

## DESARROLLO DE ARCILLAS ANIONICAS PARA MITIGACION DE NITRATOS EN AGUAS SUBTERRANEAS

### **Objetivos:**

#### **Objetivo general:**

Desarrollar tecnologías conducentes a garantizar agua de consumo baja en nitratos y nitritos.

#### **Objetivos específicos:**

- 1.- Sintetizar arcillas anionicas del tipo hidrotalcita con diferentes metales que puedan ser utilizadas como intercambiadores iónicos con nitratos.
- 2.- Evaluar las arcillas según su desempeño utilizándolas en sistemas de filtración a escala domiciliaria probando distintos sistemas, continuos y tipo reactor batch.
- 3.- A partir del monitoreo de pozos que realiza el Taller de aguas se elegirá un área piloto donde se determine la presencia de nitratos en agua de consumo y se realizara la instalación de un filtro en lugares elegidos y se monitoreara su funcionamiento.

### **Antecedentes:**

El agua es el principal alimento y su calidad de potable constituye un derecho esencial para el ser humano, sin embargo, hoy muchas zonas de nuestro país no cuentan con agua potable, servicio público indispensable para garantizar el derecho a la salud de la población.

La problemática del agua no potable está determinada por una multiplicidad de factores que no son sólo biológicos, químicos o ambientales, sino también sociales, políticos y económicos, motivo por el cual se hace más complicado su abordaje desde el punto de vista de la ciencia tradicional para resolverlo.

Entendemos que es función de la Universidad Pública garantizar la producción de conocimiento que pueda dar respuestas a las necesidades y demandas de los sectores más vulnerables de la sociedad. Desde esta mirada, reconocemos la necesidad de un verdadero trabajo de Investigación y Extensión en conjunto para resolver esta problemática.

En la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, desde el año 1991, existe el “Taller de potabilidad de aguas”. Una experiencia iniciada por estudiantes y docentes de la facultad, con el objetivo de analizar el agua subterránea en los sectores de la Plata y alrededores donde no hay acceso a la red de agua potable e ir construyendo soluciones con los vecinos afectados por la contaminación del agua.

A partir del año 2000, el Taller comenzó a funcionar como proyecto de extensión de la Fac. de Ciencias Exactas de la UNLP, siendo acreditado como tal en cada convocatoria anual de las secretarías de extensión de la UNLP y de la Fac. de Cs. Exactas. En algunas de esas convocatorias el Taller recibió el financiamiento por parte de estas secretarías, esto fue en los años 2000, 2003, 2005, 2007, 2009 y 2010. En el año 2011 en la Facultad de Exactas se forma el Programa Ambiental de Extensión Universitaria (PAEU), el cual nuclea y coordina a todos los proyectos de extensión de esta unidad académica que pertenecen al área ambiental. Dicho programa cuenta con instalaciones, equipos y recursos humanos propios y además de trabajar en conjunto con los diferentes proyectos genera líneas propias de investigación-extensión en problemáticas ambientales de la región como la contaminación de aguas recreacionales y de consumo humano. Cabe destacar que el investigador asistente Leonardo Cano es integrante del “Taller de potabilidad de aguas” y coordinador del PAEU, mientras el co-director propuesto es el director de dicho programa.

A lo largo de estos años estos proyectos han trabajado en zonas periurbanas del gran La Plata que no cuentan con acceso al agua potable, cloacas o gas, así como en barrios con instalación de industrias, algunas de las cuales contaminan con sus desechos los cursos superficiales de agua; últimamente se ha trabajado intensivamente en zonas semirurales con producción hortícola o cría de animales.

Este trabajo intensivo y continuo a lo largo de los años ha permitido comenzar a mapear y caracterizar la contaminación en la zona y los resultados hasta el día de la fecha nos revelan que los principales contaminantes son los de origen microbiológico y los nitratos. Los del primer grupo son los principales causantes de las diarreas infantiles y del síndrome urémico hemolítico por la presencia de *Escherichia*

Coli en el agua de consumo humano [1]. La contaminación por nitratos en la actualidad, es un problema generalizado y creciente que afecta tanto a la calidad de las aguas superficiales como a las subterráneas. Esta contaminación de las aguas por nitratos es un problema causado principalmente por el uso masivo de fertilizantes nitrogenados y por la ineficaz gestión de purines en explotaciones ganaderas. La máxima preocupación en torno a la contaminación del agua por nitratos radica en el efecto que puede tener sobre la salud humana la ingesta de los mismos, bien disueltos en agua o bien en los alimentos. El consumo de agua con altas concentraciones en nitratos supone un riesgo para la salud, especialmente en los niños, provocando metahemoglobinemia, enfermedad caracterizada por inhibir el transporte de oxígeno en la sangre. Asimismo, los nitratos pueden formar nitrosaminas y nitrosamidas, compuestos potencialmente cancerígenos [2].

El problema de la contaminación microbiológica tiene solución inmediata utilizando bactericidas como el cloro o simplemente hirviendo el agua antes de consumirla, además existen varios modelos de filtros comerciales o caseros con el mismo fin [3]. En cambio, la contaminación por nitratos es una problemática lejos de ser solucionada de manera sencilla y a bajo costo y las tecnologías hoy disponibles, como la osmosis inversa, no están al alcance de la mayoría de la población afectada.

Además, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de materiales ambientalmente “amigables”. En este sentido, han aparecido los eco materiales, quienes sustituyen a otros materiales de impacto ambiental negativo o que son capaces de ser utilizados para tratamientos de contaminación ambiental. Resulta atractivo que estos materiales puedan ser de origen natural y luego de simples tratamientos puedan ser reutilizados o re aprovechados para reducir la contaminación de aguas. Dentro de este grupo de materiales se destacan principalmente las cerámicas, las zeolitas, las arcillas y los carbones activados. En particular, para la remoción de nitratos en aguas la bibliografía es escasa, encontrándose a las zeolitas y a las arcillas aniónicas como principales soluciones para esta problemática [4,5].

Las arcillas aniónicas son menos frecuentes que las catiónicas, por ello, su interés ha sido puramente mineralógico, pero en los últimos años las posibles aplicaciones tecnológicas de estos materiales han despertado el interés por estos materiales. La presencia de aniones altamente removibles y la basicidad tipo Brønsted de sus capas superficiales tienen gran importancia para la catálisis directa o como soportes de catalizadores. Otros usos incluyen el intercambio iónico, la adsorción aniónica y la estabilización molecular. El fácil control de la composición de las arcillas aniónicas y la posibilidad de aumentar el área superficial y el volumen interlaminar, con la elección apropiada de los cationes intercalados, permiten un óptimo ajuste de sus propiedades, posibilitando sintetizar un material de acuerdo con la finalidad que se desea [6].

En este plan de trabajo se testearán distintos métodos de síntesis de una arcilla aniónica del tipo hidrotalcita, un hidróxido mixto de Magnesio y Aluminio intercalado con aniones carbonatos. Las arcillas sintetizadas serán caracterizadas estructuralmente y texturalmente para conocer sus áreas superficiales y volúmenes interlaminares y se testeará su uso para la remoción de nitratos en agua. Es de esperar que para el tratamiento de agua domiciliar en lechos fijos este material en polvo presente dificultades al ocasionar una caída de presión muy alta y al mantenerse mucho tiempo en suspensión, sin embargo su peletización no parece modificar sus propiedades de intercambio iónico, ni su poder adsorbente. Por ello, en un futuro se prevé desarrollar pellets a partir de la mejor arcilla sintetizada para obtener filtros que puedan ser instalados en las viviendas donde el nivel de nitratos no sea apto para consumo humano.

## **Actividades y metodología**

El plan que se presenta se encuentra diagramado para un año de trabajo

### **1- Preparación de hidrotalcitas por diferentes métodos**

En general los compuestos tipo hidrotalcitas serán preparados siguiendo la síntesis de Corma y col. [7], utilizando el procedimiento de coprecipitación de sales de Magnesio y Aluminio en medio alcalino, buscando mantener el pH constante en  $9 \pm 0.5$  o  $10 \pm 0.5$ , valores óptimos para formar los hidróxidos metálicos constituyentes de la capa tipo brucita. En la etapa de coprecipitación y en las etapas posteriores se realizarán variaciones, lo que deriva en tres métodos diferentes de síntesis, detallados a continuación:

*Método A:* La coprecipitación se realizó a baja sobresaturación y a temperatura ambiente, una vez finalizado el goteo se continuó la agitación por 3 horas. La solución resultante se dejó envejecer toda la noche, para luego realizar el lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. Por último se secó a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  en estufa durante toda la noche.

Método B: La coprecipitación se realizó del mismo modo que el método A, mientras que el envejecimiento se efectuó en autoclave a 200 °C por 18 h, utilizando un reactor de acero recubierto con teflón. El lavado y secado fue igual al del método A.

Método C: La coprecipitación se realizó a 60 °C, mientras que el envejecimiento se efectuó del mismo modo que en el método B. El lavado y secado se realizó como se explicó en el método A.

Una vez finalizadas las etapas de lavado y secado, en todos los casos se calcinaron en aire. Cuando las hidrotalcitas de Mg y Al se calcinan a temperaturas entre los 450 °C y 800 °C se obtienen óxidos mixtos. Los mismos pueden rehidratarse en fase líquida, que contiene los aniones de la intercapa; de esta manera es posible reconstruir la estructura de capas o tipo hidrotalcita [8 - 10]. Esta reversibilidad se conoce como efecto memoria [11 - 13].

## **2- Caracterización de las hidrotalcitas sintetizadas**

- Caracterización de los sólidos por Difracción de Rayos X para determinar si la estructura obtenida corresponde a las arcillas del tipo hidrotalcita
- Determinación de las propiedades texturales utilizando isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> para verificar las características porosas de los mismos, el diámetro medio de poro y la estrechez de la distribución de éstos.
- Análisis de la morfología de los sólidos obtenidos a través de Microscopia de barrido electrónico.
- Análisis termo gravimétrico, utilizado para evaluar la estabilidad de los hidróxidos mixtos obtenidos. A partir de este análisis se determinara la temperatura de calcinación correcta para obtener los óxidos mixtos rehidratables.
- A través de la Espectroscopia Infrarroja se buscara caracterizar a los aniones que se encuentran intercalados en la estructura de capas de las hidrotalcitas.

## **3- Testeo de las hidrotalcitas en la remoción de nitratos en agua.**

Se realizaran experimentos de adsorción de soluciones de KNO<sub>3</sub> en diferentes concentraciones, buscando bajar el contenido de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por debajo del límite para el consumo humano, 45 ppm según la OMS y el Código Alimentario Argentino.

La absorción dependiente del tiempo se medirá colocando la hidrotalcita calcinada en contacto con la solución de KNO<sub>3</sub> bajo agitación por intervalos de tiempos variables, luego se centrifuga y se determina el contenido de nitratos en el sobrenadante.

Las isothermas de absorción se determinaran colocando la hidrotalcita en contacto con soluciones de distintas concentraciones de KNO<sub>3</sub> un determinado tiempo fijo, luego se centrifuga y se determina el contenido de nitratos.

## **4- Análisis de la calidad fisicoquímica del agua domiciliaria**

Se prevee identificar las zonas de La Plata y alrededores donde no hay acceso a la red de agua potable y se identifican problemas por la presencia de Nitratos en el agua de consumo. Se realizara un contacto previo con los vecinos para pactar la toma de muestra y se les realiza una pequeña encuesta para determinar posibles causas de la contaminación y enfermedades asociadas a la misma.

En el laboratorio del PAEU se analizara la calidad fisicoquímica de las muestras usando la metodología dada por Analytical Methods Standard; APHA (1998). Todos los ensayos se realizarán por duplicado. Se analizara la presencia de Nitratos, Nitritos, Sulfatos, Fosfatos, Cloruros, Fluoruros, Dureza, Alcalinidad, PH, residuos y turbidez a fin de tener un panorama completo del agua a tratar con las hidrotalcitas.

A partir de estos resultados se elegirá una zona donde el nivel de nitratos sea mayor al permitido para el agua de consumo humano planteando en un futuro inmediato pruebas piloto para remover los nitratos de esas aguas subterráneas.

### **Factibilidad**

El plan de trabajo se desarrollara repartido entre los lugares de trabajo de Director y Co-director propuestos. La síntesis y algunas caracterizaciones de las hidrotalcitas se desarrollaran en el Instituto de Física Aplicada, CONICET-Universidad Nacional de San Luis, donde el investigador responsable es el Dr. Karim Sapag. Las restantes caracterizaciones, el testeo de las hidrotalcitas en la remoción de nitratos en agua y el análisis fisicoquímico del agua domiciliaria se llevaran a cabo en la Facultad de Ciencias Exactas-UNLP, en los laboratorios del PAEU y la cátedra de toxicología, lugar de trabajo del Dr. Darío Andrinolo.

#### Financiamiento:

Ambos grupos de trabajo poseen financiamiento proveniente de subsidios otorgados por CONICET, la ANPCyT y la UNLP, además el PAEU cuenta con financiamiento propio de la convocatoria de Programas de extensión universitaria de la UNLP y de la “Función Salud” una partida especial del Ministerio de Salud otorgada a la Facultad de Cs. Exactas de la UNLP para el desarrollo de estas temáticas orientadas al mejoramiento de la calidad de vida de los habitantes de La Plata y alrededores.

El investigador ingresante, Dr. Leonardo Cano, cuenta con un subsidio propio de la convocatoria de Jóvenes Investigadores de la UNLP 2012.

#### Equipamiento:

El instituto de física aplicada de la UNSL cuenta con más de 300 m<sup>2</sup> de infraestructura, donde se destaca la presencia del material de vidrio, los agitadores y las drogas necesarias para la síntesis de las Hidrotalcitas, estufas para secado, Mufla programable hasta 1200 grados centígrados, marca ORL, Equipo de análisis térmico diferencial DTA, marca Shimadzu, Sortómetro de gases para medidas de textura, Autosorb 1MP, marca Quantachrome, Sortómetro ASAP 2010, marca Micromeritics, equipo de difracción de rayos y microscopio electrónico de barrido (SEM) con microsonda EDAX.

En el laboratorio del PAEU se cuenta con una superficie de 100 m<sup>2</sup> y entre el equipamiento se destacan: Autoclave eléctrica de 75 litros, marca ALFAX, Microcentrifuga ventilada digital, marca Thermo Sorvall, Estufa de secado, Destilador, agitadores orbitales y magnéticos, Colorímetro DR/890, Marca HACH, Rota evaporador, marca Senco, Espectrofotómetro UV-vis, marca Bio-Traza, Manifold de 6 bocas, marca Sartorius, Centrifuga de mesa refrigerada, marca Presvac, Water Quality Meter, marca Sper Scientific, pH metros, turbidímetros, pipetas automáticas, balanzas y material de vidrio. Además se cuenta con equipos de computación, notebook e impresora.

En la cátedra de Toxicología (FCE, UNLP) se cuenta con: Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución (HPLC) con detector UV con arreglo de diodos, (Shimadzu) Inyector Reodyne, sistema de filtrado de solventes, Espectrofotómetro (HACH), Espectrofotómetro Metrolab 330, Centrifuga (ROLCO), Centrifuga eppendorf, Sonicador de vástago, Estufa de cultivos (25°C – luz/oscuridad 12 hs.), Balanza analítica (HAUSS), Rotovapor (BUCHI), PH metro, Pipetas automáticas, Material de cirugía, Destilador de agua, Equipo de electroforesis Biorad para geles de poliacrilamida, Baño termostático, Freezer -20, Refrigerador, Equipo de oficina.

### **Referencias bibliográficas**

- [1] LeChevallier, M.W.; Coliform regrowth in drinking water: a review. *J. Am. Water Works Assoc.* (1990) 82, 74–86.
- [2] Canter, L.W.; *Nitrates in groundwater*, Boca Raton: CRC, (1996).
- [3] Murphy, H.M.; Sampson, M.; Farahbakhsh, K.; Mc Bean, E.; *Water Science and Technology* (2010), 10.3, 286.
- [4] Ferreira, O.P.; Alves, O.L.; Macedo, J.S.; Gimenez, I.F.; Barreto, L.S.; *Quimica Nova* 2007, 30, 464.
- [5] Chica Toro, F.G.; Londoño Benitez, L.M.; Alvarez Herrera, M.I.; *Revista Lallasista de Investigacion*, (2006) 3, 30.
- [6] Trave, A.; Selloni, A.; Goursot, A.; Tichit, D.; Weber, J.; *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 12291.
- [7] Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S.; Epping, K.; Velty, A.; *Journal of catalysis* , (2004) 225, 316.

- [8] J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* 7 (6) (2001) 1258–1265.
- [9] K. K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez Valente, F. Figueras, *J. Catal.* 173 (1998) 115–121.
- [10] A. Béres, I. Pálinkó, J.-C. Bertrand, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *J. Molec. Struct.* 410-411 (1997) 13–16.
- [11] T. Stanimirova, G. Kirov, *Ann. Univ. Sofia* 92 (2000) 121–130.
- [12] K. L. Erickson, T. E. Bostroma, R. L. Frost, *Mater. Letters* 59 (2005) 226–229.
- [13] M. Rajamathi, G. D. Nataraja, S. Ananthamurthy, P. V. Kamath, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2754–2757.