2019.
- Servicio de Agua y Mantenimiento Empresa del Estado Provincial. (n.d.). Acueductos [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <http://www.ecomchaco.com.ar/sameep/imagenes/Udarsa/ACUEDUCTOS.pdf>.
- Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento de la Provincia de Formosa. (n.d.). *Acueducto del Desarrollo Formoseño: Memoria descriptiva*. Formosa: Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento de la Provincia de Formosa.
- Sherman, D. M. y Randall, S. R. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22), 4223–4230.
- Sicupira, D. C., Tolentino Silva, T., Leão, V. A. y Mansur, M. B. (2014). Batch removal of manganese from acid mine drainage using bone char. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 195–204.
- Singer, P. C. y Reckhow, D. A. (2011). Chemical oxidation. En J. K. Edzwald (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6.^a ed., págs. 391–442). Denver: The Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Singh, N., Srivastava, P. K., Tripathi, R. D., Srivastava, S. y Vaish, A. (2015). Microbial in-situ mitigation of arsenic contamination in plants and soils. En J. Bundschuh, H. M. Hollander y L. Q. Ma (eds.), *In-situ remediation of Arsenic-Contaminated sites* (págs. 115–143). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.

- Skinner, H. C. . (2005). Biominerals. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 621–641.
- Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., ... Alonso, M. S. (2005). Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 20(5), 989–1016.
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J. y Tullio, J. O. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259–284.
- Smith, A. H., Lingas, E. O. y Rahman, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: A public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, 78(9), 1093–1103.
- Smith, R. M., Martell, A. E. y Motekaitis, R. J. (1997). NIST critically selected stability constants of metal complexes database: NIST standard reference database 46, version 4.0. Gaithersburg: U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program.
- Sneddon, I. R., Garelick, H. y Valsami-Jones, E. (2005). An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bone-char. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 769–780.
- Sneddon, I. R., Orueetxebarria, M., Hodson, M. E., Schofield, P. F. y Valsami-Jones, E. (2006). Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. *Environmental Pollution*, 144(3), 816–825.
- SODIS. (n.d.). Sodis Method [Información en la página]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de http://www.sodis.ch/methode/index_EN.
- Sommer, M., Ferron, S., Cavill, S. y House, S. (2015). Violence, gender and WASH: spurring action on a complex, under-documented and sensitive topic. *Environment and Urbanization*, 27(1), 105–116.
- Soto, E. L., González, M. J., Thomas, H. J., Schalamuk, I. y Botto, I. L. (2013). Eliminación de Arsénico en aguas subterráneas : diseño tecnológico para su aplicación en zonas rurales. *Augmdomus*, 5, 109–119.
- Spear, F. S. y Pyle, J. M. (2002). Apatite, Monazite, and Xenotime in Metamorphic Rocks. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry: Phosphates - Geochemical, Geobiological and Material Importance* (1.^a ed., págs. 293–

- 335). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Spinelli, M. A., Brudevold, F. y Moreno, E. (1971). Mechanism of fluoride uptake by hydroxyapatite. *Arch. Oral. Biol.*, 16, 187–203.
- SPRyRS y SAGPyA. Resolución Conjunta 9/2000 y 106/2012 (2000). República Argentina: Boletín Oficial N° 29357, 14 de marzo de 2000.
- SPRyRS y SAGPyA. Resolución Conjunta 68/2007 y 196/2007 (2007). República Argentina: Boletín Oficial N° 31165, 30 de mayo de 2007.
- SPRyRS y SAGPyA. Resolución Conjunta 34/2012 y 50/2012 (2012). República Argentina: Boletín Oficial N° 32349, 2 de marzo de 2012.
- SSRH. (2017a). *Plan Nacional de Agua Potable y Saneamiento: Cobertura Universal y Sostenibilidad de los Servicios*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación.
- SSRH. (2017b). *Plan Nacional del Agua*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación.
- Steinmaus, C. M., Ferreccio, C., Romo, J. A., Yuan, Y., Cortes, S., Marshall, G., ... Smith, A. H. (2013). Drinking water Arsenic in Northern Chile: High Cancer Risks 40 Years after Exposure Cessation. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, 22(4), 623–630.
- Stiff, H. A. (1951). The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *Journal of Petroleum Technology*, 3(10).
- Stowe, R. J., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2011). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Covered Wells in Tohono O' odham Nation, AZ. Final Performance Evaluation Report (EPA/600/R-11/027)*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Suparo, L. (2016). *Subproductos*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ministerio de Agroindustria, Dirección Nacional de Estudios y Análisis Económico del Sector Pecuario.
- Tadic, D. y Epple, M. (2004). A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. *Biomaterials*, 25(6), 987–994.
- Tamiz [Def. 1]. (2014). En *Diccionario Español de Ingeniería* (versión electrónica 1.0). Recuperada de <http://diccionario.raing.es/es/lema/tamiz> el 16 de septiembre de 2019.
- Tamización [Def. 2]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/tamización>.

- Tarquini, G. (2010). Tecnologías de membranas aplicadas al tratamiento de aguas con elevado contenido de arsénico. En M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingalinella (eds.), *Tecnologías económicas para el abatimiento de As en aguas* (1.^a ed., págs. 59–72). Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Tello, E. (1951). *Hidroarsencismo Crónico Regional Endémico (HACRE) : sus manifestaciones clínicas* (1.^a ed.). Córdoba: Imprenta de la Universidad Nacional de Córdoba.
- The World Bank. (2005). *Towards a More Effective Operational Response: Arsenic Contamination in South and East Asian Countries* (Volume II, Technical Report, N° 31303). Washington, D.C.: The World Bank, Water and Sanitation Program.
- Thiele, E. W. (1939). Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Industrial and Engineering Chemistry*, 31(7), 916–920.
- Thomas, W. J. y Crittenden, B. (1998). *Adsorption Technology and Design* (1.^a ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Tienda [Def. 4]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/tienda>.
- Tineo, A., Falcón, C. M., García, J. W., Urso, C. H. D., Galindo, G. y Rodríguez, G. V. (1998). Hidrogeología de Tucumán. En *Geología de Tucumán* (2.^a ed., págs. 259–274). San Miguel de Tucumán: Colegio de geólogos de Tucumán.
- Tobiason, J. E., Cleasby, J. L., Logsdon, G. S. y O'Melia, C. R. (2011). Granular media filtration. En J. K. Edzwald (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water* (66.^a ed., págs. 623–729). Denver: The Mc Graw-Hill Companies, Inc.
- Tocar [Def. 8]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/tocar>.
- Triszcz, J. M., Porta, A. y García Einschlag, F. S. (2009). Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 431–439.
- Trueman, C. N. y Tuross, N. (2002). Trace Elements in Recent and Fossil Bone Apatite. En M. Kohn, J. F. Rakovan y J. M. Hughes (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance* (1.^a ed., págs. 489–521). Chantilly, Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America.
- Turbidity. (2014). En *Compendium of Chemical Terminology —the “Gold Book”—* (versión electrónica 2.3.3). Recuperada de <https://goldbook.iupac.org/html/T/T06533.html> el 16 de septiembre de 2019.

- UNICEF. (2008). *UNICEF Handbook on Water Quality*. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF).
- UNICEF. (2017). *Thirsting for a Future: Water and children in a changing climate*. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF).
- UNICEF y OMS. (2015). *Progresos en materia de saneamiento y agua potable: informe de actualización 2015 y evaluación del ODM*. Ginebra: Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) y la Organización Mundial de la Salud (OMS).
- Universidad de Jaén. (n.d.). Diseño de Investigación Acción Participativa [Información en la página]. Recuperada de http://www.ujaen.es/investiga/tics_tfg/dise_investigacion.html el 16 de septiembre de 2019.
- Universidad Nacional de Rosario. (2008). Patente AR0513081: Procedimiento para la eliminación de arsénico y flúor en aguas subterráneas destinadas a consumo humano. Argentina: Instituto Nacional de la Propiedad Industrial (INPI).
- Universidad Nacional de Rosario. (2009). Patente ARO44293B1: Procedimiento para la remoción de Hierro (Fe) y Manganeseo (Mn) en aguas subterráneas destinadas a Consumo humano. Argentina: Instituto Nacional de la Propiedad Industrial (INPI).
- Universidad Nacional del Sur. (2017). *Estudio de Impacto ambiental. Proyecto Acueducto Pedro Luro -Bahía Blanca*. Bahía Blanca: Universidad Nacional del Sur.
- USDA. (2019). Quick spreadsheet of the most common indexes and discount rates [Hoja de cálculo]. Recuperada el 16 de septiembre de 2019 de <https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/main/national/technical/econ/prices/>
- USEPA. (2000). *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water* (EPA 815-R-00-028). Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water.
- USEPA. (2003). *Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems* (EPA 816-R-03-014). Washington, D.C.: U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water.
- USGS. (2013). MODFLOW-2005. Reston: United States Geological Survey (USGS).
- USNRC. (2001). *Arsenic in Drinking Water: 2001 Update*. (United States National Research Council, ed.). Washington, D.C.: National Academies Press.
- Vagliore, J., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2008). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Valley Vista, AZ. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-07/133). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.

- van Genuchten, M. T., Simunek, J., Leij, F. J., Toride, N. y Sejna, M. (2012). STANMOD: Model use, calibration, and Validation. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 55(4), 1353–1366.
- Venegas, S. C. (2008). *Comportamiento fisicoquímico de la hidroxiapatita en contacto con medios que simulan el fluido de la cavidad bucal* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Tucumán, Facultad de bioquímica, química y farmacia, San Miguel de Tucumán, República Argentina.
- Verdú, M. G., Gómez del Río, J. A., Sánchez Proaño, P. V., Kurtz, R., Aramayo, P., Grisolia, G. y Cicerone, D. S. (2012). Environmental Baseline and Sorption Studies for the Design of a Permeable Reactive Barrier. En L. Bastiaens (ed.), *Remediation Technologies and their Integration in Water Management: Proceedings of the 1st European Symposium, September, 25-26, 2012, Barcelona, Spain* (págs. 171–176). Mol: Flemish Institute for Technological Research (VITO).
- Volker, J. F., Hodge, H. C., Wilson, H. J. y Van Voorhis, S. N. (1940). The adorption of fluorides by enamel, dentin, bone, and hydroxyapatite as shown by the radioactive isotope. *J. Biol. Chem.*, 134, 543–548.
- Volumen [Def. 2]. (2018). En *Diccionario de la lengua española* (versión electrónica 23.2). Recuperada de <http://dle.rae.es/volumen>.
- Walton, N. R. G. (1989). Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids-What is Their Precise Relationship? *Desalination*, 72, 275–292.
- Wang, A., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2010). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Lead, South Dakota. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-10/179). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Wang, L., Chen, A. y Fields, K. (2000). *Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants* (EPA/600/R-00/088). Cincinnati.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- Wang, L., Chen, A. S. C., Lal, V. y Cumming, L. J. (2011). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Hot Springs Mobile Home Park in Willard , Utah. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-11/070). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Wang, L., Chen, A. S. C. y Wang, A. (2010). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Oak Manor Municipal Utility*

- District at Alvin, TX. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-10/045). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Wang, S., Gao, B. y Li, Y. (2016). Enhanced arsenic removal by biochar modified with nickel (Ni) and manganese (Mn) oxyhydroxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 361–365.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A. E. y He, F. (2017). Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 172–181.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G. y Migliaccio, K. W. (2015). Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*, 175, 391–395.
- Wang, X. y Ma, L. Q. (2015). Recent advances in phytoremediation of arsenic-contaminated soils. En J. Bundschuh, H. M. Hollander y L. Q. Ma (eds.), *In-situ remediation of Arsenic-Contaminated sites* (1.^a ed., págs. 69–86). EH Leiden: CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group.
- Werner, A. (1788). Geschichte, Charakteristik, und kurze chemische Untersuchung des Apatits. *Bergmännisches Journal*, 1, 76–96.
- Westerhoff, P. K., Benn, T. M., Chen, A. S. C., Wang, L. y Cumming, L. J. (2008). *Assessing Arsenic Removal by Metal (Hydr)Oxide Adsorptive Media Using Rapid Small Scale Column Tests* (EPA/600/R-08/051). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- WHO. (1997). Examples of sanitary inspection forms. En *Guidelines for Drinking-water Quality* (3.^a ed., págs. 150–177). Geneva: World Health Organization.
- WHO. (2005). *Preventing Travellers' Diarrhoea: How to Make Drinking Water Safe* (WHO/SDE/WSH/05.07). Geneva: World Health Organization.
- WHO. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality* (4.^a ed.). Geneva: World Health Organization.
- WHO. (2012). *Water Safety Planning for Small Community Water Supplies - Step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities*. Ginebra: World Health Organization.
- WHO. (2016). *International statistical classification of diseases and related health problems* (10.^a ed.). Recuperada de <http://apps.who.int/classifications/icd10/browse/2016/en> el 16 de septiembre de 2019.

- WHO. (2017). *Guidelines for Drinking-water Quality: fourth edition incorporating the first addendum*. Geneva: World Health Organization.
- Wieland, E., Wehrli, B. y Stumm, W. (1988). The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8), 1969–1981.
- Wilbur, J., Lamb, J., Willenborg, H. y Sridharan, A. (2015). *Water for women: Every woman counts. Every second counts*. París: UNESCO, World Water Assessment Programme (WWAP).
- Williams, T. S., Chen, A. S. C. y Wang, L. (2010). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Webb Consolidated Independent School District in Bruni, TX. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-10/040). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- Williams, T. S., Chen, A. S. C., Wang, L. y Paolucci, A. M. (2009). *Arsenic Removal from Drinking Water by Adsorptive Media U. S. EPA Demonstration Project at Wellman, TX. Final Performance Evaluation Report* (EPA/600/R-09/145). Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.
- WWAP. (2015). *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO).
- Yadav, L. S., Mishra, B. K., Kumar, A. y Paul, K. K. (2014). Arsenic removal using bagasse fly ash-iron coated and sponge iron char. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1467–1473.
- Yami, T. L., Du, J., Brunson, L. R., Chamberlain, J. F., Sabatini, D. A. y Butler, E. C. (2015). Life cycle assessment of adsorbents for fluoride removal from drinking water in East Africa. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(9), 1277–1286.
- Zhang, F., Wang, X., Xionghui, J. y Ma, L. (2016). Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar. *Environmental Pollution*, 216, 575–583.
- Zhang, M. y Gao, B. (2013). Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286–292.
- Zhu, J., Baig, S. A., Sheng, T., Lou, Z., Wang, Z. y Xu, X. (2015). Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 220–228.

Zinder, B., Furrer, G. y Stumm, W. (1986). The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9), 1861–1869.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 1-1. Diagrama de especiación para sistemas acuosos cerrados a la atmósfera formados por As(III) o As(V) | 19 |
| Figura 1-2. Regiones de la tierra donde constituyen un problema relevante las aguas enriquecidas o contaminadas con As | 22 |
| Figura 1-3. Distribución de acuíferos y cuerpos de agua superficiales con altas concentraciones de As disuelto en las regiones hidrogeológicas de la República Argentina..... | 24 |
| Figura 1-4. Diagrama descriptivo de los árboles de decisión..... | 52 |
| Figura 1-5. Reactor Kinetico® | 61 |
| Figura 1-6. Reactor AdEdge® | 62 |
| Figura 1-7. Reactor SONO. | 63 |
| Figura 1-8. Costo de capital total y costo de funcionamiento y mantenimiento de la tecnología de adsorción sobre alúmina activa a escala PoU..... | 69 |
| Figura 1-9. Proceso de diseño y desarrollo del reactor químico de HAb para la remoción de As del agua de consumo humano de las poblaciones rurales dispersas | 75 |
| Figura 1-10. Esquema de las relaciones causales que formulan las hipótesis de investigación H1 H2 y H3..... | 81 |
| Figura 2-1. Estructura cristalina de la apatita | 91 |
| Figura 2-2. Esquema de las reacciones que involucran a la capa superficial hidratada | 96 |
| Figura 2-3. Horno de barro a leña..... | 107 |
| Figura 2-4. Temperatura en función del tiempo transcurrido desde el inicio de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos | 117 |

| | |
|--|-----|
| Figura 2-5. Temperatura en función del tiempo transcurrido desde el inicio de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos, medida en el punto de operación. | 119 |
| Figura 2-6. Color del carbón de hueso obtenido por destilación seca en un horno de barro | 120 |
| Figura 2-7. Micrografías SEM del carbón de hueso..... | 124 |
| Figura 2-8. Espectros de dispersión de rayos X del carbón de hueso | 124 |
| Figura 2-9. Espectro FTIR del carbón de hueso..... | 125 |
| Figura 2-10. Diagrama de difracción de rayos X del carbón de hueso | 126 |
| Figura 2-11. Termograma y termograma diferencial del carbón de hueso..... | 127 |
| Figura 2-12. Proceso de producción de HAb granular en un horno de barro a leña | 128 |
| Figura 3-1. Bosquejo de la relación entre el perfil de concentración, la transferencia de masa y la curva de ruptura en un reactor de lecho fijo catalítico | 144 |
| Figura 3-2. Croquis de despiece del reactor R5 (modelo II)..... | 156 |
| Figura 3-3. Instalación y puesta en marcha del reactor. | 159 |
| Figura 3-4. Reactor experimental de lecho fijo catalítico de HAb..... | 166 |
| Figura 3-5. Evolución de la longitud del lecho de HAb, la caída de presión y la presión en la cabeza de la columna en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores..... | 170 |
| Figura 3-6. Velocidad superficial en función del gradiente hidráulico | 171 |
| Figura 3-7. Concentración másica de Br ⁻ en función del tiempo transcurrido desde la inyección del trazador..... | 173 |
| Figura 3-8. Solución normalizada de la ecuación de transporte 1D adimensional en función del tiempo relativo al tiempo de residencia medio del agua..... | 175 |
| Figura 4-1. Las siete etapas de una reacción catalítica heterogénea o las cuatro etapas de una quimiadsorción..... | 192 |
| Figura 4-2. Factor de retardo | 197 |
| Figura 4-3. Curva de ruptura de un adsorbato A medida a la salida de un reactor de lecho fijo catalítico y capacidad de adsorción de A del adsorbente B en función de la distancia a lo largo de un lecho de longitud z | 207 |
| Figura 4-4. Curva de ruptura de un reactor de lecho fijo catalítico | 209 |
| Figura 4-5. Diagrama de Stiff de las aguas subterráneas de sendos pozos someros en los sitios Médanos y Los Pereyra | 212 |
| Figura 4-6. Curva de ruptura de un reactor de lecho fijo catalítico. | 217 |
| Figura 4-7. Doble logaritmo natural de la inversa de la concentración másica relativa de As y de F en función del tiempo de funcionamiento..... | 223 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4-8. Concentración másica relativa de As en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento a la salida de los reactores R1 y R2 | 225 |
| Figura 4-9. Concentración másica de As en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento a la salida de los reactores R3, R4 y R5..... | 229 |
| Figura 4-10. Concentración másica de As en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento a la entrada y a la salida del reactor R6..... | 230 |
| Figura 4-11. Concentración másica relativa de Br ⁻ y de As en función del tiempo de funcionamiento a la salida de los reactores R3 y R5 | 233 |
| Figura 4-12. Concentración másica de F en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento a la salida de los reactores R3, R4 y R5..... | 235 |
| Figura 4-13. Concentración másica de As en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento para distintos EBCT y rendimiento específico de la HAb en el objetivo del tratamiento | 243 |
| Figura 4-14. Funcionamiento secuencial adelanto-retraso (<i>Lead/Lag</i>) de dos columnas conectadas en serie..... | 245 |
| Figura 5-1. Ciclo de mejora continua del Plan de Seguridad del Agua..... | 253 |
| Figura 5-2. Mapa del sitio Médanos | 256 |
| Figura 5-3. Mapa del sitio Los Pereyra..... | 256 |
| Figura 5-4. Ambiente físico del sitio Médanos. | 269 |
| Figura 5-5. Ambiente físico del sitio Los Pereyra. | 271 |
| Figura 5-6. Croquis del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio Médanos. | 276 |
| Figura 5-7. Obra de captación en el sitio Médanos | 277 |
| Figura 5-8. Croquis del sistema doméstico de abastecimiento de agua de consumo humano del sitio Los Pereyra. | 280 |
| Figura 5-9. Obra de captación en el sitio Los Pereyra..... | 281 |
| Figura 5-10. Croquis de un pozo perforado equipado con una bomba manual y de un pozo excavado | 284 |
| Figura 5-11. Turbidez en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores R3 y R4 | 295 |
| Figura 5-12. Concentración másica de los sólidos disueltos totales en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores R3 y R4 | 296 |
| Figura 5-13. pH en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores R3 y R4..... | 298 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5-14. Concentración másica de la dureza total en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores R3 y R4..... | 300 |
| Figura 5-15. Concentración másica de Ca en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores R3 y R4..... | 301 |
| Figura 5-16. Concentración másica de P en función del volumen de agua tratada y del tiempo de funcionamiento de los reactores R3 y R4 | 303 |
| Figura A-1. Densidad de la adsorción de protones sobre el HFO en función de la concentración de protones | 313 |
| Figura A-2. Curvas de titulación ácido-base del HFO | 316 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1-1. Países donde el As en el agua de consumo humano es una amenaza para la Salud Pública..... | 22 |
| Tabla 1-2. Zonas principales de la República Argentina con aguas enriquecidas con As..... | 25 |
| Tabla 1-3. Uso de fuentes de agua potable en la República Argentina y sus países limítrofes ... | 29 |
| Tabla 1-4. Acueductos con tomas en ríos que reemplazan las fuentes primarias de agua de consumo humano de numerosas localidades de la llanura chaco pampeana árida y de la cuenca de Bahía Blanca | 33 |
| Tabla 1-5. Riesgo para la salud pública en función del nivel de servicio..... | 65 |
| Tabla 1-6. Requisitos del agua tratada y del reactor químico de hidroxiapatita biológica..... | 76 |
| Tabla 2-1. Algunas propiedades físicas de la hidroxiapatita | 90 |
| Tabla 2-2. Propiedades físicas del material radiante, la pared de ladrillos del horno de barro, y estimadores del parámetro k_1 encontrados luego de la destilación seca de los lotes de fémures vacunos I, II y III | 118 |
| Tabla 2-3. Rendimiento del proceso de producción de HABmm | 121 |
| Tabla 2-4. Composición química elemental del carbón de hueso | 123 |
| Tabla 3-1. Lista de materiales del reactor R5 (modelo II)..... | 157 |
| Tabla 3-2. Variables de funcionamiento y de diseño de los reactores..... | 167 |
| Tabla 3-3. Estimadores de los parámetros y de las propiedades del sistema encontrados luego de los experimentos en los reactores R3 y R5 | 172 |
| Tabla 4-1. Máxima capacidad de adsorción de As en el equilibrio de biocarbones, carbones y cenizas..... | 190 |
| Tabla 4-2. Análisis físico químico del agua arsenical sintética y de las aguas subterráneas extraídas de sendos pozos someros en los sitios Médanos y Los Pereyra..... | 211 |
| Tabla 4-3. Concentraciones máxicas de As y F en el agua tratada de los reactores R1, R2, R3, R4, R5 y R6..... | 221 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 4-4. Estimadores de los parámetros y de los coeficientes de velocidad encontrados luego de los experimentos en los reactores R1, R2, R3, R4 y R5 | 224 |
| Tabla 4-5. Cálculo de la capacidad de adsorción de As de la HAb..... | 227 |
| Tabla 4-6. Elementos de entrada y rendimiento específico de la HAb para diseñar el reactor a escala real | 238 |
| Tabla 4-7. Aumento del EBCT del R5 y rendimiento específico de la HAb en función de la autonomía..... | 242 |
| Tabla 5-1. Registro de inspección sanitaria para dos obras de captación: el pozo perforado del sitio Médanos y el pozo excavado sin protección del sitio Los Pereyra | 283 |
| Tabla 5-2. Matriz de riesgos de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra..... | 286 |
| Tabla 5-3. Plan de mejora de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra | 289 |
| Tabla 5-4. Programa de monitoreo operativo de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano de los sitios Médanos y Los Pereyra..... | 291 |
| Tabla 5-5. Resultados de las características técnicas accesorias vinculadas con los requisitos legales..... | 292 |
| Tabla 5-6. Matriz de riesgos del reactor..... | 305 |
| Tabla 5-7. Planilla de costos del reactor de HAb. | 307 |
| Tabla E-1. Indicios de problemas, de salud de la población y estéticos del agua, causados por sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano contaminados..... | 336 |
| Tabla E-2. Peligros y eventos peligrosos en la cuenca, en la obra de captación y en las instalaciones del usuario..... | 337 |
| Tabla E-3. Definiciones de probabilidad y consecuencia para elaborar la matriz de riesgos.... | 338 |
| Tabla E-4. Matriz generadora de las categorías de riesgo. | 338 |
| Tabla E-5. Definiciones de las categorías de riesgo. | 338 |
| Tabla E-6. Medidas de control de los riesgos para el agua de consumo humano aplicadas en la cuenca, en la obra de captación y en las instalaciones del usuario. | 339 |

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 11 |
| ABSTRACT | 13 |
| 1. INTRODUCCIÓN GENERAL | 15 |
| 1.1. El problema de investigación..... | 15 |
| 1.1.1. El arsénico y la salud | 15 |
| 1.1.2. Origen, transporte y movilidad del arsénico | 18 |
| 1.1.3. Delimitación geográfica..... | 21 |
| 1.1.4. Accesibilidad al agua potable | 26 |
| 1.1.5. Opciones al tratamiento de la fuente principal de agua | 31 |
| 1.2. Tecnologías convencionales | 35 |
| 1.2.1. Precipitación seguida de filtración..... | 36 |
| 1.2.1.1. Coagulación seguida de filtración alimentada por gravedad | 36 |
| 1.2.1.2. Coagulación mejorada | 38 |
| 1.2.1.3. Coagulación asistida por microfiltración | 38 |
| 1.2.1.4. Control de hierro y manganeso | 39 |
| 1.2.1.5. Ablandamiento con cal | 41 |
| 1.2.2. Sorción | 42 |
| 1.2.2.1. Intercambio iónico | 44 |
| 1.2.2.2. Adsorción sobre alúmina activa..... | 46 |
| 1.2.3. Procesos de membrana..... | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 1.2.3.1. Filtración... | 48 |
| 1.2.3.2. Desalinización..... | 49 |
| 1.2.4. Los árboles de decisión..... | 50 |
| 1.3. Tecnologías emergentes..... | 53 |
| 1.3.1. De aplicación en el sitio..... | 54 |
| 1.3.1.1. Barreras reactivas permeables..... | 54 |
| 1.3.1.2. Electrocinética..... | 54 |
| 1.3.1.3. Tratamiento químico del acuífero..... | 55 |
| 1.3.1.4. Biorremediación..... | 56 |
| 1.3.2. De aplicación fuera del sitio..... | 56 |
| 1.3.2.1. Fotoquímicas y solares..... | 56 |
| 1.3.2.2. Adsorción..... | 57 |
| 1.4. Rendimiento de los sistemas de abastecimiento de agua potable..... | 63 |
| 1.4.1. Características técnicas..... | 64 |
| 1.4.1.1. Cantidad de agua..... | 64 |
| 1.4.1.2. Calidad del agua..... | 65 |
| 1.4.1.3. Robustez y fiabilidad..... | 65 |
| 1.4.1.4. Funcionamiento seguro..... | 66 |
| 1.4.1.5. Solidez ambiental..... | 66 |
| 1.4.2. Características socioeconómicas..... | 67 |
| 1.4.2.1. Económicas..... | 67 |
| 1.4.2.2. Localización de la comunidad..... | 70 |
| 1.4.2.3. Institucionales..... | 70 |
| 1.4.2.4. Consideraciones de género..... | 71 |
| 1.4.2.5. Comunicación..... | 72 |
| 1.4.2.6. Conveniencia y Aceptación social..... | 72 |
| 1.5. Estructura del trabajo de tesis..... | 73 |
| 1.5.1. Proceso de diseño y desarrollo de un servicio..... | 73 |
| 1.5.2. Objetivo general y objetivos específicos..... | 78 |
| 1.5.3. Hipótesis de investigación..... | 78 |
| 1.5.4. Definiciones reales y operacionales de las variables de las hipótesis..... | 82 |
| 2. LA HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA..... | 89 |
| 2.1. Introducción..... | 89 |
| 2.1.1. Objetivo específico OE1 e hipótesis de investigación H1..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| 2.1.2. La hidroxiapatita | 89 |
| 2.1.2.1. Consideraciones generales | 89 |
| 2.1.2.2. Propiedades químicas..... | 92 |
| 2.1.3. La hidroxiapatita biológica | 95 |
| 2.1.3.1. Diferencias con la hidroxiapatita sintética | 95 |
| 2.1.3.2. El hueso..... | 97 |
| 2.1.4. Usos de la hidroxiapatita..... | 98 |
| 2.1.4.1. Geológicos, arqueológicos y paleoambientales | 98 |
| 2.1.4.2. Biomédicos | 98 |
| 2.1.4.3. Industriales..... | 99 |
| 2.1.4.4. Medioambientales | 100 |
| 2.1.4.5. Remoción de arsénico | 101 |
| 2.1.5. Métodos de obtención de hidroxiapatita | 102 |
| 2.1.5.1. Síntesis..... | 102 |
| 2.1.5.2. Extracción..... | 103 |
| 2.2. Materiales y métodos | 105 |
| 2.2.1. Extracción de la hidroxiapatita biológica | 105 |
| 2.2.1.1. Apresto de las materias primas | 105 |
| 2.2.1.2. Destilación seca de los fémures vacunos | 106 |
| 2.2.1.3. Temperatura del horno de barro en función del tiempo..... | 108 |
| 2.2.1.4. Color del carbón de hueso..... | 110 |
| 2.2.1.5. Reducción del tamaño de las partículas | 111 |
| 2.2.2. Análisis fisicoquímicos realizados al carbón de hueso | 112 |
| 2.2.2.1. Análisis elemental cuantitativo | 112 |
| 2.2.2.2. Microscopía de barrido de electrones y microanálisis..... | 113 |
| 2.2.2.3. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo | 114 |
| 2.2.2.4. Difracción de rayos X | 115 |
| 2.2.2.5. Termogravimetría y análisis térmico diferencial | 115 |
| 2.3. Resultados y discusión | 116 |
| 2.3.1. Producción de hidroxiapatita biológica | 116 |
| 2.3.1.1. Perfil térmico del horno de barro | 116 |
| 2.3.1.2. Control de calidad visual | 120 |
| 2.3.1.3. Rendimiento | 120 |
| 2.3.2. Caracterización fisicoquímica del carbón de hueso..... | 122 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.2.1. Composición química..... | 122 |
| 2.3.2.2. Topografía y composición química superficial..... | 123 |
| 2.3.2.3. Identificación de los grupos funcionales..... | 125 |
| 2.3.2.4. Identificación de las fases cristalinas | 126 |
| 2.3.2.5. Productos de descomposición y comportamiento térmico..... | 127 |
| 2.3.3. Proceso de producción de hidroxiapatita biológica | 128 |
| 2.4. Conclusiones | 129 |
| 3. EL REACTOR QUÍMICO..... | 131 |
| 3.1. Introducción | 131 |
| 3.1.1. Objetivo específico OE2 e hipótesis de investigación H2 | 131 |
| 3.1.2. Clasificación de los reactores químicos | 132 |
| 3.1.3. Modelización de los reactores | 132 |
| 3.1.3.1. Enfoques cualitativo y cuantitativo..... | 133 |
| 3.1.3.2. Balance de masa..... | 134 |
| 3.1.3.3. Balance de energía | 138 |
| 3.1.3.4. Balance de cantidad de movimiento | 139 |
| 3.1.4. Reactores tubulares ideales | 139 |
| 3.1.4.1. Reactor de flujo pistón | 139 |
| 3.1.4.2. Reactor de lecho fijo catalítico..... | 143 |
| 3.2. Materiales y métodos | 148 |
| 3.2.1. Variables de diseño | 149 |
| 3.2.1.1. Velocidad superficial | 149 |
| 3.2.1.2. Tiempo de residencia | 149 |
| 3.2.1.3. Caída de presión..... | 151 |
| 3.2.1.4. Diámetro equivalente de la partícula..... | 152 |
| 3.2.1.5. Dimensiones de la columna | 154 |
| 3.2.2. Variables de funcionamiento..... | 154 |
| 3.2.2.1. Tiempo de funcionamiento | 154 |
| 3.2.2.2. Tiempo de encendido | 155 |
| 3.2.2.3. Volumen de agua tratada..... | 155 |
| 3.2.2.4. Velocidad volumétrica de flujo | 155 |
| 3.2.3. Construcción del reactor | 156 |
| 3.2.3.1. Apresto de los materiales | 156 |
| 3.2.3.2. Instalación y puesta en marcha | 158 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.4. Experimentos convencionales..... | 160 |
| 3.2.4.1. Presión, caída de presión y longitud del lecho en función del tiempo..... | 160 |
| 3.2.4.2. Velocidad superficial en función del gradiente hidráulico | 160 |
| 3.2.5. Experimentos con trazador artificial..... | 160 |
| 3.2.5.1. Fundamentación..... | 160 |
| 3.2.5.2. Inyección del trazador y muestreo de agua..... | 163 |
| 3.2.5.3. Potenciometría con electrodo selectivo de bromuro | 164 |
| 3.3. Resultados y discusión..... | 165 |
| 3.3.1. Realización del reactor..... | 165 |
| 3.3.1.1. Descripción del reactor | 165 |
| 3.3.1.2. Funcionamiento en servicio | 166 |
| 3.3.2. Diagnóstico hidrodinámico del reactor..... | 169 |
| 3.3.2.1. Fugas y obstrucciones en el lecho..... | 169 |
| 3.3.2.2. Flujo laminar | 171 |
| 3.3.3. Magnitudes hidrodinámicas | 172 |
| 3.3.3.1. Parámetros de transporte..... | 173 |
| 3.3.3.2. Propiedades del sistema | 175 |
| 3.4. Conclusiones..... | 176 |
| 4. INTERACCIÓN ENTRE EL ARSÉNICO Y LA HIDROXIAPATITA BIOLÓGICA | 177 |
| 4.1. Introducción | 177 |
| 4.1.1. Objetivo específico OE3 e hipótesis de investigación H3 | 177 |
| 4.1.2. Reacciones químicas de adsorción..... | 178 |
| 4.1.2.1. Reacción química entre la hidroxiapatita y el arsénico..... | 178 |
| 4.1.2.2. Reacción química entre la hidroxiapatita y el flúor | 180 |
| 4.1.3. Termodinámica de la adsorción desde una disolución | 182 |
| 4.1.3.1. Ecuación de adsorción de Gibbs | 183 |
| 4.1.3.2. Adsorción sobre superficies sólidas..... | 185 |
| 4.1.3.3. Isoterma de Langmuir | 187 |
| 4.1.3.4. Equilibrio de la adsorción del arsénico sobre la hidroxiapatita biológica | 189 |
| 4.1.4. Cinética de la adsorción desde una disolución | 191 |
| 4.1.4.1. Enfoque cualitativo | 192 |
| 4.1.4.2. Ley de velocidad | 194 |
| 4.1.4.3. Factor de retardo | 196 |
| 4.1.4.4. Desactivación de un catalizador..... | 198 |

| | |
|--|------------|
| 4.2. Materiales y métodos | 203 |
| 4.2.1. Experimentos de adsorción dinámicos..... | 204 |
| 4.2.1.1. Fundamentación | 204 |
| 4.2.1.2. Composición química y muestreo de las aguas enriquecidas con arsénico o flúor | 210 |
| 4.2.1.3. Espectrometrías con fuente de plasma de acoplamiento inductivo..... | 213 |
| 4.2.1.4. Potenciometría con electrodo selectivo de fluoruro..... | 214 |
| 4.2.2. Modificación de la escala del reactor experimental..... | 214 |
| 4.2.2.1. Fundamentación | 214 |
| 4.2.2.2. Parámetros de diseño de la columna | 218 |
| 4.3. Resultados y discusión | 221 |
| 4.3.1. Análisis cinético | 221 |
| 4.3.1.1. Velocidades de la quimiadsorción y la desactivación de la hidroxiapatita biológica | 221 |
| 4.3.1.2. Capacidad de adsorción de arsénico de la hidroxiapatita biológica..... | 224 |
| 4.3.2. Evaluación de la característica técnica principal | 228 |
| 4.3.2.1. Concentración másica de arsénico | 228 |
| 4.3.2.2. Concentración másica de flúor..... | 234 |
| 4.3.3. Cálculos de diseño..... | 238 |
| 4.3.3.1. Rendimiento específico de la hidroxiapatita biológica | 238 |
| 4.3.3.2. Diámetro de la columna y longitud del lecho de hidroxiapatita biológica | 239 |
| 4.3.3.3. Oportunidades de mejora | 240 |
| 4.4. Conclusiones | 248 |
| 5. VALIDACIÓN DEL PROCESO DE DISEÑO Y DESARROLLO DEL REACTOR QUÍMICO..... | 249 |
| 5.1. Introducción | 249 |
| 5.1.1. Objetivo específico OE4 e hipótesis de investigación H4 | 249 |
| 5.1.2. Diseño de investigación-acción participativo | 250 |
| 5.1.3. Plan de seguridad del agua | 252 |
| 5.1.4. Las comunidades de Médanos y Los Pereyra | 255 |
| 5.2. Materiales y métodos | 258 |
| 5.2.1. Medición de la comunicación | 258 |
| 5.2.1.1. Observación participante..... | 258 |
| 5.2.1.2. Entrevista cualitativa..... | 259 |
| 5.2.1.3. Muestreo de participantes voluntarios | 259 |
| 5.2.1.4. Grupos de enfoque | 260 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.1.5. Matriz de riesgos | 260 |
| 5.2.1.6. Enfoque de las barreras múltiples | 261 |
| 5.2.1.7. Planes de mejora y de control | 262 |
| 5.2.2. Medición de las características técnicas accesorias | 262 |
| 5.2.2.1. Características microbiológicas | 263 |
| 5.2.2.2. Turbidez y conductividad | 264 |
| 5.2.2.3. Potenciometría con electrodo de pH | 265 |
| 5.2.2.4. Titulación complejométrica | 265 |
| 5.2.2.5. Espectrometría de emisión atómica | 266 |
| 5.2.2.6. Matriz de riesgos del reactor | 266 |
| 5.2.2.7. Análisis del ciclo de vida del reactor | 267 |
| 5.2.3. Medición de las demás características socioeconómicas | 267 |
| 5.2.3.1. Costo de la tecnología y asequibilidad del agua | 267 |
| 5.2.3.2. Tiempo de trabajo del habitante rural | 268 |
| 5.3. Resultados y discusión | 268 |
| 5.3.1. Evaluación de la comunicación | 268 |
| 5.3.1.1. Inmersión inicial | 268 |
| 5.3.1.2. Involucramiento de la comunidad | 274 |
| 5.3.1.3. Descripción del sistema de abastecimiento de agua de consumo humano | 274 |
| 5.3.1.4. Identificación de factores de peligro y eventos peligrosos | 282 |
| 5.3.1.5. Evaluación y gestión del riesgo | 285 |
| 5.3.1.6. Sostenibilidad de los planes de seguridad del agua | 288 |
| 5.3.2. Evaluación de las características técnicas accesorias | 292 |
| 5.3.2.1. Coliformes, escherichia coli, Pseudomona Aeruginosa y aerobias mesófilas | 293 |
| 5.3.2.2. Cantidad de sólidos suspendidos o disueltos | 294 |
| 5.3.2.3. pH | 297 |
| 5.3.2.4. Concentración másica de la dureza total | 299 |
| 5.3.2.5. Concentraciones másicas de calcio y de fósforo | 300 |
| 5.3.2.6. Robustez y fiabilidad | 304 |
| 5.3.2.7. Solidez ambiental | 305 |
| 5.3.3. Evaluación de las demás características socioeconómicas | 306 |
| 5.3.3.1. Económicas | 306 |
| 5.3.3.2. Conveniencia y aceptación social | 308 |
| 5.4. Conclusiones | 308 |

| | |
|---|------------|
| APÉNDICE A. Adsorción de iones sobre sedimentos suspendidos en aguas naturales... | 311 |
| APÉNDICE B. Localidades argentinas beneficiadas con grandes acueductos..... | 319 |
| APÉNDICE C. Ecuación de adsorción de Gibbs..... | 325 |
| APÉNDICE D. Isoterma de Langmuir..... | 329 |
| APÉNDICE E. Herramientas para la evaluación y la gestión del riesgo de un sistema de abastecimiento de agua de consumo humano..... | 333 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 341 |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | 383 |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | 387 |
| ÍNDICE GENERAL | 389 |