

Evaluación de concentración de arsénico para proponer la alternativa de remediación en el río Ananea

Evaluation of arsenic concentration to propose the remediation alternative in the Ananea river

Marcelino Vargas Quea^{1,*}

¹ Facultad de Ingeniería Geológica y Metalúrgica, Universidad Nacional del Altiplano, Puno, Perú.

Resumen

Este estudio aborda la problemática de la contaminación de agua con arsénico del río Ananea debido a la minería artesanal e informal. El objetivo principal es evaluar la contaminación por arsénico de aguas del río Ananea y alternativas de remediación, durante los 12 meses del año 2018 a 2019. Los resultados revelan que la concentración de arsénico en agua en el punto P-A ubicada en la laguna Sillacunca fue de 0,926 mg/l, 0,527 mg/l, 0,730 mg/l; en sedimentos 117,475 mg/kg, 74,8 mg/kg, 92,50 mg/kg; en el punto de monitoreo P-B ubicado en el río Ananea a 100 metros aguas arriba confluencia con el río Lunar de Oro, la concentración de arsénico en agua es de 0,422 mg/l, 0,221 mg/l, 0,225 mg/l; en sedimentos es 56,73 mg/kg, 26,77 mg/kg, 62,5 mg/kg. La concentración de arsénico en la zona de la laguna Sillacunca y en la zona en el río Ananea a 100 metros aguas arriba confluencia con el río Lunar de Oro presentaron una mayor concentración.

Palabras clave: arsénico, agua, concentración, minería, sedimento.

Abstract

This study addresses the problem of arsenic contamination of water from the Ananea River due to artisanal and informal mining. The main objective is to evaluate arsenic contamination of waters of the Ananea River and remediation alternatives, during the 12 months of 2018 to 2019. The results reveal that the concentration of arsenic in water at point P-A located in the Sillacunca lagoon was 0.926 mg/l, 0.527 mg/l, 0.730 mg/l; in sediments 117.475 mg/kg, 74.8 mg/kg, 92.50 mg/kg; at the point of monitoring P-B located in the Ananea River 100 meters upstream confluence with the Lunar de Oro River, the concentration of arsenic in water is 0.422 mg/l, 0.221 mg/l, 0.225 mg/l; in sediments it is 56.73 mg/kg, 26.77 mg/kg, 62.5 mg/kg. The concentration of arsenic in the area of the Sillacunca lagoon and in the area in the Ananea river 100 meters upstream confluence with the Lunar de Oro river presented a higher concentration.

Keywords: arsenic, water, concentration, mining, sediment.

*Autor para correspondencia: kuea14@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2670-495X>

Introducción

El agua es un recurso natural para la vida, tanto para los seres vivos como para el medio ambiente (Chaplin 2001). En tal razón se debe preservar su calidad y evitar la contaminación de aguas del río Ananea por arsénico. El río Ananea tiene como fuente de contaminación por el crecimiento de la minería artesanal (Kazapoe y Arhin 2019), y por el vertimiento de los efluentes con alta concentración de arsénico (Azcue y Nriagu 1995), que impactan negativamente a la calidad de agua (Khatri y Tyagi 2014). La minería artesanal e ilegal ha ocasionado la contaminación de agua del río Ananea con arsénico que ciertamente constituye una amenaza para la seguridad nacional (Eduful *et al.* 2020). El aumento de la población y la demanda de agua de mejor calidad que amenazan este recurso vital (Dorleku, Nukpezah, y Carboo 2018). El río Ananea tiene manantiales que suministran agua a las comunidades, pero se optó por usar aguas superficiales para la minería debido al menor riesgo de contaminación por arsénico (Loayza Choque y Galoso Carrasco 2008).

La oxidación de la pirita y la arsenopirita causa la contaminación debido a procesos geoquímicos y bioquímicos. Estos minerales se disuelven durante la meteorización, liberando arsénico en forma de solución (Smedley y Kinniburgh 2002). En el caso del arsénico, la meteorización ocurre cuando el aire y el agua interactúan con el mineral sulfurado, alterando su composición química (Tabelin *et al.* 2020). Se desarrolla el proceso de oxidación del mineral sulfurado en presencia de aire y la disolución por agua (Madhavan y Subramanian 2000). El agua es crucial en la meteorización química ya que actúa como disolvente y aumenta la actividad química. Juega un papel importante en la solubilización, oxidación e hidrólisis. La oxidación y reducción del arsénico dependen del potencial redox y del pH.

En las aguas superficiales, el arsénico está presente principalmente como arsenito u arseniato (Garelick *et al.* 2008). En condiciones oxidantes, predomina la forma pentavalente del arsénico y la presencia de arsenito depende del pH. A un pH inferior a 6,9 predomina el $H_2AsO_4^-$ y a un pH más alto predomina el $HAsO_4^{2-}$. En condiciones reductoras por debajo de pH 9,2, existe el arsénico trivalente neutro H_3AsO_3 , que se disocia para formar aniones únicamente en condiciones de pH alto. En muchos casos, hay más arsénico trivalente que pentavalente.

En condiciones reductoras, el agua subterránea contiene principalmente arsénico (As^{3+}), el hierro se encuentra en un estado de oxidación bajo (Fe^{2+}), que favorece la presencia de arsénico en su forma trivalente. Por el contrario, en condiciones oxidantes predomina el arsénico pentavalente (As^{5+}) y el arsénico es adsorbido por hidróxido de hierro $Fe(OH)_3$ presentes en el medio (Welch *et al.* 2000). Es estable las especies de arsénico a diferentes condiciones de pH, la formación y la presencia de diferentes especies de arsénico en cuerpos de aguas (Borba *et al.* 2003).

La solubilidad de los minerales de sulfuro de arsénico afecta la movilidad y la disponibilidad del arsénico en desechos de minas, suelos contaminados y sedimentos (Craw *et al.* 2000; Drahota *et al.* 2009; Langmuir, Mahoney, y Rowson 2006; Macur *et al.* 2001). Por otra parte, la normativa de los estándares de calidad de agua descrita en el (MINAM 2017) “D.S. No 004- 2017- MINAM” refiere que es necesario regular el consumo de agua con baja concentración de arsénico debido a su alto riesgo para la salud y caso contrario, se debe plantear tratamientos para eliminar el arsénico. Del mismo modo (MINAM 2013) D.S. No 002-2013-Minam también se debe regular la concentración de arsénico en suelos.

El arsénico existe en forma inorgánica como As^{5+} y As^{3+} y es el componente importante de más de 300 minerales que se encuentra en la naturaleza en la mayoría de los minerales. Además de ser un indicador de los depósitos en condiciones oxidantes y reductoras (Boyle y Jonasson 1973), que es útil en estudios geoquímicos de rocas, suelos sedimentos, agua y vegetación.

El Arsénico As^{5+} se presenta como ácido arsénico (H_3AsO_4) en sales, óxidos y sulfuros en forma de arseniatos. El As^{5+} se encuentra en sales, óxidos y sulfuros como arseniatos, mientras que el As^{3+} se presenta como ácido arsenioso y trióxido de arsénico. Además, (Lièvremont, Bertin, y Lett 2009) indica el arsénico se mueve a través de ciclo biogeoquímico, donde los microrganismos juegan un papel crucial en la movilización e inmovilización de arsénico. Además, el 60 % se presenta como arseniato, 20 % como el sulfuro y el 20 % restante viene a formar parte del arseniuros, arsenitos, óxidos y arsénico elemental (Wedepohl 1969).

El arsénico se une al azufre y al hierro en diferentes entornos y su destino está determinado por procesos

de oxidación/reducción y disolución/precipitación (Gasque Silva 2013). En una reacción redox, una sustancia se oxida y otra se reduce, lo que afecta la movilidad y toxicidad del arsénico en el medio ambiente (Sharma y Sohn 2009). El arsénico cambia de forma cuando las condiciones ambientales como el pH o las condiciones redox cambian. Esto puede resultar en la disolución de compuestos de arsénico en el agua o en la precipitación de arsénico desde el agua (Ferguson y Gavis 1972). El arsénico puede acumularse en sedimentos y suelos cuando precipita, lo que puede contaminar el suelo y el agua subterránea. El ácido arsénico se disocia en dos etapas, la primera a pH 3.6 y la segunda a pH 7.3 formando $(H_3AsO_4^-)$, y $(H_3AsO_4^{2-})$ respectivamente.

Para eliminar arsénico en el agua a través de las tecnologías de precipitación, oxidación, adsorción e intercambio iónico, resulta ser más más efectivas para el arseniato, puesto que su carga a pH es inferior a 9,2 (Johnston y Heijnen 2015). Sin embargo, para eliminar el arsénico se utilizan varios procesos de forma simultánea o secuencial. Entre ellos se encuentra la precipitación, que consiste en oxidar el As^{3+} a As^{5+} , mediante la adición de hipoclorito de sodio al agua.

(De la Peña-Torres *et al.* 2012) encontró que el arsénico puede movilizarse y ser incorporado rápidamente a cuerpos de agua, lo que representa un riesgo potencial para la salud.

(Bharath, Krishna, y Manoj 2018) refiere que, para eliminar arsénico de las aguas residuales, no necesita productos químicos. Así mismo, (Luján 2001) menciona que la aplicación de hidrogel de hidróxido de aluminio reduce la concentración de arsénico en el agua y puede resolver de forma sencilla y económica el problema de las aguas arsenicales en zonas de población dispersa.

Por otra parte López-Guzmán *et al.* (2019) lograron una eficiencia del 100 % en la eliminación de arsénico por electrocoagulación, con una densidad de corriente fue de 4,5 mA/cm², sin embargo, García-Lara *et al.* (2014) encontró el tiempo mínimo de tratamiento de 150 segundos. Por su parte, Lakshmanan, Clifford, y Samanta (2009) estableció que los ánodos de hierro producen Fe^{2+} y la eficiencia se logra en función del oxígeno disuelto y la producción de Fe^{2+} , independientemente del pH. Así mismo, García-Segura *et al.* (2017) da a conocer que la electrocoagulación es una

tecnología sostenible y eficaz para tratar aguas residuales con altas concentraciones de arsénico. En este proceso, se generan iones de hierro (Fe^{2+}) que reaccionan con las moléculas de arsénico (As^{5+}) para formar metaarseniato de hierro. Este compuesto precipita y luego se elimina fácilmente por coagulación. Es un proceso simple que no requiere de químicos adicionales, lo que reduce el riesgo de contaminación secundaria. También es un proceso versátil que puede adaptarse a diferentes condiciones de agua contaminada con arsénico. Del mismo modo Mohora *et al.* (2018) a través de electrocoagulación eliminó el 96 % del arsénico de las aguas subterráneas y cumplió con los estándares de agua potable establecida por la organización mundial de la salud (OMS). Además, Kobra *et al.* (2011) a través de la electrocoagulación eliminó el 93,5 % con electrodo de hierro, 95,7 % con electrodos de aluminio, alcanzando la concentración final de arsénico menor a 10 µg/L. Por otro lado, Khatri y Tyagi (2014) logró reducir la concentración de arsénico con electrodos de hierro menor a 10 µg/L, la densidad de corriente varío de 0,65 A/cm², siendo el efecto de pH de 6 a 8 no influyó en el proceso de electrocoagulación. Sin embargo, Morales Cabrera *et al.* (2017) da a conocer que si se utiliza el agua sin tratamiento para consumo humano o riego de cultivos es muy peligroso, debido a que el arsénico en aguas subterráneas Apaza Campos y Calcina Benique (2014) está asociada a un ambiente reductor del acuífero confinado. Por ello, Loayza Choque y Galloso Carrasco (2008) recomienda una intervención inmediata debido a que gran parte el agua de zonas mineras supera los límites máximos permisibles según la norma peruana.

Francisca y Carro Pérez (2014) realizaron una investigación sobre la eliminación de arsénico en agua mediante procesos de coagulación y floculación con cloruro férrico, obteniendo como resultado de ello, que el cloruro férrico fue mayor a 50 mg/l. Además, Nidheesh y Singh (2017) La coagulación química es menos eficiente que la electrocoagulación, sin embargo, ambos procesos eliminan el arsénico, en ese sentido Escalera y Ormachea (2017) dan a conocer que las concentraciones de 581.7 µg/L de arsénico son peligrosas para la salud. Así como también Müller, Behrends, y van Genuchten (2019) logró tener una eficiencia de eliminación de arsénico por electrocoagulación a través de un estudio realizado por (Méndez-Ortiz *et al.* 2012) el cual refiere que la

adsorción de Arsénico y metales pesados en relaves mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag.

El objetivo general de este estudio fue evaluar la contaminación por arsénico y las alternativas de remediación en las aguas y sedimentos del río Ananea San Antonio de Putina. Para responder a esta pregunta, se propusieron objetivos específicos para determinar las concentraciones de arsénico en el agua y los sedimentos del río Ananea, así como proponer alternativas de remediación de agua del río Ananea. La propuesta busca solucionar la contaminación por arsénico en el agua y sedimentos del río Ananea causada por la minería artesanal e informal. Además, busca mejorar la calidad y disponibilidad del agua para las comunidades locales y promover el cumplimiento de los estándares de calidad del agua por parte de la minería artesanal e informal.

Tabla 1. Punto de monitoreo

Punto de monitoreo	Coordenadas WGS84
Punto A Laguna Sillacunca.	N 8376323.53, E 446439.84
Punto B Río Ananea 100 m, aguas arriba con la confluencia con el río Lunar de Oro	N 8378498.09, E 441188.97.

Métodos

Ámbito de Estudio: La muestra se compuso de dos puntos de monitoreo en el río Ananea: el primero se ubicó a 50 metros de la laguna Sillacunca, y el segundo a 100 metros del río Ananea, aguas arriba de su desembocadura en el río Lunar de Oro. Las muestras de agua y sedimentos, utilizadas para determinar la concentración de arsénico, se tomaron del río Ananea, en el distrito de Ananea, provincia de San Antonio de Putina, departamento de Puno.

Se recogieron muestras de agua utilizando tubos de falcón de 50 ml enjuagados con agua miliQ hasta obtener un volumen de 10 litros. La muestra se tomó a una profundidad de 10 centímetros por debajo de la superficie del agua. Todas las muestras se filtraron a través de una membrana millipore de 0,25 μm y se preservó con 2 ml de ácido nítrico QP para evitar la adsorción de arsénico por el recipiente.

Se recolectó una muestra de sedimentos superficial de 250 gr (0 – 20 cm), se almacenó en una bolsa whirl pak para análisis químico en laboratorio. Mientras tanto, para las muestras físico-químicas se recolectó 2000 gramos de sedimentos superficiales y se almacenaron en bolsas conservadoras Ziploc. Se utilizó un cucharón de plástico para la recolección de muestras de sedimento superficial.

Descripción de Métodos

El periodo de muestreo de agua y sedimento del río Ananea se realizó desde marzo de 2018 a febrero de 2019, para la determinación de arsénico en agua y sedimento. Se utilizaron materiales para muestreo y preparación de muestras de agua y sedimentos como tubo falcón de 50 ml, Bolsa almacenamiento whirl pak, bolsa de conservación ziploc, jarra plástico muestreo de agua, probeta graduada de 20 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml clase A, matraz aforado de 100 ml Clase A, puntas de plástico para micropipetas, argón de calidad 99,99 %, vasos de precipitado 10 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml clase A, Micropipetas de 200 μl , 1000 μl y 5000 μl , tubos de teflón con tapa para digestión microondas incluido el soporte, tubo de ensayo doble aforo 25 a 50 ml, tubos de ensayo de plástico de 10 ml. Los insumos utilizados para la preparación de muestras de agua son ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, agua desionizada ultrapura, cloruro férrico, hidróxido de sodio, filtro membrana 45 μm , agua oxigenada 33 % QP, estándar de calibración (1000 ppm) grado analítico de Merck Certipur, Solución patrón de As 2 ppm de As, ICP Perkin Elmer Optima 7000 DV USA, refrigerante para ICP, muestreador, cabina de extracción de aire, microondas para digestión completa, compresor y refrigerante, agitador rotatorio de 40 rpm, balanza analítica de 0,0001 g de precisión, granatario con precisión de 0,001 g.

Para la eliminación de arsénico del agua por electrocoagulación los reactivos utilizados son ácido sulfúrico al 20 %, cloruro de sodio, solución de cal 50 g/l, materiales de electrodo de placa de hierro y aluminio de dimensión de 9 cm x 8 cm, 11 electrodos en total, celda electroquímica de material acrílico transparente de 2,64 l, tanque decantador acrílico de 4 l, 4 tanques de reactivo de acrílico, fuente de alimentación de corriente DC (0 – 200 A; 0 – 14V) Marca Joyim, pinza amperimétrica.

Para lo cual las variables analizadas fueron: La variable independiente, Concentración de Arsénico (mg/l), tiempo de residencia (minutos), densidad de corriente (A/cm²) y la variable dependiente eliminación de arsénico en aguas (%).

Para el análisis de los resultados se empleó el diseño factorial 2³ para verificar la existencia de diferencia o no diferencia significativa entre experimentos, seguidamente se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA), con un nivel de confianza del 95 %, luego de ellos se realizó la verificación de supuestos de Normalidad, homogeneidad, independencia e interacción significativa a través del software estadístico Statgraphics Centurion XVI.I.

Resultados y Discusión

Concentración de arsénico en aguas

De acuerdo a muestreos realizados en los dos puntos, se obtuvo el siguiente resultado:

Tabla 2. Análisis de arsénico en aguas

Mes	Concentración de As (mg/l) en el punto de monitoreo P – A	Concentración se As (mg/l) en el punto de monitoreo P – B
Marzo	0,990	0,431
Abril	0,863	0,413
Mayo	0,669	0,337
Junio	0,445	0,104
Julio	0,563	0,085
Agosto	0,896	0,365
Setiembre	0,984	0,434
Octubre	1,095	0,496
Noviembre	1,138	0,517
Diciembre	1,186	0,543
Enero	1,204	0,568
Febrero	1,167	0,532

La temperatura ambiental afecta la concentración de arsénico en el agua. En los meses de agosto a mayo, la concentración aumenta debido a la actividad minera. Sin embargo, durante junio y julio, los puntos de abastecimiento de agua se congelan.

Según (MINAM 2017) Decreto Supremo No 004-2017-Minam, que establece los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua en Perú, en la cual el nivel de concentración de arsénico en el agua no debe superar los 0,15 mg/l. Esto es para asegurar

La concentración de arsénico en agua en el punto de monitoreo P-A en los meses de agosto a mayo es de 0,669 mg/l a 1,209 mg/l, y la concentración de arsénico en los meses de junio y julio es de 0,445 mg/l a 0,563 mg/l. La concentración de arsénico en agua en el punto de monitoreo P-B, en los meses de agosto a mayo es 0,337 mg/l a 0,365 mg/l, estos valores superan el límite máximo permisible y la concentración de arsénico en los meses de junio a julio es de 0,104 mg/l a 0,085 mg/l es inferior al estándar de calidad de aguas 0,15 mg/l establecido por el Decreto Supremo N° 004-2017-Minam de Perú. Durante el periodo de monitoreo se observa una zona de inestabilidad en la concentración de arsénico, influenciada por las condiciones climáticas de Ananea. Estas condiciones se dividen en dos temporadas: la temporada de lluvias desde el mes de agosto a abril y la temporada de estiaje en los meses de junio a julio. Durante estos meses, la temperatura desciende drásticamente, llegando a menos 10 grados (Tabla 2).

que el agua no represente un riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente.

Observamos los niveles elevados de arsénico en el agua tienen valores superiores de 0,15 mg/l, que presenta un riesgo significativo tanto en la salud humana como para el ecosistema. La exposición a largo plazo al arsénico en el agua causará problemas de salud, incluyendo enfermedades de la piel, problemas del sistema nervioso y cáncer. Estos resultados indican que se requiere un tratamiento de

aguas contaminada para reducir la concentración de arsénico en el agua del río Ananea.

Concentración de arsénico en sedimentos

Se observa el resultado de análisis químico de arsénico en los sedimentos en los puntos de monitoreo P-A y P-B son altos. La concentración de arsénico en sedimentos del punto de monitoreo P-A; se observa que se presenta entre 61,760 mg/kg a 218,356 mg/kg 3. La concentración de arsénico en sedimentos del punto de monitoreo P-B; se presenta

entre 21,333 mg/kg y 164,386 mg/kg. El cambio estacional y la condición climática tiene un efecto significativo en la concentración de arsénico en sedimentos, que afecta la biodiversidad y la salud de las especies que habitan en estos ecosistemas. Las concentraciones de arsénico en los sedimentos son ligeramente anómalas debido a estos factores. Además, de la reducción de la actividad minera durante los meses de mayo, junio, julio y agosto debido a condiciones climáticas severas también influye en estas concentraciones (Tabla 3).

Tabla 3. Análisis de arsénico en aguas en sedimentos

Mes	Concentración de As (mg/kg) en sedimentos P-A	Concentración de As (mg/kg) en sedimentos P-B
Marzo	118,027	61,796
Abril	116,922	51,664
Mayo	87,929	32,210
Junio	61,760	21,333
Julio	76,213	46,943
Agosto	108,735	78,028
Setiembre	133,976	98,473
Octubre	167,054	116,352
Noviembre	196,563	142,213
Diciembre	218,356	164,386
Enero	196,463	146,424
Febrero	143,587	94,862

Según (MINAM 2013) Decreto Supremo No 002-2013-Minam, que aprueba los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Sedimento en Perú, el nivel de concentración de arsénico en sedimento no debe superar los 50 mg/kg. Esto es para asegurar que el sedimento no represente un riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente.

Se observa que la concentración de arsénico en los sedimentos en ambos puntos de monitoreo (P-A y P-B) en el río Ananea superan este límite, lo que representa un riesgo significativo tanto para la salud humana como para el ecosistema. La exposición a largo plazo al arsénico causará los problemas de salud pública, incluyendo enfermedades de la piel, problemas del sistema nervioso. Estos resultados indican que se requiere un tratamiento de agua para reducir la concentración de arsénico en sedimento del río Ananea.

Evaluación alternativas tecnológicas para la remediación de agua del río Ananea

Para elegir la alternativa de remediación de aguas del río Ananea se propone medidas de prevención, que permitirán que el agua del río mejore la calidad ambiental.

La liberación de arsénico comienza con el contacto de agua-aire-FeOOH, durante el lavado de morrenas auríferas que contienen precipitados de arsenato férrico (Bowell 1994). Los efluentes se desvían directamente del chute al río Ananea. Estas aguas deberán ser tratadas para eliminar los sólidos totales en suspensión, así como el arsenato férrico disuelto en agua (Xu, Allard, y Grimvall 1991), para mejorar la calidad de agua se logró mediante la implementación de métodos de tratamiento por coagulación, floculación, recuperación, el desarrollo de estos métodos de remediación

desafortunadamente no llegaron a desarrollarse (Francisca y Carro Pérez 2014).

Para la remediación de arsénico en río Ananea se propone en la primera etapa las siguientes medidas preventivas:

- Diseño de Pozas de desarenado, sedimentación, clarificación y secado.
- Recuperación de agua utilizada en los procesos mineros.
- Oxidación, coagulación-floculación, sedimentación de arsénico.
- Tratamiento de los efluentes mineros antes de su descarga a cuerpos de agua.

Análisis estadístico del proceso de electrocoagulación como alternativa de remediación para la recuperación del río Ananea por contaminación de arsénico

La prueba de análisis de varianza (ANOVA) la eliminación de arsénico en aguas es una variable respuesta significativo debido a que el valor de

significancia de la probabilidad da un error estándar de 0,379, el R^2 ajustado de 0,9566 resultado muy próximo que indica una buena correlación de los datos de los factores concentración de arsénico, y la densidad de corriente no tienen un efecto estadístico significativo a los niveles estudiados y para un nivel de confianza de 95 %, mientras que el tiempo de residencia sí presentó una significancia estadística de 3,91 % que es menor al 5 %, como se aprecia en la tabla 4, a un nivel de significancia para esta prueba del 5 %. Esto quiere decir que los factores o interacciones cuyos valores-p menor que 0,05, indican que son significativamente diferentes de cero.

Asimismo, se obtuvieron los siguientes resultados:

- R-cuadrada = 95,6608 porciento
- R-cuadrada(ajustada por g.l.)=85,5361 porciento
- Error estándar del est. = 0,0379347
- Error absoluto medio = 0,0176364
- Estadístico Durbin-Watson = 1,82559 (P=0,8112)
- Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,157983

Tabla 4. Análisis de Varianza para concentración final arsénico

Fuente	Suma de cuadrados	gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: Concentración As	0,0143651	1	0,0143651	9,98	0,0509
B: Tiempo Residencia	0,0177661	1	0,0177661	12,35	0,0391
C: Densidad Corriente	0,0125611	1	0,0125611	8,73	0,0598
AB	0,0136951	1	0,0136951	9,52	0,0539
AC	0,0130411	1	0,0130411	9,06	0,0572
BC	0,0110261	1	0,0110261	7,66	0,0697
ABC	0,0127201	1	0,0127201	8,84	0,0589
Error total	0,00431712	3	0,00143904		
Total (corr.)	0,099492	10			

El modelo de regresión de la eliminación de arsénico está dado por:

Tabla 5. Coeficientes de regresión

Coeficiente	Estimado
constante	-0,256874
A: Concentración As	0,58419
B: Tiempo residencia	0,0072999
C: Concentración Final As	0,0386305
AB	-0,0165481
AC	-0,0816864
BC	-0,00111988
ABC	0,00231884

Según el modelo de regresión para la concentración final de arsénico (As) en función de la concentración inicial (Co), el tiempo de residencia (TR) y la concentración final (Cf) es:

$$\text{Concentration Final As} = -0,256874 + 0,58419 * C_o + 0,0072999 * TR + 0,0386305 * C_f + 0,0165481 * C_o * TR - 0,0816864 * C_o * C_f - 0,00111988 * TR * C_f + 0,00231884 * C_o * TR * C_f$$

La influencia en la respuesta del sistema ante cambios en las variables se observa claramente y de manera estandarizada en el diagrama de Pareto de la figura 1 evaluado mediante el software

Statgraphics Centurión XVI.I, en el cual se confirma que el tiempo de residencia en el proceso de electrocoagulación para la eliminación de arsénico de las aguas del río Ananea es la variable de mayor predominio que tiene sobre la respuesta. La variable Concentración As, Densidad de Corriente e

interacciones no sobrepasan el límite estadístico de t representa un aporte insignificante, por lo cual la interacción concentración con tiempo de residencia, concentración con densidad de corriente, tiempo de residencia y densidad de corriente.

Diagrama de Pareto Estandarizada para Concentración Final

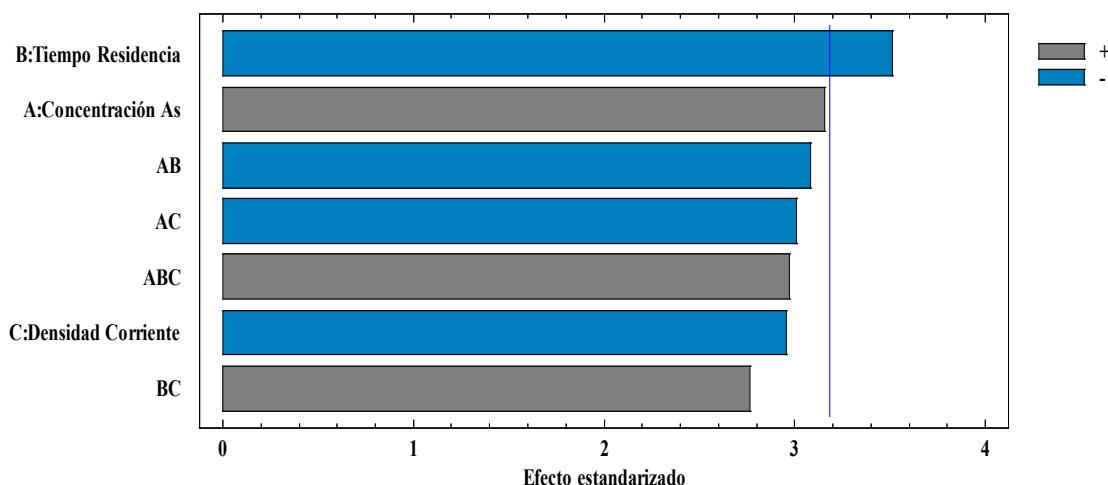


Figura 1. Diagrama de Pareto para eliminación de arsénico

Optimización del proceso de eliminación de arsénico

La concentración de arsénico en agua tiene un efecto positivo sobre el proceso, seguida por el tiempo de residencia, mientras la densidad de corriente en electrocoagulación no presentó una significancia estadística resaltante. Como se observa en el comportamiento de las superficies figura 2, su efecto es poco relevante en todo el proceso, es decir, a mayor concentración se obtuvo mayor tiempo para la eliminación de arsénico. Este resultado, en parte, se explica debido a que la distancia entre los niveles bajo y alto del factor de concentración inicial de arsénico en agua, (0,445 – 1,204 mg/l), por lo tanto, la variabilidad aleatoria presente en la respuesta ajustó al ruido el efecto de la concentración en el modelo en el proceso de electrocoagulación (Figura 2).

El modelo generado por el programa a partir de los datos experimentales permitió encontrar de forma matemática los valores óptimos de las variables en estudio con concentraciones iniciales de arsénico (Co) de 0,445 mg/l a 1,204 mg/l y tiempo (TR) de 5 a 40 minutos, manteniendo constante la densidad de

corriente (DC) a un nivel de 4,50 A/cm², que se logra niveles de eliminación de 0,008 mg/l de Arsénico.

El análisis de superficie de respuesta muestra que la concentración de arsénico en agua tiene un efecto positivo significativo en el proceso, seguida del tiempo de residencia. Sin embargo, la densidad de corriente en la electrocoagulación no mostró una significancia estadística destacable. Como se observa en el comportamiento de las superficies Figura 2 y Figura 3, su efecto es poco relevante en todo el proceso, es decir, a mayor concentración se obtuvo mayor tiempo para la eliminación de arsénico.

La variabilidad aleatoria en la respuesta ajustó el efecto de la concentración de arsénico en el proceso de electrocoagulación. Se observó una diferencia entre los niveles de baja y alta concentración de arsénico en agua que varió de 0,445 mg/l a 1,204 mg/l).

Las líneas de contorno en la superficie de relación concentración-tiempo de residencia muestran la región óptima del proceso de la electrocoagulación como se muestra. Se sugiere aumentar gradualmente la concentración hasta encontrar el

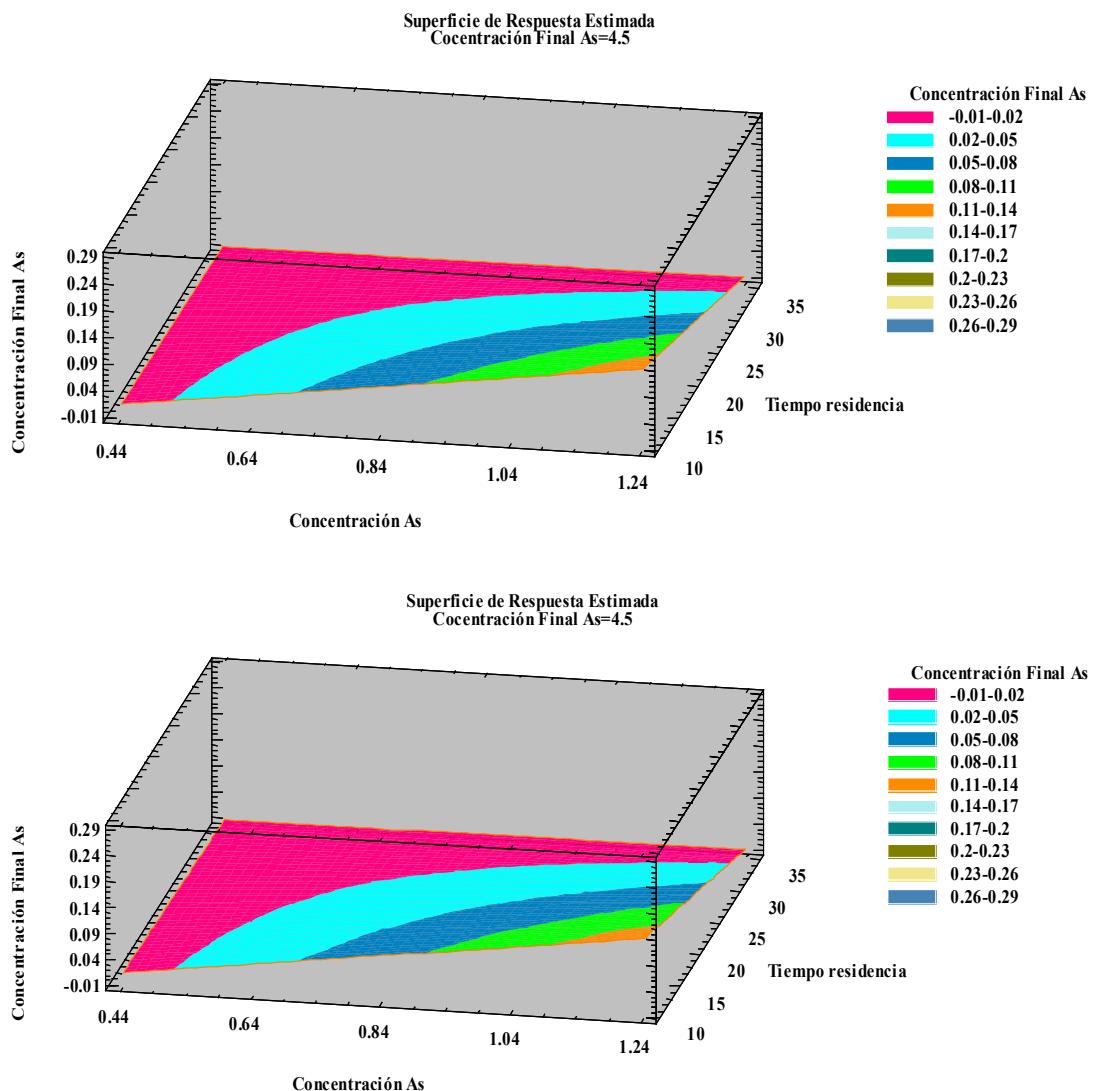


Figura 2. Superficie de respuesta estimada

punto en que haya una disminución en el cambio de la concentración final de arsénico. Este punto representa la mejor condición de operación del proceso de electrocoagulación con el sistema y la configuración evaluados. El programa generó un modelo matemático a partir de datos experimentales. Este modelo encontró los valores óptimos de las variables en estudio, como las concentraciones iniciales de arsénico de 0,445 mg/l y 1,204 mg/l, y el tiempo de 5 a 40 minutos. La densidad de corriente se mantuvo constante en 4,50 A/cm², lo que logró una eliminación de 0,008 mg/l de arsénico (Figura 3).

El modelo matemático generado a partir de los datos experimentales encontró que los valores óptimos de las variables en estudio son una concentración

inicial de arsénico (Co) de 0,445 mg/l a 1,204 mg/l y un tiempo de residencia (TR) de 5 a 40 minutos. Manteniendo constante la densidad de corriente (DC) a un nivel de 4,50 A/cm², se logró niveles de eliminación de 0,008 mg/l de arsénico.

El análisis de superficie de respuesta mostró que la concentración de arsénico en agua y el tiempo de residencia tienen un efecto positivo significativo en el proceso. Sin embargo, la densidad de corriente en la electrocoagulación no mostró una significancia estadística destacable.

La variabilidad aleatoria en la respuesta ajustó el efecto de la concentración de arsénico en el proceso de electrocoagulación.

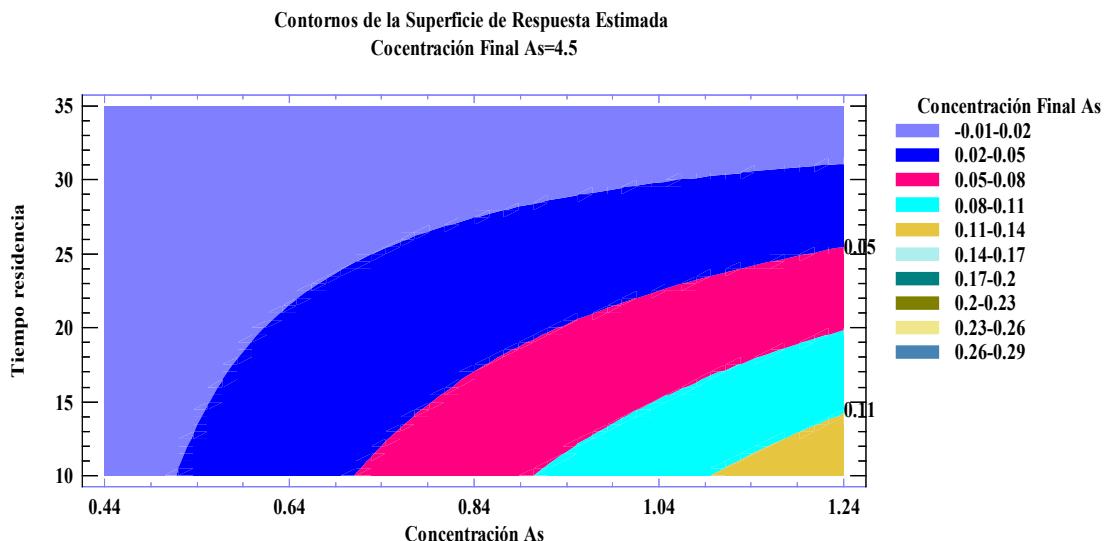


Figura 3. Comportamiento de Arsénico cuando varía la concentración y tiempo de residencia manteniendo constante la densidad de corriente a 4,5 A/cm²

Las líneas de contorno en la superficie de relación concentración-tiempo de residencia muestran la región óptima del proceso de la electrocoagulación. Se sugiere aumentar gradualmente la concentración hasta encontrar el punto en que haya una disminución en el cambio de la concentración final de arsénico.

Kobya *et al.* (2011) determinó que las condiciones operativas óptimas eran pH de 6,5 y un tiempo de funcionamiento de 12,5 minutos para el electrodo de hierro, y un pH de 7 y un tiempo de funcionamiento de 15 minutos para el electrodo de aluminio, concentración de arsénico de 75 µg/l a 500 µg/l. La concentración de arsénico en el agua se redujo a menos de 10 µg/l utilizando electrodos de hierro y aluminio, y los electrodos de aluminio mostraron una mayor eficiencia de eliminación de arsénico.

El estudio realizado por Kumar *et al.* (2004) evaluó la eficacia de materiales de electrodos de hierro, aluminio en la eliminación del arsénico. Se encontró que los electrodos de hierro fueron más efectivos que los de aluminio, logrando reducir la concentración de arsénico en el agua a menos de 10 µg/l. Se observó que una mayor densidad de corriente de 0,65 y 1,53 mA/cm² resultaba en una eliminación más rápida de arsénico. El pH del agua entre 6 a 8 no tuvo un efecto significativo en la eliminación de arsénico. La electrocoagulación fue más eficiente en la eliminación de As^{3+} que la coagulación química, mientras que la eliminación de As^{5+} fue similar en ambos procesos. Se sugiere que el mecanismo de eliminación de As^{3+} por electrocoagulación implica la oxidación a As^{5+} y su posterior eliminación

mediante adsorción/complejación con hidróxidos metálicos generados en el proceso.

Conclusiones

La concentración de arsénico en agua en el punto de monitoreo P-A, de agosto a mayo de 0,669 mg/l a 1,209 mg/l en los meses de junio a julio de 0,445 mg/l a 0,563 mg/l. En el punto de monitoreo P-B, la concentración de arsénico en el agua es de 0,337 mg/l a 0,365 mg/l de agosto a mayo, y de 0,104 mg/l a 0,085 mg/l en junio y julio. Durante el periodo de monitoreo, se observa una zona de inestabilidad en la concentración de arsénico, influenciada por las condiciones climáticas de Ananea, que se dividen en temporada de lluvias de agosto a abril y temporada de estiaje en junio y julio, con temperaturas que desciden drásticamente.

La concentración de arsénico en los sedimentos en el punto P-A, varía entre 61,760 mg/kg y 218,356 mg/kg, mientras que en el punto P-B varía entre 21,333 mg/kg y 164,386 mg/kg. El cambio estacional y las condiciones climáticas tienen un efecto directo en la concentración de arsénico en los sedimentos. La concentración de arsénico es ligeramente anómala debido a estos factores, así como a la reducción de la actividad minera durante los meses junio y julio debido a condiciones climáticas severas.

La electrocoagulación es una alternativa de remediación de arsénico en aguas con una variable respuesta significativa con un valor de significancia de la probabilidad de error estándar de 0,379, el

R^2 ajustado de 0,9566 resultado muy próximo que indica una buena correlación de los datos de los factores concentración de arsénico, y la densidad de corriente no tienen un efecto estadístico significativo a los niveles estudiados y para un nivel de confianza de 95 %, mientras que el tiempo de residencia sí presentó una significancia estadística de 3,91 % que es menor al 5 %, a un nivel de significancia para esta prueba del 5 %. Con los factores cuyos valores-p menor que 0,05, que son significativamente diferentes de cero.

Referencias

- Apaza Campos, Rolando, y Miguel Elias. Calcina Benique. 2014. «Contaminación natural de aguas subterráneas por arsénico en la zona de Carancas y Huata, Puno». *Revista de Investigaciones Altoandinas* 16 (1): 51-58.
- Azcue, JM, y JONriagu. 1995. «Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario». *Journal of Geochemical Exploration* 52 (1-2): 81. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00032-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00032-7).
- Bharath, M, B Krishna, y B Manoj. 2018. «A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment». *International Journal of ChemTech Research* 11 (03): 289-302. <https://doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110333>.
- Borba, R P, B R Figueiredo, B Rawlins, y J Matschullat. 2003. «Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil». *Environmental Geology* 44 (1): 39-52. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0733-6>.
- Bowell, R J. 1994. «Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils». *Applied Geochemistry* 9 (3): 279-86. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90038-8).
- Boyle, R, y I Jonasson. 1973. «The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting». *Journal of Geochemical Exploration* 2 (3): 251-96. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(73\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0375-6742(73)90003-4).
- Chaplin, M F. 2001. «Water: its importance to life». *Biochemistry and Molecular Biology Education* 29 (2): 54-59. <https://doi.org/10.1111/j.1539-3429.2001.tb00070.x>.
- Craw, D, D Chappell, A Reay, y D Walls. 2000. «Mobilisation and attenuation of arsenic around gold mines, east Otago, New Zealand». *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 43 (3): 373-83. <https://doi.org/10.1080/00288306.2000.9514894>.
- Dorleku, M K, D Nukpezah, y D Carboo. 2018. «Effects of small-scale gold mining on heavy metal levels in groundwater in the Lower Pra Basin of Ghana». *Applied Water Science* 8 (5). <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0773-z>.
- Drahota, P, J Rohovec, M Filippi, M Mihaljevi, P Rychlovský, y Č Václav. 2009. «Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic». *Science of the Total Environment* 407 (10): 3372-84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.009>.
- Eduful, M, K Alsharif, A Eduful, M Acheampong, J Eduful, y L Mazumder. 2020. «The Illegal Artisanal and Small-scale mining (Galamsey) 'Menace' in Ghana: Is Military-Style Approach the Answer?». *Resources Policy* 68:101732. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101732>.
- Escalera, R, y M Ormachea. 2017. «Hidroquímica de la presencia natural de arsénico en aguas subterráneas de áreas suburbanas de Cochabamba-Bolivia y evaluación de la viabilidad técnica de procesos de remoción». *Investigación & Desarrollo* 1 (17): 27-41. <https://doi.org/10.23881/idupbo.017.1-3i>.
- Ferguson, J F, y J Gavis. 1972. «A review of the arsenic cycle in natural waters». *Water Research* 6 (11): 1259-74. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90052-8).
- Francisca, Franco M., y Magali E. Carro Pérez. 2014. «Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-flocculación». *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 30 (2): 177-90.
- García-Lara, A M, C Montero-Ocampo, F Equihua-Guillen, J E Camporredondo-Saucedo, R

- Servin-Castaneda, y C R Muñiz-Valdes. 2014. «Arsenic Removal from Natural Groundwater by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology». *Journal of Chemistry*, n.º 1, 1857625. <https://doi.org/10.1155/2014/857625>.
- Garcia-Segura, Sergi, Maria Maesia S G Eiband, Jailson Vieira de Melo, y Carlos Alberto Martínez-Huitle. 2017. «Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies». *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801:267-99. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>.
- Garelick, H., H. Jones, A. Dybowska, y E. Valsami-Jones. 2008. «Arsenic Pollution Sources». En *Reviews of Environmental Contamination Volume 197: International Perspectives on Arsenic Pollution and Remediation*, 197:17-60. New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-79284-2_2.
- Gasque Silva, Laura. 2013. «Arsénico, el elemento inclasificable». *Educación Química* 24:495-500. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72519-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72519-9).
- Johnston, R, y H Heijnen. 2015. «Safe Water Technology for Arsenic Removal». *Safe Water Technology for Arsenic Removal*, 1-22.
- Kazapoe, R, y E Arhin. 2019. «Determination of local background and baseline values of elements within the soils of the Birimian Terrain of the Wassa Area of Southwest Ghana». *Geology, Ecology, and Landscapes* 5 (3): 199-208. <https://doi.org/10.1080/24749508.2019.1705644>.
- Khatri, N, y S Tyagi. 2014. «Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas». *Frontiers in Life Science* 8 (1): 23-39. <https://doi.org/10.1080/21553769.2014.933716>.
- Kobya, M, U Gebologlu, F Ulu, S Oncel, y E Demirbas. 2011. «Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes». *Electrochimica Acta* 56 (14): 5060-70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.086>.
- Kumar, P R, S Chaudhari, K C Khilar, y S P Mahajan. 2004. «Removal of arsenic from water by electrocoagulation». *Chemosphere* 55 (9): 1245-52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.025>.
- la Peña-Torres, A De, I Cano-Rodriguez, A Aguilera-Alvarado, Z Gamino-Arroyo, E Gomez-Castro, M Gutierrez-Valtierra, y S Soriano-Perez. 2012. «Adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de fierro sintéticos como modelo de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación de jales mineros». *Revista mexicana de ingeniería química* 11 (3): 495-503.
- Lakshmanan, D, D A Clifford, y G Samanta. 2009. «Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation». *Environmental Science and Technology* 43 (10): 3853-59. <https://doi.org/10.1021/es8036669>.
- Langmuir, D, J Mahoney, y J Rowson. 2006. «Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (12): 2942-56. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.006>.
- Lièvremont, D, PN Bertin, y MCLett. 2009. «Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes». *Biochimie* 91 (10): 1229-37. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2009.06.016>.
- Loayza Choque, Edwin, y A Galoso Carrasco. 2008. «Implicancias Ambientales por la Actividad Minera de la zona de Ananea en la Cuenca del Río Ramis». *Revista de Geología*. Vol. 5. INGEMMET. Boletín, Serie E: Minería; n.º 5. Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico - INGEMMET. <https://hdl.handle.net/20.500.12544/352>.
- López-Guzmán, M, M T Alarcón-Herrera, J R Irigoyen-Campuzano, L A Torres-Castañón, y L Reynoso-Cuevas. 2019. «Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation». *Science of the Total Environment* 678:181-87. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.400>.

- Luján, J. C. 2001. «Un hidrogel de hidróxido de aluminio para eliminar el arsénico del agua». *Revista Panamericana de Salud Pública* 9 (5): 302-5. <https://doi.org/10.1590/S1020-49892001000500003>.
- Macur, R. E., J. T. Wheeler, T. R. McDermott, y W. P. Inskeep. 2001. «Microbial Populations Associated with the Reduction and Enhanced Mobilization of Arsenic in Mine Tailings». *Environmental science & technology* 35 (18): 3676-82. <https://doi.org/10.1021/es0105461>.
- Madhavan, N., y V. Subramanian. 2000. «Sulphide mining as a source of arsenic in the environment». *Current Science* 78 (6): 702-9. <http://www.jstor.org/stable/24103885>.
- Méndez-Ortiz, Blanca Adriana, Alejandro Carrillo-Chávez, Marcos Gustavo Monroy-Fernández, y Gilles Levresse. 2012. «Influencia del pH y la alcalinidad en la adsorción de As y metales pesados por oxihidróxidos de Fe en jales mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag». *Revista mexicana de ciencias geológicas* 29:639-48.
- MINAM. 2013. *Decreto Supremo N° 002-2013*. *Diario el Peruano*. <https://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wp-content/uploads/sites/22/2013/10/D-S-N-002-2013-MINAM.pdf>.
- MINAM. 2017. *Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM*. *Diario El Peruano*, 7 de junio. <https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf>.
- Mohora, E, S Rončević, J Agbaba, K Zrnić, A Tubić, y B Dalmacija. 2018. «Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (1): 512-19. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.042>.
- Morales Cabrera, D. U., E. Avendaño Cáceres, D. Zevallos Ramos, J. Fernández Prado, Z. L. Mendoza Rodas, y A. Torres Ventura. 2017. «Arsénico total no deseado ante valores referenciales de pH en agua superficial». *Revista De Investigaciones Altoandinas - Journal of High Andean Research* 19 (3): 305-12. <https://doi.org/10.18271/ria.2017.295>.
- Müller, S, T Behrends, y C M van Genuchten. 2019. «Sustaining efficient production of aqueous iron during repeated operation of Fe(0)-electrocoagulation». *Water Research* 155:455-64. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.060>.
- Nidheesh, P. V., y T. S. A. Singh. 2017. «Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism». *Chemosphere* 181:418-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>.
- Sharma, V K, y M Sohn. 2009. «Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation». *Environment International* 35 (4): 743-59. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>.
- Smedley, P L, y D G Kinniburgh. 2002. «A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters». *Applied Geochemistry* 17 (5): 549-70. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- Tabelin, C B, M Silwamba, F C Paglinawan, A J S Mondejar, H G Duc, V J Resabal, E M Opiso, et al. 2020. «Solid-phase partitioning and release-retention mechanisms of copper, lead, zinc and arsenic in soils impacted by artisanal and small-scale gold mining (ASGM) activities». *Chemosphere* 260:127574. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127574>.
- Wedeppohl, K. H. 1969. *Handbook of Geochemistry*. 1.^a ed. Springer Berlin, Heidelberg.
- Welch, Alan H., D.B. Westjohn, Dennis R. Helsel, y Richard B. Wanty. 2000. «Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry». *Groundwater* 38 (4): 589-604. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb00251.x>.
- Xu, H, B Allard, y A Grimvall. 1991. «Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment». *Water Air Soil Pollut* 57:269-78. <https://doi.org/10.1007/BF00282890>.