

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE BUENOS AIRES – ITBA

ESCUELA DE TECNOLOGÍA



**Abatimiento biológico de arsénico en agua: revisión de los
métodos actualmente disponibles; propuesta de un
prototipo innovador a escala de laboratorio diseñado para
zonas rurales y estudio de la factibilidad de su aplicación en
la Argentina**

AUTOR: Lic. Castro, Luciana Marina

DIRECTOR: Dra. Figuerola, Eva

CO-DIRECTOR: Dr. Dotto, Cristian

**TESIS PRESENTADA PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGÍSTER EN
GESTIÓN AMBIENTAL**

BUENOS AIRES

SEGUNDO CUATRIMESTRE, 2022

Dra. Eva Figuerola

Dr. Cristian Dotto

Dra. Luciana Castro

Índice

Resumen.....	3
Introducción.....	4
Estado de la tecnología.....	17
Fitorremediación.....	17
Reducción de arsénico mediante bacterias sulfato reductoras (BSR).....	20
Biometilación y Biovolatilización.....	21
Biosorción.....	26
Biooxidación.....	29
Justificación del método elegido.....	32
Desarrollo.....	36
Revisión de las configuraciones utilizadas en estudios previos sobre biooxidación.....	36
Revisión de las configuraciones utilizadas en estudios previos sobre biosorción.....	42
Resultados y Discusión.....	43
Actividades y metodología del ensayo a escala de laboratorio.....	47
Evaluación de criterios involucrados en la factibilidad de implementación en la región afectada seleccionada de nuestro país.....	51
Conclusión.....	60
Referencias.....	62

Resumen

El arsénico es un metaloide tóxico para el consumo humano y se puede encontrar naturalmente tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas. En Argentina, esta problemática aqueja a provincias tales como Córdoba, Chaco, Santiago del Estero y Tucumán, entre otras, donde los niveles de concentración de arsénico en agua se encuentran muy por encima del límite de 10 $\mu\text{g/l}$ establecido por el Código Alimentario Argentino (CAA). El consumo de aguas arsenicales, puede causar serios problemas de salud a largo y mediano plazo, tales como cáncer en diversos órganos y afecciones cutáneas severas. Es por esto que, proponemos un método biológico innovador para lograr disminuir la concentración de arsénico en aguas subterráneas de zonas rurales en la provincia de Chaco, mediante la biooxidación del As (III) a As (V), y la posterior biosorción de As (V) en cáscara de soja. Ambas técnicas serán planteadas en un prototipo a escala de laboratorio para luego evaluar la factibilidad de su implementación en el país.

Introducción

La presencia de arsénico en agua puede ocasionar problemas de salud graves. Según estudios realizados en distintas partes del mundo, el consumo de aguas con arsénico puede provocar cáncer de pulmón y de riñón, así como también problemas gástricos y neurológicos (C. Hopenhayn-rich, Biggs, and Smith 1998; M. I. Litter et al. 2019a). En nuestro país, el conjunto de síntomas y signos asociados al consumo de agua o alimentos contaminados con arsénico se denomina hidroarcanisismo crónico regional endémico (HACRE), y comprende el engrosamiento palmoplantar, la hiperqueratosis, el aumento de la pigmentación de la piel y el desarrollo de cáncer de piel, pulmón, hígado, estómago, páncreas y vejiga (Tchounwou et al. 2019; M. I. Litter et al. 2019a; Rahman et al. 2018). Se ha informado un 30% de mortalidad en pacientes con HACRE que desarrollan estas patologías (M. I. Litter et al. 2019a; Esteban et al. 2015). Adicionalmente, la producción agrícola es afectada por la salinidad y la presencia de altas concentraciones de arsénico en las aguas de riego, factor que constituye un potencial tóxico para los cultivos de frutas, verduras y cereales, así como también, para el consumo animal, lo cual disminuye la calidad de la carne y de la leche (M. Litter 2018; Sharma et al. 2014).

En Argentina, este problema perjudica a alrededor de 14 millones de personas, principalmente en las provincias de Chaco, Salta, Tucumán, Santa Fe, La Pampa, Córdoba y Santiago del Estero (Fig. 1) (M. Litter 2018). En la provincia de Buenos

Aires el acuífero Pampeano es el responsable de la presencia de arsénico en la región, cuyas aguas contienen entre 0,1 y 0,5 mg/l (M. Litter 2018).

En las áreas rurales del norte de Argentina, más precisamente en Chaco, Formosa y Santiago del Estero, los niveles de arsénico en agua superan más de 10 veces la concentración de 10 $\mu\text{g/l}$ recomendada por la organización mundial de la salud (OMS) y el código alimentario argentino (CAA), mientras que en algunas zonas llegan a los 800 $\mu\text{g/l}$ (Nicolli et al. 2012; Smedley and Kinniburgh 2002; Smedley et al. 2005).

El origen del arsénico en el agua puede ser antropogénico o natural. El origen natural, más importante en nuestro país, se debe a la interacción de las aguas superficiales o subterráneas, con los sedimentos, rocas y emisiones geotérmicas y volcánicas, los cuales permiten la liberación y especiación de arsénico en el agua (M. L. Gomez M. T. Blarasin 2009; M. Litter 2018; JH Huang et al. 2014). El origen antropogénico puede atribuirse a los residuos de minas subterráneas o efluentes de industrias metalúrgicas, así como también al uso de fertilizantes, insecticidas y combustibles fósiles (Matos et al. 2017; Cavalca et al. 2013). En la región norte de la llanura chaco-pampeana, las áreas volcánicas e hidro-geotermales de la cordillera de los Andes son una fuente natural de arsénico las cuales dan lugar a concentraciones de arsénico que van de 470 a 770 $\mu\text{g/l}$ en aguas superficiales y de 50 a 9,900 $\mu\text{g/l}$ en las fuentes geotermales (Nicolli et al. 2012; M. Litter 2018). Desde los terrenos de esta zona, los

cuales poseen sedimentos del cenozoico y vidrio volcánico, se moviliza el arsénico hacia las napas de agua. (M. Litter 2018).

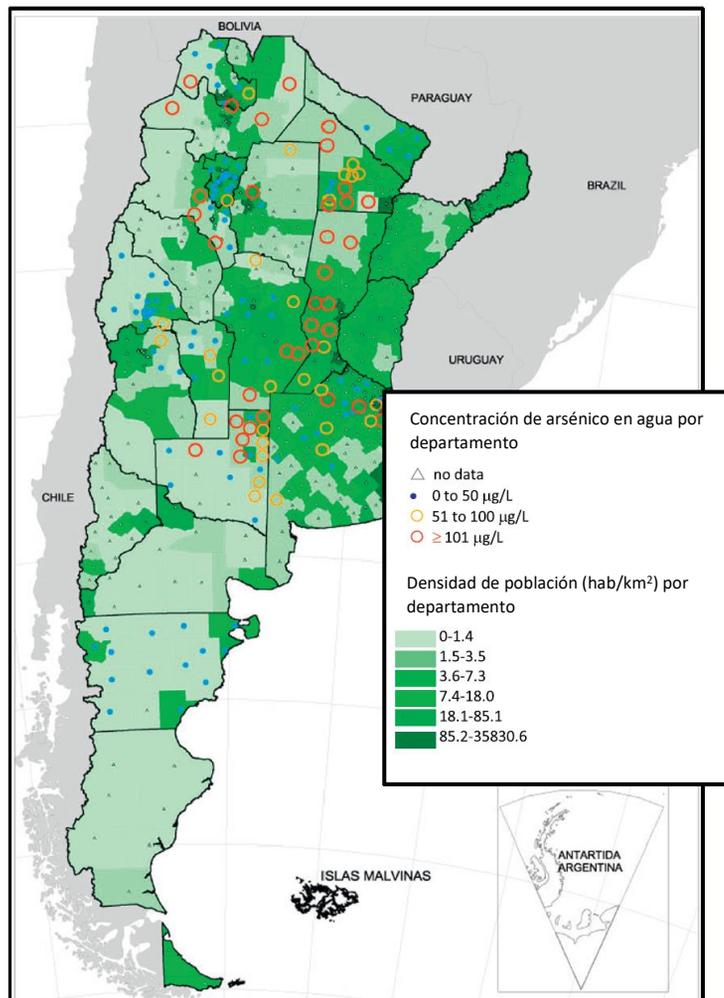


Figura 1.- Mapa de Argentina con la localización de zonas afectadas por arsénico y el rango de concentración en cada departamento muestreado. Adaptado de Litter et al. 2018.

Existen cuatro factores que controlan la presencia de arsénico en el agua: la fuente primaria (rocas, sedimentos o fuentes geotérmicas y volcánicas), la movilización-retención en la interfase sólido-agua, el transporte en solución y la concentración en el agua subterránea bajo distintas condiciones climáticas (Fig. 2) (Nicolli et al. 2012). Cada factor depende de las características hidrogeoquímicas de la zona, por ejemplo,

de los distintos estratos que conforman el acuífero contaminado, la infiltración del agua de lluvia, la evaporación, el bombeo de agua subterránea, el pH y la presencia de otros iones como el F^- , Na^+ , entre otros elementos traza (Fig. 3) (Nicolli et al. 2012).



Figura 2.- Factores que afectan la presencia de arsénico en agua.

El clima, también puede ser un determinante de la contaminación de agua subterránea con arsénico. Así por ejemplo, en regiones de climas áridos y semiáridos, la evaporación de agua conduciría a un consecuente aumento en la concentración de arsénico en el agua, como ocurre en la llanura Chaco-Pampeana (Bundschuh, Litter, and Ciminelli 2010).

El arsénico puede movilizarse en el agua subterránea tanto en condiciones reductoras u oxidantes (M. L. Gomez M. T. Blarasin 2009; Patrick H. Masscheleyn 1991). En

ambientes oxidantes, el arsénico se mueve desde los sólidos hacia el agua debido a dos fenómenos complementarios: la desorción a pH elevado, o la oxidación de sulfuro a pH menor que 7 (Fig. 4). En condiciones reductoras el arsénico también puede movilizarse, pero en la llanura Chaco-Pampeana, predominan los ambientes oxidantes (Bundschuh, Litter, and Ciminelli 2010).



Figura 3.- Factores que propician la movilización de arsénico de una fase sólida a una fase líquida.

En el suelo y en el agua subterránea, el arsénico inorgánico está presente principalmente como arsenato (As (V)) y arsenito (As (III)). El As (V) es la especie que prevalece en condiciones oxidantes mientras que As (III) predomina en condiciones reductoras. As (III) y As (V) pueden encontrarse juntos porque su transformación es un proceso cinético muy lento (Patrick H. Masscheleyn et al., 1991). A pH 6-7,5 el As (III) está presente en suelo y sedimentos como una especie neutra mientras que el As (V) está presente en su forma aniónica, viéndose favorecidas la

adsorción de As (V) y la movilización del As (III) (Fig. 3) (Sharma et al. 2014). El nivel de toxicidad de los compuestos del arsénico es: MMA(III) > As(III) > As(V) > DMA(V) > MMA(V) (Fig. 5) (M. Litter 2018).

El objetivo principal del tratamiento de agua contaminada con arsénico es remover las formas de As (III) y As (V), siendo el As(III) la forma más tóxica y el As(V) la forma más abundante que se encuentra en el medio ambiente (Cavalca et al. 2013). Como se mencionó anteriormente, las concentraciones de arsénico de las zonas afectadas de Argentina se encuentran en niveles muy superiores a los permitidos por el CAA, por lo que existe una demanda creciente de métodos que permitan la remoción de estas formas de arsénico (Cavalca et al. 2013).

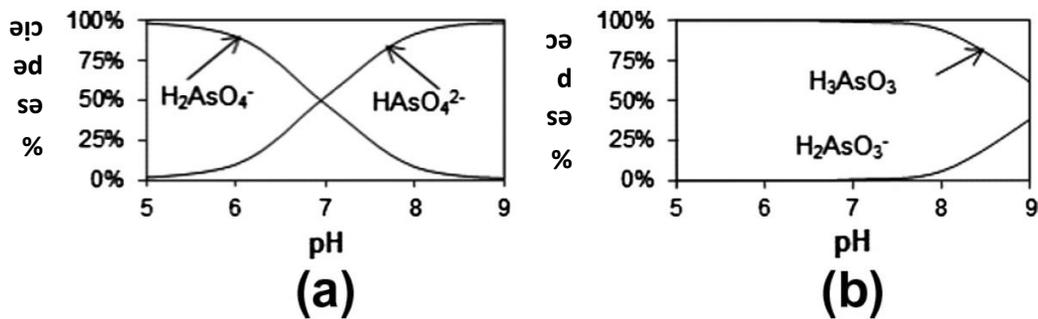
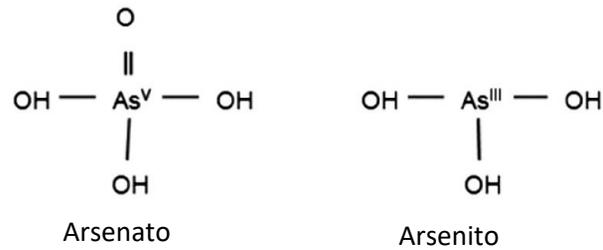


Figura 4.- Esquema adaptado de Sharma et al. 2013. Especiación de Arsenato (As (V)) y arsenito (As (III)) en función del pH.

Arsénico Inorgánico



Arsénico orgánico

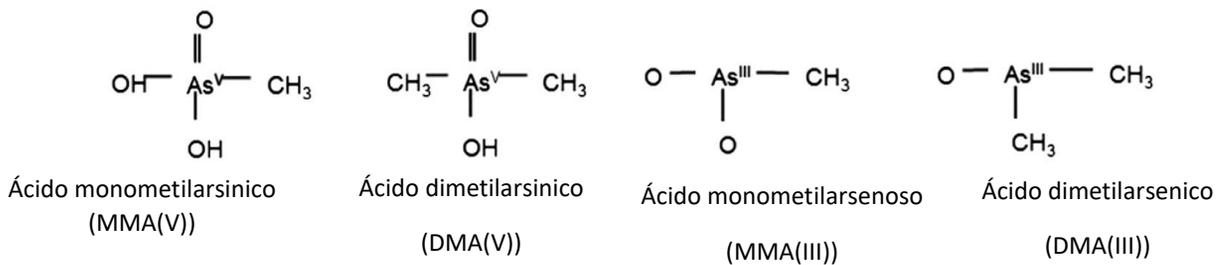


Figura 5.- Especies de arsénico (Esquema tomado de Sharma et al. 2014)

En la actualidad, existen varias técnicas para abatir el arsénico en agua, siendo las más utilizadas la ósmosis reversa, el intercambio iónico y la coagulación-floculación, las cuales permiten la remoción conjunta de varios contaminantes (Upadhyaya et al. 2010); Alka et al. 2021; M. Litter 2018). La ósmosis inversa consiste en un proceso en el cual se aplica una presión externa que se opone a la presión osmótica y hace que el agua pase a través de una membrana semi-permeable en la cual quedarán retenidas distintas sustancias que se desean eliminar, en nuestro caso el arsénico (D. Li and Wang 2010; Alka et al. 2021). Este proceso puede verse afectado por el tamaño del poro y su distribución, la morfología de la membrana, la carga de su superficie, el material con el que está hecha y las condiciones de operación (Víctor-ortega and

Ratnaweera 2017). Entre las desventajas que presenta este método se pueden mencionar el costo de la membrana y su continuo recambio, el consumo eléctrico que conlleva su funcionamiento y la cantidad de agua de rechazo que produce, la cual está concentrada en iones que no atraviesa la membrana y luego es descartada (porcentaje de recuperación del agua es de entre 40-60%) (M. Litter 2018). Además, se requiere de personal capacitado para operarlo y un tratamiento previo del arsenito (M. Litter 2018). Como se mencionó anteriormente, la remoción de arsenato es más completa que la remoción de arsenito porque al pH típico usado (pH 6-7,5), el arsenato existe como forma aniónica mientras que el arsenito está presente en una forma molecular neutra en solución acuosa, lo cual complica su rechazo (Abejón, Garea, and Irabien 2015; Chan and Dudeney 2008). El uso de un agente oxidante, como el cloro, puede mejorar la tasa de remoción de arsénico cuando está en forma de As (III) (Abejón, Garea, and Irabien 2015; Chan and Dudeney 2008). La función del agente oxidante puede ser reemplazada por microorganismos capaces de transformar As (III) a As (V), y así mejorar la eficiencia de remoción de arsenito (Abejón, Garea, and Irabien 2015; Chan and Dudeney 2008).

El otro proceso más utilizado a escala productiva es el intercambio aniónico. En este caso, la remoción se basa en el intercambio de los aniones presentes en la resina, por aquellos presentes en la solución que la atraviesa. Se produce una transferencia de masa entre un sólido y una fase líquida (Alka et al. 2021; Bórquez, Ferrer, and Bo 2016), reduciendo la dureza del agua y extrayendo los contaminantes como el arsénico. La eficiencia del proceso depende del equilibrio entre la resina y el líquido, también

de la tasa de transferencia de masa, de los sólidos disueltos totales, de la cantidad de sales que contiene el agua y de la especie de arsénico, siendo el As (V) la única que puede ser retenida en este proceso (Alka et al. 2021). Las resinas son, generalmente, de un polímero sintético, deben ser regeneradas periódicamente y el agua debe ser tratada previamente para evitar disminuir la eficiencia de la resina (Bórquez, Ferrer, and Bo 2016).

Por otro lado, la coagulación y floculación también se utiliza para abatir el arsénico en agua y consiste en el agregado de un agente coagulante para que se formen flóculos (Dadwal and Mishra 2017). Para esto se usan sustancias a base de hierro (Fe) y aluminio (Al) mayormente, y polímeros cargados como coagulantes (Dadwal and Mishra 2017; Bhakta and Ali 2020). La carga positiva en los coagulantes neutraliza la carga negativa presente en las partículas coloidales y las flocula para luego ser precipitadas (Dadwal and Mishra 2017; Bhakta and Ali 2020). La mayor desventaja de este proceso es la formación de grandes cantidades de barros contaminados con arsénico (Bhakta and Ali 2020).

Además, otra de las técnicas que se utilizan es la nanofiltración, la cual, al igual que la ósmosis inversa, se basa en el uso de membranas con pequeños poros para filtrar, iones monovalentes, multivalentes y pequeñas moléculas orgánicas (Zhang et al. 2020). El tamaño del poro de estas membranas puede variar entre 0,5 a 2 nm de diámetro, y tiene una alta selectividad para moléculas pequeñas, pero luego de un tiempo de uso pueden

surgir obstrucciones debido a la acumulación de impurezas y suciedad en la membrana (Zhang et al. 2020).

Los métodos antes mencionados, si bien son efectivos implican costos de funcionamiento muy altos debido al elevado valor económico que requiere la compra de las resinas, sustancias químicas y membranas que deben ser reemplazadas periódicamente. Además, generan un gran volumen de corrientes de descarte, que son difíciles de tratar o disponer de forma segura (M. Litter 2018; Upadhyaya et al. 2010).

Existen plantas de tratamiento de ósmosis inversa instaladas en las provincias de Santa Fe, Córdoba, Buenos Aires y La Pampa (M. Litter 2018). En la provincia de Buenos Aires hay 52 plantas de ósmosis inversa, 11 de coagulación-floculación y 3 de nanofiltración (M. I. Litter et al. 2019b). En localidades de la provincia de Buenos Aires, como Gonzalez Catán y Virrey del Pino, 400000 habitantes se benefician de la planta de ósmosis inversa, mientras que en provincias como Salta, San Juan, Santa Fé y Chaco existen proyectos y prototipos de nuevas tecnologías, instalados en pequeñas localidades rurales y escuelas, pero que aún no fueron escaladas (M. I. Litter et al. 2019b). Es en estas últimas áreas donde la extracción de agua subterránea se realiza a través de pozos directos y no tienen acceso a agua de red segura (Fig. 6).

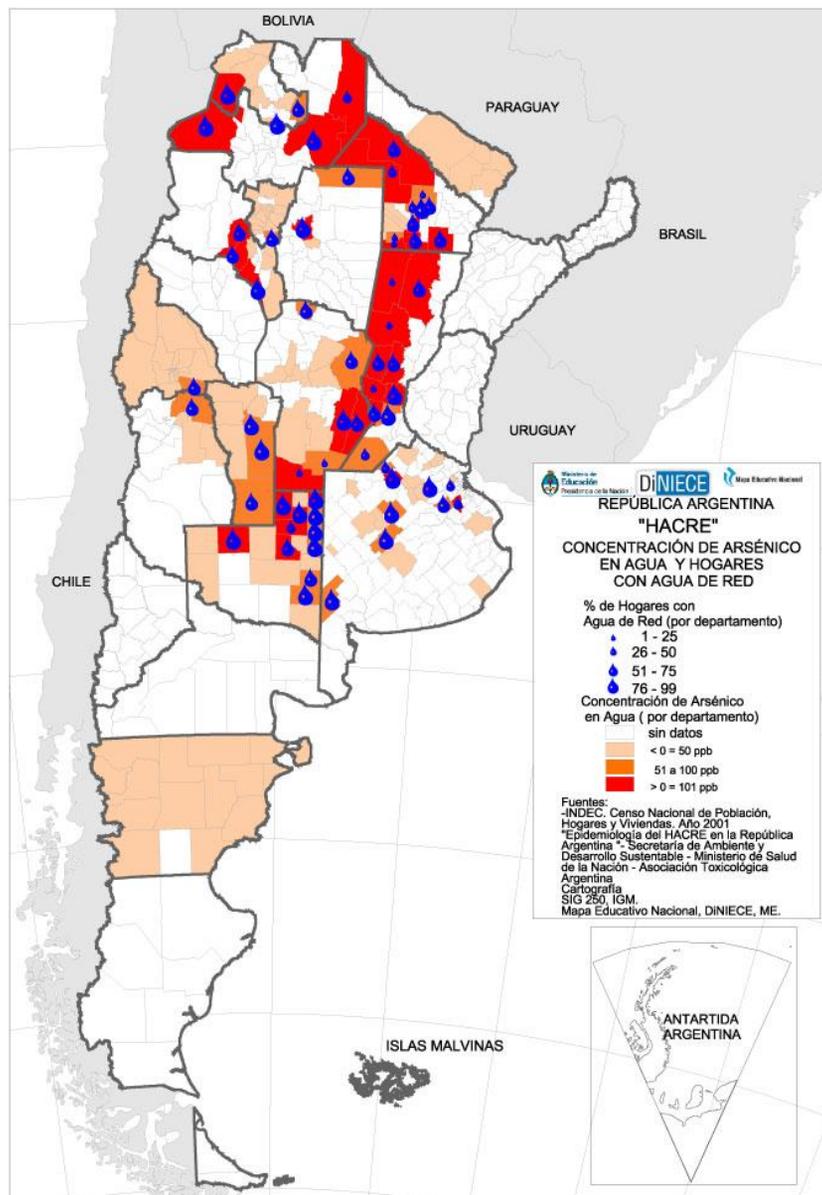


Figura 6.- Mapa de porcentaje de hogares beneficiados con agua de red y la concentración de arsénico por departamento.

Dada la situación actual y la necesidad de contar con métodos que minimicen el impacto ambiental y reduzcan costos, se cuestiona la posibilidad de implementar métodos biológicos para la remoción de arsénico. Varios de estos se han propuesto para la remoción de arsénico, basados en procesos de fitoremediación, biosorción,

biometilación y oxidación-reducción, aunque en Argentina no se ha implementado ninguno de estos hasta el momento (M. Litter 2018; S. Wang and Zhao 2009, Chung et al. 2007; Lièvremon, Bertin, and Lett 2009).

Hipótesis: Los estudios realizados hasta el momento sobre la relación entre la microbiología y el arsénico en los acuíferos son escasos y se cuenta con muy poca información sobre las comunidades de microorganismos con potencial de transformar arsénico naturalmente (Crognale et al. 2017). Además, se considera que las actuales tecnologías, utilizadas para la remoción de arsénico, son costosas y complejas mientras que los métodos biológicos de abatimiento pueden ser una alternativa económica, amigable con el medio ambiente y de un formato simple para su aplicación a pequeña escala. Por estas razones, proponemos como hipótesis que es posible encontrar un método biológico y un esquema experimental que permita abatir el arsénico a escala de laboratorio, para luego poder escalarlo. Una vez hecho esto se podría brindar una solución a esta problemática en zonas de nuestro país que poseen aguas contaminadas con dicho metaloide.

Objetivo general: Analizar y comparar críticamente los métodos biológicos de remoción de arsénico descritos hasta el momento, con el objeto de seleccionar el o los más prometedores y proyectar un ensayo a escala de laboratorio que permita predecir la posibilidad de implementación en el contexto del país.

Objetivos específicos:

1. Analizar y comparar distintos métodos biológicos utilizados para la remoción de arsénico en agua destinada al consumo.
2. Plantear un ensayo innovador a escala de laboratorio para su posterior optimización en la remoción de arsénico.
3. Evaluar la factibilidad de implementación en alguna región de Argentina particularmente afectada por la presencia de aguas arsenicales.

Estado de la tecnología

Se han desarrollado tanto a escala de laboratorio como productiva, distintas formas de explotar las capacidades microbianas y vegetales, de tolerar la presencia e incorporación de arsénico, para su abatimiento de aguas contaminadas. Estas técnicas se pueden llevar a cabo en el mismo sitio en donde se encuentra la fuente de agua, o en reactores alejados del sitio contaminado, es decir *in situ* o *ex situ*. Es por esto que, a continuación se analizan

y comparan distintos métodos tanto utilizando microorganismos como plantas, para la remediación de aguas contaminadas con arsénico.

Fitorremediación

La fitorremediación de suelos y agua consiste en el uso de plantas para absorber arsénico (Alka et al. 2021; Yan et al. 2019; Daiane et al. 2019). Para esto, se necesita de especies que sean tolerantes y que posean un mecanismo de absorción para luego hiperacumular el arsénico (Alka et al. 2021). Entre las ventajas de este procedimiento, se puede destacar que es un método económico, con bajo impacto ambiental, de fácil manejo y que se ha aplicado anteriormente de forma exitosa en ensayos de laboratorio (Alka et al. 2021; Yan et al. 2019; Daiane et al. 2019). Existen varias especies que han sido utilizadas para remediar suelos, como *Pteris Vittata*, *Lemna valdiviana*, *Solanum nigrum*, entre otras (Yan et al. 2019; Daiane et al. 2019; Mukherjee et al. 2018; Thakur et al. 2019). Además, estos organismos pueden ser modificados genéticamente para mejorar su eficiencia para acumular metales (Yan et al. 2019). Entre las desventajas al usar este método se pueden mencionar, el requerimiento de condiciones climáticas específicas, necesarias para el crecimiento de la especie seleccionada, y también el espacio necesario para alcanzar la cantidad de individuos que permitan abatir el contaminante de la zona (Yan et al. 2019). Por otra parte, la especie que sea seleccionada debe ser no comestible y de rápido crecimiento con una gran biomasa, para poder acumular la mayor concentración posible de arsénico (Mukherjee et al. 2018). Para que las plantas puedan absorber el metaloide, el suelo debe poseer un pH

y condiciones redox óptimas, así como también la concentración de fosfatos y nitratos debe ser la adecuada para una mejor absorción (Daiane et al. 2019).

Entre los mecanismos que puede utilizar una planta para tolerar o acumular el arsénico se pueden mencionar las siguientes (Atabaki et al. 2020; Alka et al. 2021; Thakur et al. 2019):

- Fitodegradación
- Fitoacumulación
- Fitoestabilización
- Fitofiltración
- Fitovolatilización
- Rhizodegradación

A nivel celular, estas distintas formas de abatir el arsénico pueden evidenciarse por la acumulación del metaloide en la vacuola, de tejidos como raíces, tallos y hojas, la cual está compuesta mayoritariamente por agua y ocupa casi todo el volumen de una célula vegetal. Además, puede ser volatilizado mediante la transpiración natural de las hojas de la planta a través de los poros llamados estomas. En cuanto a su estabilización, las plantas pueden impedir la movilización del arsénico en el suelo (Thakur et al. 2019).

Atabaki et al. (2020) realizaron una caracterización de una planta acuática, *Neptuna oleracea*, la cual presentó una buena tolerancia al ser expuesta hasta 30 ppm de arsénico. Sin embargo, al aumentar esta concentración su morfología comenzó a verse afectada.

Si bien, ciertas plantas pueden absorber o estabilizar ambas especies de arsénico, As (III) y As (V), algunas absorben mejor el As (V), es por esto que se requiere de la oxidación del As (III) para lograr un verdadero abatimiento. Para esto, se inocula la planta de interés con bacterias beneficiosas que lleven a cabo la oxidación del As (III) (Yang et al. 2020; Alka et al. 2021; Thakur et al. 2019).

Reducción de arsénico mediante bacterias sulfato reductoras (BSR)

Se ha visto que la estimulación de BSR nativas en acuíferos ha resultado exitosa para lograr bajar la concentración de arsénico, mediante la reducción de sulfato y la posterior formación de fases minerales de tipo sulfhídricas (Fe-S-As) (Alam and McPhedran 2019). Las reacciones que están involucradas en esta atenuación del arsénico en el agua son en primer lugar la reducción de sulfato por BSR para dar sulfuro mediante la respiración anóxica, la cual requiere materia orgánica como fuente de energía. El sulfuro generado puede ser utilizado para formar precipitados insolubles con el arsénico (Fig. 7).

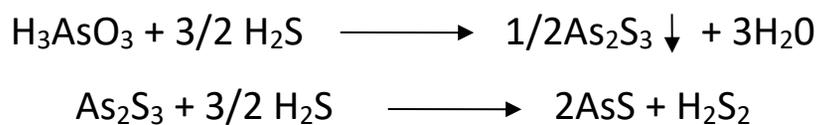


Figura 7.- Reacciones de formación de minerales sulfhídricos para precipitar arsénico.

Algunas de las ventajas que presenta este método de biorremediación *in situ* son: su posible aplicación tanto a pequeña escala (pozos de agua) como también a mediana y gran escala (efluentes mineros), el requerimiento de sustrato de bajo costo, como el sulfato o la melaza, para el crecimiento de las bacterias y que no se necesita de ajustes del pH del agua o un pretratamiento oxidativo del As (III) a As (V) (Alam and McPhedran 2019). Si bien se han realizado ensayo a nivel de laboratorio para probar la efectividad de este tratamiento, los ensayos *in situ* y en reactores a escala real, no han sido numerosos y aún se tienen que probar distintos factores como el cambio estacional de temperatura, el nivel óptimo de sulfato, la concentración de Fe, la cual puede afectar al pH en el reactor, y mantener la concentración de metales traza. En algunos estudios hechos *in situ* se logró un nivel de concentración por debajo del límite establecido por la OMS, alcanzándose un 90% de eficiencia a partir de un nivel de arsénico de 200 µg/l (Alam and McPhedran 2019).

Biometilación y Biovolatilización

La biometilación de arsénico es considerada una estrategia efectiva de detoxificación. La figura 8 muestra las vías de metilación de arsénico en donde se producen las siguientes especies metiladas: MMAs (V), DMAs (III), DMAs (V), TMA_s (V) y TMA_s (III) (Cullen 2014; Di et al. 2019; Rensing 2009). El metabolismo del arsénico inorgánico V (iAsV) involucra dos tipos de reacciones químicas, la reducción de As

pentavalente a trivalente, y la metilación oxidativa de As trivalente para producir metabolitos metilados pentavalentes (Miroslav Styblo, Zuzana Drobná, Iлона Jaspers, Shan Lin 2002; Di et al. 2019). Las enzimas AsV reductasas pueden reducir estas especies de arsénico (Miroslav Styblo, Zuzana Drobná, Iлона Jaspers, Shan Lin 2002). La metilación de arsénico trivalente es catalizada por las arsénico metil-transferasas (ArsM) siendo la S- adenosylmetionina (SAM) la donante del grupo metilo (Styblo et al. 2002; Ye et al. 2012; Cullen 2014; Di et al. 2019). En el suelo, se han encontrado especies metiladas como ácido monometil arsónico (MMAs (V)) y ácido dimetil arsónico (DMAs (III)), mientras que en el aire el arsénico se puede encontrar como gases de arsina (AsH_3), típicos de ambientes anóxicos reductores, siendo más tóxicos que las especies metiladas del suelo (Turpeinen, Haggblom, and Kairesalo 1999).

La biometilación de arsénico está muy extendida en la naturaleza y se ha observado en bacterias como *Rhodopseudomonas palustris*, *Streptomyces* sp. (cepa GSRB54) y *Methanosarcina acetivorans*, especies del género *Pseudomonas*, archeas, hongos, plantas, animales y humanos, y sucede bajo condiciones aeróbicas (Ye et al. 2012; Bentley and Chasteen 2002). Las bacterias capaces de metilar arsénico deben ser evaluadas a la hora de utilizarlas en un reactor debido a que su crecimiento y la eficiencia de metilación depende de la concentración inicial de arsénico, del donante del grupo metilo y de las condiciones de crecimiento, es decir la química del ambiente extracelular (J. Wang et al. 2016). Se han informado eficiencias de remoción de arsénico de hasta 90%, partiendo de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/l}$. Dependiendo dicha eficiencia, del material en el que crecía la película de bacterias

oxidantes (Crognale et al. 2019). Por otro lado, se ha evaluado la eficiencia de distintas cepas bacterianas en la metilación de arsénico, pudiéndose determinar que *G.metallireducens* y *C. pasteurianum* alcanzaron una eficiencia de metilación menor al 0,06%, mientras que *A. rosenii* convirtió el As (III) en especies solubles y volátiles en un 60-80%, siempre dependiendo de la concentración inicial de As (III) (Viacava et al. 2020).

Cabe destacar, que los productos intermediarios pentavalentes MAs (V) y DMAs (V), son mucho menos tóxicos que el arsénico inorgánico (Ye et al. 2012; Cullen 2014; Hayat et al. 2017). Por el contrario, el MAs (III), que puede formarse durante el proceso, es más tóxico que las especies inorgánicas de arsénico (Ye et al. 2012; Chen, Rosen, and Martínez-villegas 2020; Cullen 2014; Hayat et al. 2017).

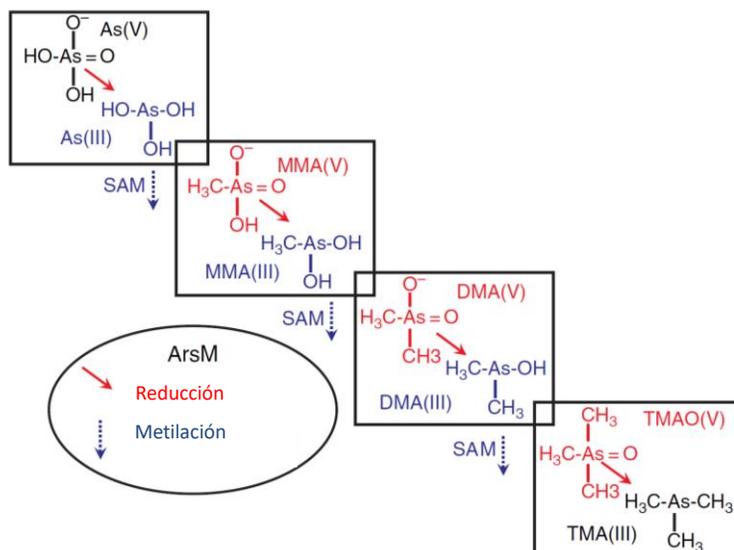


Figura 8.- Vía de metilación del arsénico. Esta vía involucra cuatro pasos de reducción y tres metilaciones para formar TMA(III) a partir de As (V). Adaptado de Rensing 2009.

Los productos finales de la reacción de metilación de arsénico son especies volátiles, las cuales poseen baja toxicidad y pueden ser liberadas a la atmósfera (Xi-Xiang Yin, Jian Chen, Jie Qin, Guo-Xin Sun, Barry P. Rosen 2011; Huang et al. 2016; P. Wang et al. 2014; Hayat et al. 2017). Se estima que la producción de arsénico volátil por año está en el rango de cientos a miles de toneladas (Huang et al. 2016). La clase de compuestos trivalentes volátiles de arsénico, llamados arsinas (AsH_3 , MeAsH_2 ($(\text{CH}_3)\text{AsH}_2$), Me_2AsH ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$) y Me_3As ($(\text{CH}_3)_3\text{As}$)), tienen un bajo punto de ebullición y pueden particionarse a la atmósfera desde soluciones acuosas (P. Wang et al. 2014). Como se mencionó anteriormente, la metilación de As (III) es catalizada por SAM y ArsM, la cual transfiere un grupo metilo desde SAM a As (III) para producir compuestos mono, di y trimetílicos, para luego producir distintas especies volátiles de arsénico (Huang et al. 2016). Se han identificado dos mecanismos para la metilación y volatilización de arsénico mediante microorganismos, el primero ocurre durante la metanogénesis donde microorganismos metanógenos producen especies arsina y metil-arsinas a partir de arsenato, y la demetilación de metilcobalamina produce arsina y gases mono, di, y trimetílicos a partir de arsenito (Webster et al. 2016). El segundo mecanismo es el que involucra la metilación a través de la SAM (Fig. 8) (Webster et al. 2016).

Los estudios mencionados desarrollados a escala de laboratorio han permitido determinar, que la eficiencia de volatilización del arsénico es en general baja (Webster et al. 2016). Además, estas pruebas se llevan a cabo en cultivos puros sin tener en

cuenta que en los ambientes naturales existen comunidades microbianas que pueden afectar la eficacia de biovolatilización natural del arsénico (P. Wang et al. 2014).

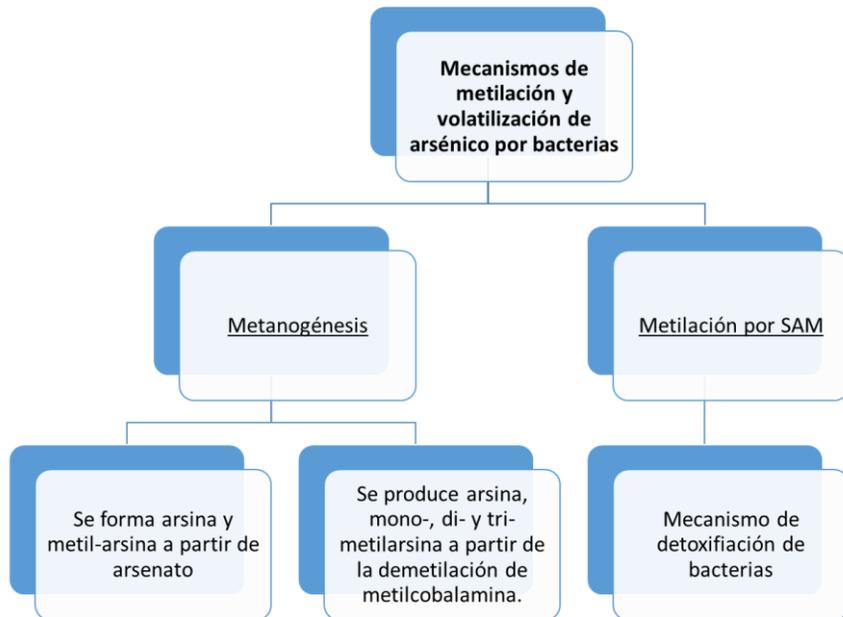


Figura 9.- Mecanismos de metilación y volatilización de arsénico mediado por bacterias.

Entre las ventajas de este método, encontramos: i) algunas especies metiladas de arsénico son menos tóxicas que el As (III) inorgánico (Crognale et al. 2017), ii) es un proceso llevado a cabo por varias especies bacterianas, y, además, existe mucha información acerca de dicho proceso, lo que contribuye a incrementar su eficiencia detoxificante mediante la modificación genética de los microorganismos involucrados (Chen et al. 2013), y por último, (iii) al ser volatilizado el arsénico, no se requiere de su precipitación o posterior filtrado. Por otro lado, entre las desventajas que pueden enumerarse de esta reacción son: (i) la formación de especies metiladas que son aún más tóxicas que el As (III) como el DMAs(III) (volátil) y el MMAs (III) (P. Wang et al. 2014; Di et al. 2019), (ii) no se conoce aún cuales pueden ser las implicancias del

aumento de especies metiladas en la atmósfera, y (iii) la eficiencia de volatilización es baja (Webster et al. 2016; P. Wang et al. 2014).

Biosorción

La biosorción es un proceso pasivo, no metabólico que consiste en el uso de biomasa, viva o muerta, para remover metales o metaloides y en el que no hay costos adicionales como los nutrientes o el mantenimiento de cultivos (Aryal, Ziagova, and Liakopoulou-Kyriakides 2010; Chowdhury and Mulligan 2011; Tabaraki and Heidarizadi 2018). La base de esta técnica es la transferencia de una sustancia desde un medio acuoso a una fase sólida mediante interacciones físicas o químicas (Bhakta and Ali 2020). Por ejemplo, si se utilizan bacterias como biosorbente, los iones de arsénico interactúan con la pared celular, sin necesidad de utilizar energía (ATP) (Fig. 10) (Sher and Rehman 2019). En el caso de que el As(III) sea la especie dominante en el agua a tratar, se requiere de un paso de oxidación previo a la biosorción (Chowdhury and Mulligan 2011).

La adsorción sobre carbón activado y alúmina activada, pueden ser adsorbentes con una alta eficiencia de adsorción de arsénico (Cavalca et al. 2013; Pérez Mora et al. 2019). Debido a que estos materiales son costosos, se han ido desplazando por alternativas más económicas como las bacterias, los hongos, plantas o biopolímeros como el quitosano, la piedra caliza y los desechos de naranjas, entre otros (Pérez Mora et al. 2019; Boddu et al. 2008; Chowdhury and Mulligan 2011; Pandey et al. 2009; Tabaraki and Heidarizadi 2018). Por su parte, las algas también han sido estudiadas

debido a su capacidad de acumular metales, siendo aún más efectivas que el carbón activado, la zeolita y las resinas sintéticas de intercambio iónico (Tabaraki and Heidarizadi 2018). Usualmente, este proceso de biosorción se puede utilizar a nivel rural o doméstico ya que no necesita de la adición de sustancias químicas y no produce subproductos dañinos, así como también el material sorbente puede tener un buen potencial de regeneración (Banerjee, Banerjee, and Sarkar 2018).

La búsqueda del biosorbente ideal ha llevado a la prueba de numerosos adsorbentes (tabla 1). Por ejemplo, se han analizado los gránulos de masa anaeróbica, los cuales constituyen un biosorbente efectivo y amigable con el medio ambiente debido a su disponibilidad, forma del particulado, fuerza mecánica de unión, rápida tasa de sorción y la facilidad de ser desechados (Chowdhury and Mulligan 2011). Además, se ha informado por ejemplo, que la biosorción de arsénico mediada por *Pseudomonas aeruginosa* fue del 98% (Sher and Rehman 2019; Banerjee, Banerjee, and Sarkar 2018).

Los desechos producidos pueden ser dispuestos en un relleno sanitario o se puede reutilizar el material biosorbente aplicando un método de desorción (Aryal, Ziagova, and Liakopoulou-Kyriakides 2010; Chowdhury and Mulligan 2011).

Entre las ventajas que se pueden resaltar de este método, se encuentran: i) el bajo costo que supone el biosorbente, ii) la posibilidad de un alto porcentaje de sorción del arsénico, iii) la capacidad de ser utilizado a nivel rural o doméstico iv) un bajo tiempo

de operación, v) no se adicionan otras sustancias, vi) no produce barros y vii) el material sorbente puede ser reciclado una vez que haya sido tratado el As (V) (Bhakta and Ali 2020). Por otra parte, la biosorción posee como desventajas: la necesidad de encontrar cuál es el biosorbente más adecuado y de mayor eficiencia las condiciones experimentales como la temperatura, la dosis de biomasa, la concentración inicial del metaloide y el tiempo de contacto, así como también la sensibilidad a los cambios en el pH (Bhakta and Ali 2020). Además, puede llegar a saturarse rápidamente si no se lo utiliza de forma correcta (Kamde et al. 2018).

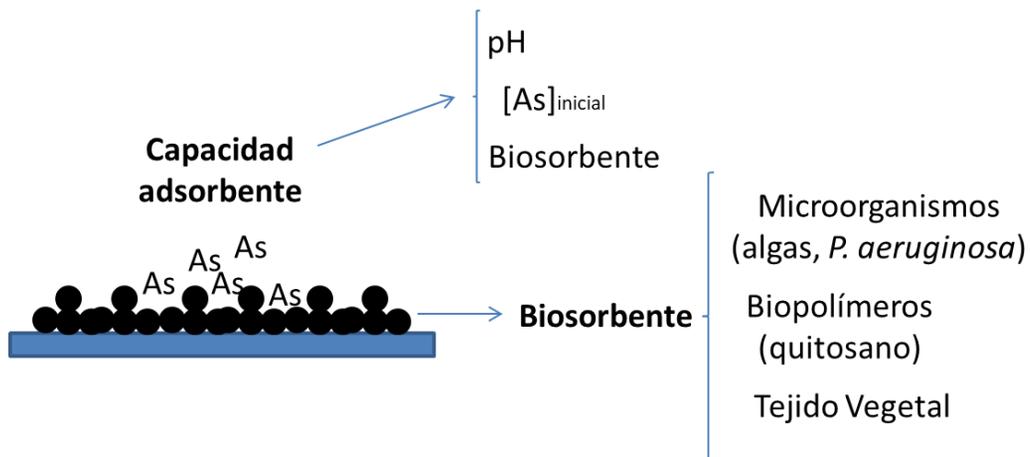


Figura 10.- Representación gráfica del proceso de biosorción.

Tabla 1.- Tipos de biosorbentes y sus condiciones óptimas de tratamiento, adaptado de Bhakta et al. 2019.

Biosorbente	Oxidation state	pH	Temp	Contact time	Biosorbent dose	Arsenic concentration	Biosorption efficiency/capacity
<i>Rhodococcus sp.</i>	As(III)	7	30 ° C	30 min	1 g/L	100 mg/L	84.92%
<i>Mougeotia genulflexa</i>	As(III)	6	20 ° C	60 min	4 g/L		57.48 mg/g
Cáscara de trigo, cáscara de arroz, cáscara de banana, cáscara de arveja	As(V)	7.8	25 ° C	60 min	0.1 mg/L	1 mg/L	Cáscara de trigo 98,9%, cáscara de arroz 98,9%, cáscara de banana 99%, cáscara de arveja 99,4%,
Cáscara de ciruela y mango	As(III)	6	ND	150 min	6 g	100 µg/L	Ciruela 87%, mango 78 %
Polvo de <i>Zeamayscob</i>	As(III)	7.5	ND	40 min	20 g/L	25 mg/L	70%
	As(V)	2.5					85%
<i>Bacillus sp.</i>	As	6	40 ° C	ND	ND	6 mg/L	1.6 mg/L
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	As(III)	5	35 ° C	240 min	5 g/L		62.91 µg/g
<i>Colpomeniasinuosa</i>	As(III)	6	ND	30 min	ND	100 mg/L	95.6 mg/g
	As(V)	2					59.9 mg/g
<i>Bacillus cereus</i>	As(III)	7.5	30 ° C	30 min	6 g/L	ND	32.42 mg/g
Mosambi peel	As(III)	4	40 ° C	240 min	30 g/L	100 mg/L	2.12 mg/g
	As(V)	6			40 g/L		3.32 mg/g
<i>Arthrobacter sp.</i>	As(III)	7	28 ° C	30 min	1 g/L	100 mg/L	74.91 mg/g
	As(V)	3					81.63 mg/g
<i>Leucaenaleucocephala</i>	As(III)	7.5	ND	40 min	4 g/L	25 g/L	81.88%
	As(V)	2.5					92.61%
<i>Paecilomyces sp.</i>	As(III)	6	30 ° C	24 h	1 mg/L	1 mg/L	64.5%

Oxidation state (estado de oxidación); Temp (temperatura); Contact time (Tiempo de contacto); Biosorbent dose (Dosis de biosorbente); Arsenic concentration (concentración de arsénico); Biosorption efficiency/capacity (Eficiencia / capacidad de biosorción).

Biooxidación

Dado que el As (V) es menos tóxico y móvil que el As (III), se considera que la oxidación del último a As (V) es un buen tratamiento para las aguas contaminadas con dicho metaloide. Particularmente, la biooxidación, consiste en la oxidación de As (III) a As (V) llevada a cabo por bacterias quimiolitotróficas que poseen la enzima arsenito oxidasa, y que utilizan la energía originada por la reacción para su propio crecimiento (Figura 11 y 13) (Bahar, Megharaj, and Naidu 2016; Roy et al. 2021; Crognale et al. 2017). Estos microorganismos utilizan el arsenito como donador de

electrones, el oxígeno como aceptor de electrones y el CO₂ como fuente de carbono para la fijación (Crognale et al. 2017). Por otro lado, hay bacterias que son heterotróficas, las cuales oxidan el As (III) como estrategia de detoxificación y no obtienen energía de la reacción de oxidación (Crognale et al. 2017). Luego, el As (V) puede ser removido mediante adsorción o precipitación (He et al. 2019). Existen muchos géneros bacterianos que pueden oxidar As (III) a As (V), utilizando oxígeno, nitrato o clorato como aceptores de electrones. En 1918, se aisló la primera bacteria capaz de oxidar arsenito, *Bacillus arsenooxydans*, y en la actualidad, se sabe que también lo pueden realizar las *Alcaligenes faecalis*, *Pseudomonas arsenitoxidans*, *Microbacterium lacticum*, *Agrobacterium tumefaciens*, *M. oxydans*, *P. stutzeri*, *Aeromonas sp.*, *Pantola sp.*, *Pseudomonas sp.*, *P. lubricans*, *Achromobacter*, *Thiobacillus ferroxydans* y *Thiobacillus acidophilus* (Sher and Rehman 2019; Weeger et al. 1999).

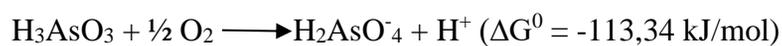


Figura 11.- Reacción de oxidación de As (III) realizada por algunas bacterias.

Otro mecanismo indirecto de biooxidación consiste en la utilización de bacterias capaces de oxidar Fe (II) a Fe (III) que al precipitar en medio acuoso como hidróxido férrico tiene la capacidad de adsorber sobre su superficie As (V) (Fig. 12). Al mismo tiempo, los iones solubles de Fe(III) actúan como agente oxidante de As (III) (Ahmad et al. 2020; Kamde et al. 2018). Dado que el arsénico y el Fe coexisten en el agua

subterránea, resulta interesante estudiar y evaluar la capacidad de comunidades bacterianas y bacterias específicas, como *A. ferrooxidans*, de oxidar el Fe (II) para luego precipitar el As (III) y removerlo fácilmente del agua (Kamde et al. 2018).

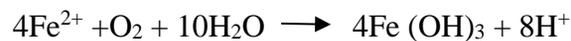


Figura 12.- Reacción de oxidación de Fe (II).

La biooxidación es un método ventajoso dado que no se necesita agregar agentes oxidantes al agua a tratar, lo cual supondría un costo económico extra y la potencial formación de otros contaminantes. (Sorlini and Gialdini 2010; Battaglia-Brunet et al. 2002; Weeger et al. 1999). Cabe destacar, que algunas bacterias responsables de este proceso son quimiolitotróficas, lo que implica que no es necesario el agregado de una fuente de carbono al biorreactor (Crognale et al. 2017). Por otro lado, el uso de bacterias heterotróficas para descontaminar aguas con elevadas concentraciones de arsénico, implica la necesidad de una fuente de carbono, lo que puede traducirse en un costo extra. Además, al ser aplicado en un reactor, las bacterias pueden generar taponamientos y debe ser monitoreado en el largo plazo de su uso (Crognale et al. 2017).

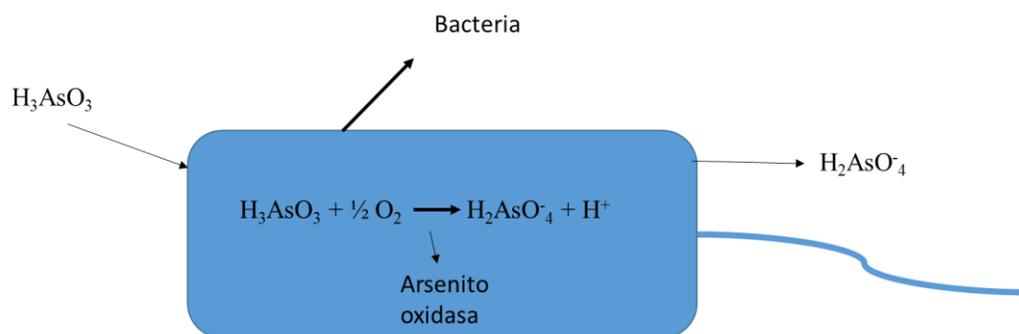


Figura 13.- Representación gráfica del proceso de biooxidación de As (III) a As (V) realizado por bacterias

Justificación del método elegido:

En base a la información recolectada en este trabajo sobre distintos métodos biológicos de remoción de arsénico, se seleccionó para el desarrollo de un ensayo a escala de laboratorio, una combinación de biooxidación que permita la oxidación de As (III) a As (V) y una posterior biosorción del As (V).

Se eligió la oxidación biológica como primera etapa de abatimiento del arsénico, porque el As (V) es mucho más fácil de tratar que el As (III), y el As (III) es 25-60 veces más tóxico y más soluble que el As (V), por lo que resulta más difícil su remoción. Además, el As (V) no es tan móvil por lo que es más fácil de precipitar o de ser adsorbido (Kamde et al. 2018; Jana et al. 2015). Por otro lado, la oxidación puede asociarse con métodos de adsorción comunes sin añadir sustancias químicas, lo cual implica un costo económico extra y pueden ser perjudiciales para la salud y el medio ambiente, ya que tienen el potencial de producir sub-productos indeseados (Crognale et al. 2019; Jana et al. 2015). A diferencia de la biovolatilización del arsénico, no se

producen especies intermediarias más tóxicas que el As (III) y la eficiencia de oxidación del As (III) es más alta que la eficiencia de volatilización del arsénico.

Si bien se han realizado varios estudios sobre el potencial de la oxidación bacteriana de As (III), no se ha conducido este proceso hacia su aplicación en la biorremediación de agua subterránea contaminada, mediante la aplicación de consorcios bacterianos (Crognale et al. 2019).

Como complemento a la biooxidación, se seleccionó la biosorción del As (V) ya que se ha visto que puede alcanzar altos porcentajes de eficiencia, dependiendo de los materiales que se utilicen, los cuales pueden ser muy económicos y disponibles localmente, como restos de fruta, hongos, levaduras, caña de azúcar, cáscara de maní y restos de cultivos, entre otros (Tabla 1) (Bhakta and Ali 2020).

En base al compendio de información recolectada y a la cuidadosa selección de los métodos a utilizar en el abatimiento de arsénico en agua contaminada, se consideró que la combinación de la biooxidación y la biosorción de arsénico, constituyen una solución innovadora para disminuir la concentración de arsénico en agua de consumo por debajo del límite de 10 $\mu\text{g/l}$ establecido por el CAA.

Tabla 2.- Ventajas y desventajas de los distintos métodos de remediación de arsénico en agua.

Método	Ventajas	Desventajas	Eficiencia de remoción	Referencias
Reducción de arsénico por BSR	Las BSR se pueden aplicar tanto a nivel de reactores como <i>in situ</i> y requieren de fuentes de carbono que son económicas. Se puede tratar tanto el As (III) como el As (V).	Aún no se han realizado muchos ensayos a escala real y su efectividad depende del cambio estacional de temperatura, el nivel óptimo de sulfato, la concentración de Fe, y la concentración de metales traza.	90%	Alam et al. 2019
Biometilación y Biovolatilización	Algunas especies metiladas de arsénico son menos tóxicas que el As (III), mientras que las especies volátiles son liberadas a la atmósfera sin necesidad de tratamiento posterior.	La formación de especies metiladas más tóxicas, que el As (III) y la falta de información y cuantificación de las especies volátiles, son dos de las principales desventajas.	90% con una concentración inicial de 100 ug/l ⁻¹ < 0.02% de arsénico volatilizado	Crognale et al. 2018 Crognale et al. 2017 Huang et al. 2016 Webster et al. 2016
Fitorremediación	Es un método económico, de bajo impacto ambiental y fácil manejo.	Las condiciones climáticas son un factor importante para el crecimiento de las plantas, además se requiere de mucho espacio para lograr el abatimiento del arsénico en la zona contaminada. Además la especie elegida debe ser no comestible, de rápido crecimiento y con una gran biomasa.	99.9%	Yan et al. 2019. Mukherjee et al. 2018. Alka et al. 2020 Yan et al. 2019 de Souza et al. 2019
Biosorción	Es un método de bajo costo, alto porcentaje de sorción de arsénico y se puede utilizar a nivel rural o doméstico.	El material biosorbente tiene un tiempo de vida útil, y luego debe ser desechado o tratado para su desorción	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> es del 98%	Sher et al. 2019 Prasad et al. 2014; Cernansky et al. 2007 Banerjee et al. 2017

Continúa

Biooxidación	El As (V) es mucho más fácil de tratar que el As (III). Además, la oxidación puede utilizarse como pretratamiento de distintos métodos de abatimiento del As (V). Es de bajo costo económico ya que no necesita el agregado de químicos.	La eficiencia de oxidación del As (III) depende de la especie de bacteria que se utilice, además los reactores deben ser monitoreados a largo plazo porque se pueden obstruir debido al crecimiento microbiano.	100%	Crognale et al. 2019 Kamde et al. 2018 Jana et al. 2015 Sorlini et al. 2010 Battagli-Brunet et al. 2002 Weeger et al. 1998 Crognale et al. 2017 Li et al. 2016
---------------------	--	---	------	---

Desarrollo

Revisión de las configuraciones utilizadas en estudios previos sobre biooxidación

Muchos grupos de investigación han desarrollado distintos diseños y prototipos de plantas de tratamiento o dispositivos de remoción de contaminantes del agua. Así, la recopilación y análisis de algunos de ellos, permitirán la selección del sistema más adecuado para aplicar en la zona de la Argentina, de nuestro interés, contaminada con arsénico.

En primer lugar se realizó una recopilación de algunos reactores, que se han estudiado a escala de laboratorio, para la realización de la biooxidación mediada por bacterias. Por un lado, se han probado reactores tanto en formato de tanque así como también en columna. En el caso del formato de tanque, el agua contaminada ingresa al sistema a

través de un primer tanque de almacenaje y luego puede ser bombeado a un segundo tanque, en donde ocurre la oxidación del arsénico mediada por una cepa bacteriana. Bagade et al. (2019), utilizaron este tipo de biorreactor, seleccionando la cepa L-148 de *Bacillus sp.* para la biooxidación. En este caso, luego de la oxidación, el agua pasa a través de un filtro (0,45 μm) para atrapar las células bacterianas y luego ser tratada para la remoción del As (V) (Fig. 13). En este ensayo de laboratorio, se observó que fijar las bacterias en *beads* (cuentas) enlenteció la oxidación de As (III), mientras que las bacterias libres pudieron oxidar As (III) a As (V) con una gran eficiencia en solo 5 minutos. Más aún, las bacterias pudieron ser reutilizadas de forma eficiente por 3 ciclos, y su eficiencia bajó en un 25 % en los siguientes ciclos (Bagade et al. 2019).

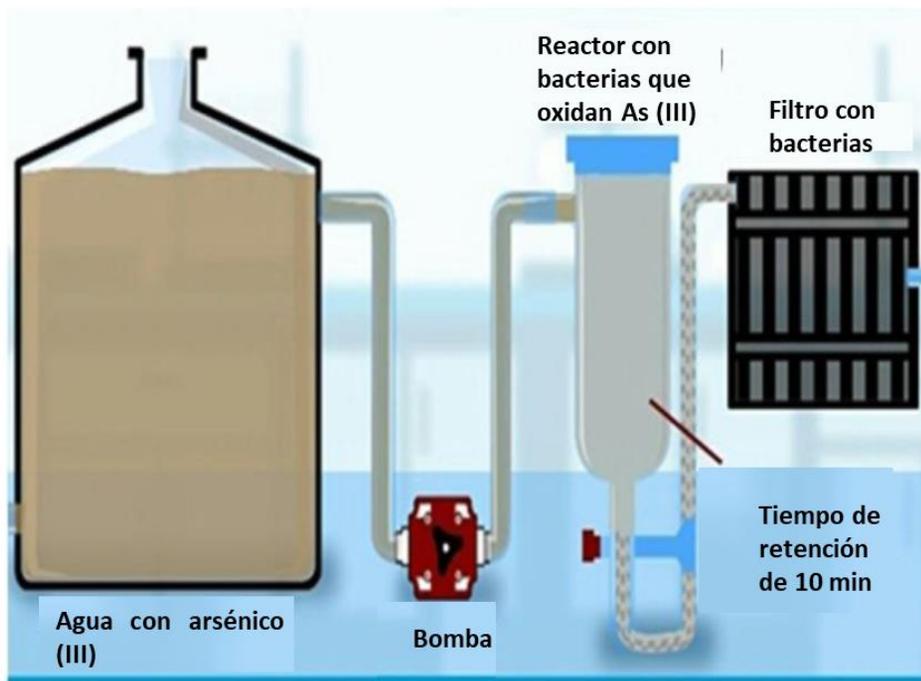


Figura 14.- Configuración de un biorreactor con bacterias oxidantes *Bacillus sp.* Adaptado de Bagade et al., 2019.

Otro tipo de tanque probado es de agitación continua donde crece la cepa bacteriana O1201 de *Alcaligenes faecalis* (Y.-T. Wang and Suttigarn 2007). El tanque que se utilizó en este caso, posee una agitación continua, se encuentra aireado y posee una capacidad de 14 l. Las bacterias utilizadas crecieron con el agregado de citrato como fuente de carbono, a 30°C y pH=7. El medio de cultivo se introdujo mediante bombas peristálticas, previniendo la contaminación atmosférica con el uso de filtros de 0,30 m (Fig.15). Como resultado, se logró una casi completa oxidación de As (III) a partir de medios de cultivo con un rango de concentraciones de 1.000–8.000 mg/l. Cabe destacar, que en el proceso de optimización se evaluaron distintos tiempos de retención hidráulica que iban de 25,6 a 90,7 hora.

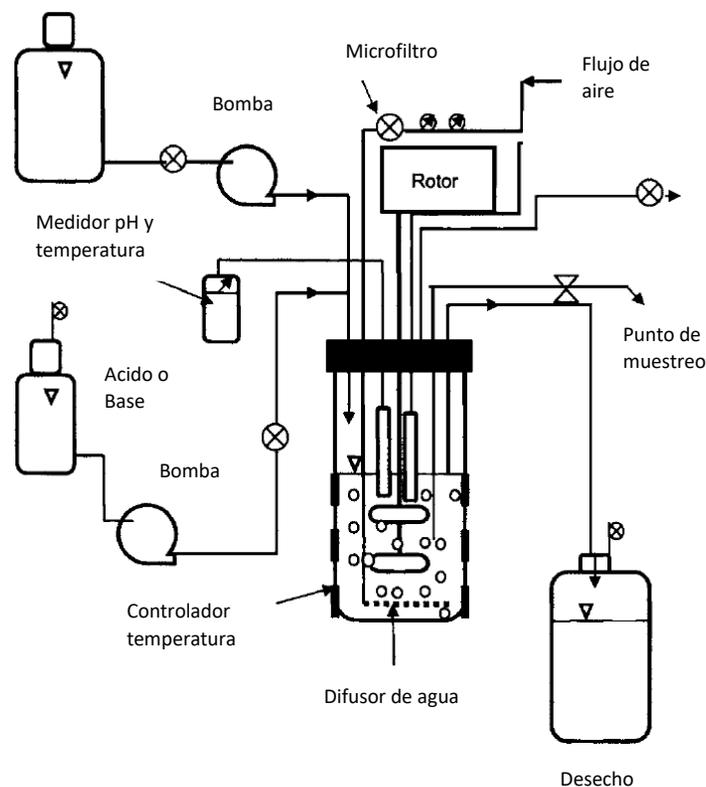


Figura 15.- Conformación del biorreactor de agitación continua (CSTR) (Wang *et al.*, 2007)

Por otro lado, también se utilizan biorreactores en forma de columnas que consisten en un dispositivo cilíndrico que puede contener distintos materiales como soporte para el crecimiento de bacterias. Este tipo de reactor, se ha probado a escala de laboratorio como parte de un reactor bio-integrado FeEC (Electrocoagulación de Fe(0)), utilizando antracita como material de soporte para el crecimiento de una película microbiana formada principalmente por bacterias de la familia de *Comamonadaceae* y *Rhodobaeteraceae* capaz de oxidar el As (III) a As (V). Este material, se encuentra compactado dentro de la columna que en este caso es de PVC y de 2 m de alto y 9 cm de diámetro (Fig. 16) (Roy et al. 2021).

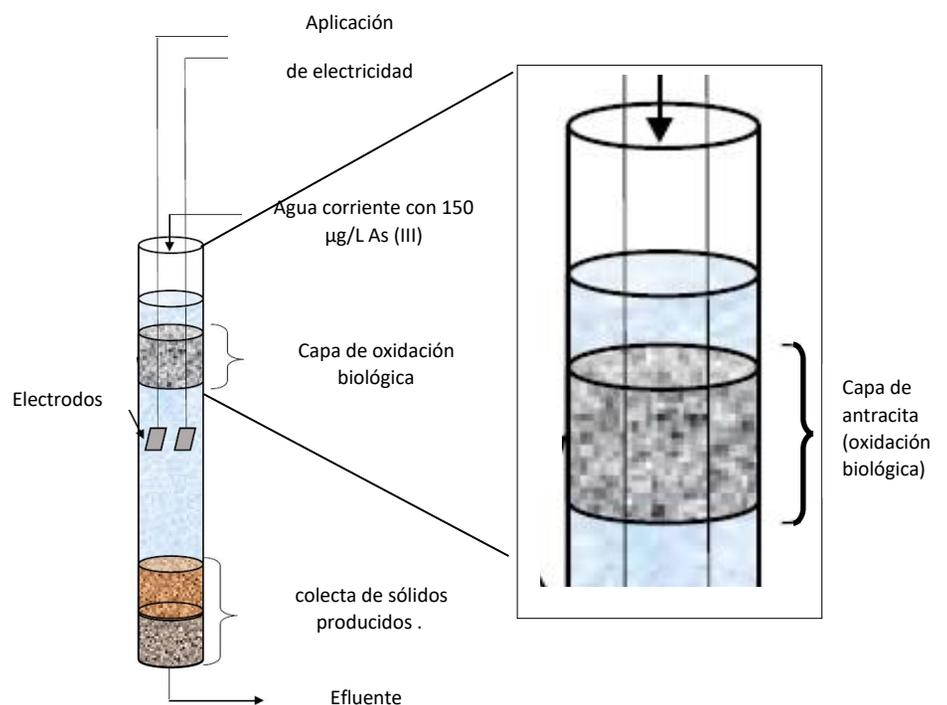


Figura 15.- Estructura de la columna del sistema bio-integrado FeEC (adaptado de Roy *et al.*, 2021).

En el ejemplo anterior, el reactor era de flujo continuo, pero existen también en batch, compuestos por columnas de crecimiento de bacterias que oxidan As (III) a As (V).

Kamde et al. (2018) investigaron la biooxidación de As (III) mediada por la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, la cual es quimiolitotrófica y utiliza iones Fe (II) como fuente de energía y dióxido de carbono como fuente de carbono, siendo resistente al arsénico. Dadas estas cualidades, es posible oxidar el As (III) mediante el Fe (III) producido por los microorganismos. El reactor consiste en un lecho fijo lleno con carbón granular activado (GAC), en donde se encuentra *A. ferrooxidans* inmovilizada, un tanque de alimentación N°1 en el cual se encuentra el agua con hierro y el tanque N°2 que contiene agua que simula la contaminación con arsénico. Ambos se mezclan en la cámara de reacción que se encuentra luego de la columna de lecho fijo de *A. ferrooxidans*. La columna es de polimetilmetacrilato con un volumen de 2 l, un diámetro de 12 cm y altura de 26 cm (Fig. 17).

En dicho estudio, se demostró que a partir de una concentración de entre 50 y 1000 $\mu\text{g/l}$ de As (III) se puede alcanzar el límite de concentración recomendado, de forma efectiva. Mientras que a concentraciones iniciales más altas, la eficiencia de remoción disminuye. Entre las ventajas del uso de este tipo de reactor, se pueden mencionar que opera a presión y temperatura ambiente, consumiendo muy poca energía. Además, posee un diseño simple, es económico y sustentable.

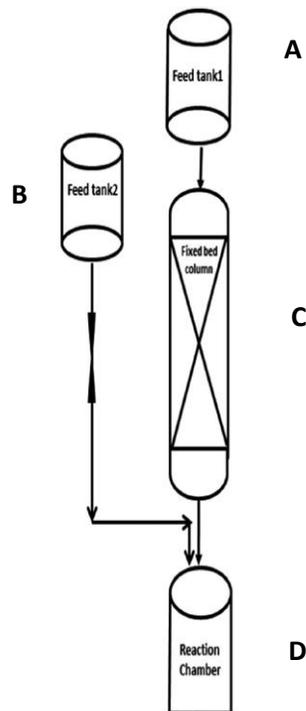


Figura 17.- Disposición del bio-reactor con *Acidothiobacillus ferrooxidans*. (A) Tanque de alimentación 1; (B) Tanque de alimentación 2; (C) Columna de lecho fijo; (D) Cámara de reacción (adaptado de Kamde *et al.*, 2018).

Revisión de las configuraciones utilizadas en estudios previos para biosorción de As (V).

Los tipos de reactores más utilizados para llevar a cabo la biosorción de As (V) son de tipo columna. Algunos de los ejemplos de este tipo, son los que se describen a continuación. Por un lado, en un estudio se ha probado un reactor en columna de acrílico (Fig 18). El agua que ingresa en la columna con el biosorbente, lo hace desde abajo hacia arriba para mejorar la distribución y aumentar la utilización del lecho, así como también se le agregó un tanque para controlar el pH del agua que ingresaba al

sistema y mejorar así la sorción de arsénico (Kim et al. 2020). La columna del biorreactor desarrollado por Sulaymon et al., consistió en una columna de 7,5 cm de diámetro y 1 m de largo, junto con un distribuidor de acero inoxidable instalado en la parte inferior de la columna, con el fin de que el flujo de agua sea más uniforme (Fig. 19) (H. Sulaymon 2013).

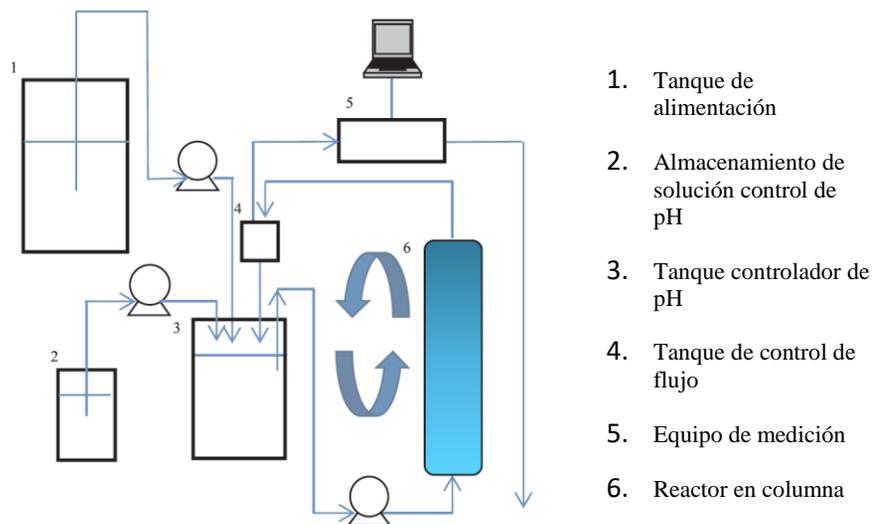


Figura 18.- Reactor con biosorbente compuesto por bacterias creciendo sobre esponja, (adaptado de Kim et al., 2020).

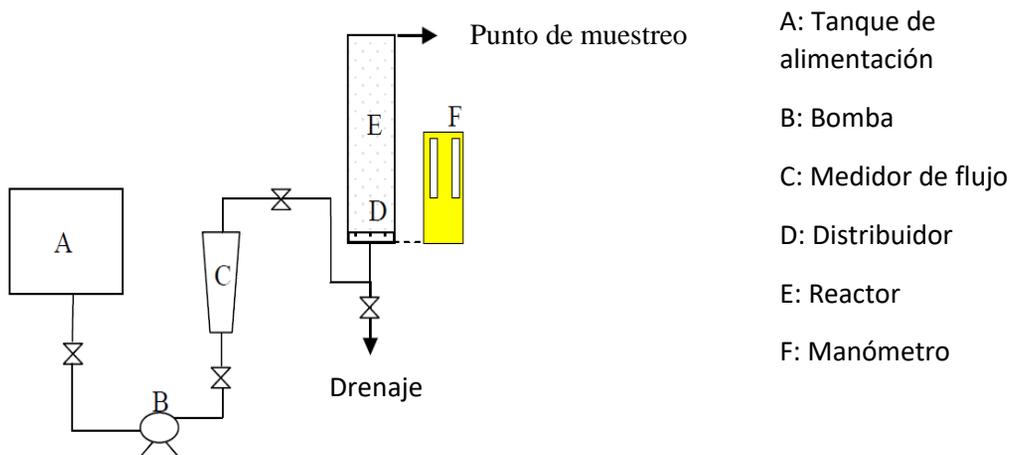


Figura 19.- Reactor en columna relleno de algas, adaptado de Sulaymon et al 2013.

Resultados y discusión

Luego de analizar distintos reactores y procesos biológicos, se seleccionó el uso de dos biorreactores consecutivos que involucrarán la biooxidación de As (III) y la adsorción de As (V). Estos serán alimentados con agua contaminada de pozos de la provincia de Chaco, seleccionada por ser una de las tres provincias más afectadas por el arsénico y por poseer una gran población de bajos recursos económicos (Buchhamer et al. 2012; M. Litter 2018).

Para el diseño, se consideraron criterios que implican: su fácil operación, un bajo costo económico y el uso de materiales de fácil alcance. Así, se propone la configuración descrita en la Figura 20. El diseño, constará de dos biorreactores con formato de columnas con lecho fijo, una seguida de la otra. En la primera, crecerán bacterias que van a oxidar el As (III) a As (V) y la segunda columna se rellenará con el biosorbente específico extraído de la región seleccionada en Chaco. El formato de columnas en lugar de tanques, se basa en el mejor aprovechamiento del espacio alcanzado por el agua cuando ingresa al biorreactor. En un tanque, se dificulta más el contacto del agua con el material ubicado más próximo a los lados del tanque, lo que no sucede en los reactores de columna aumentando así la eficiencia de oxidación y adsorción además de la disminución en el tiempo de contacto necesario para que se lleve a cabo la transformación deseada. En la sección anterior, se analizaron y describieron reactores en columnas con algunos de los materiales de soporte de crecimiento de bacterias, como el GAC y antracita. Para el primer biorreactor, donde crecerán las bacterias que

oxidarán el As (III), se seleccionará grava como soporte para el correcto crecimiento y formación de la película bacteriana, porque es un material fácilmente acequible, es económico y ha sido empleado anteriormente como soporte eficiente para el crecimiento de bacterias (Chen, Rosen, and Martínez-villegas 2020). En cuanto a las especies de bacterias que utilizaremos, se analizará la capacidad de colonización del material de soporte por las bacterias nativas del agua extraída de la zona contaminada, que pueden tener un alto potencial de oxidación de As (III) adquirido probablemente por presión de selección del ambiente en donde viven (Alam and McPhedran 2019; Fukushi et al. 2003; Cavalca et al. 2013; Roy et al. 2021). El uso de bacterias indígenas permitiría emplear condiciones no estériles facilitando el uso doméstico e independizándose de posibles problemas regulatorios. Como control positivo se recurrirá a la cepa *Ensifer adhaerens* que posee una alta eficiencia para oxidar As (III) a As (V) (H. Li et al. 2016). Las muestras de agua serán colectadas en la región con más alto nivel de contaminación de la provincia de Chaco, las cuales serán trasladadas en bidones de 10 l hacia el laboratorio IB3 de la facultad de ciencias exactas de Buenos Aires (FCEN-UBA), donde se llevarán a cabo los ensayos experimentales del bioreactor propuesto.

En el reactor para biosorción en columna, se emplearán restos de cáscara de soja como adsorbente, dado que se ha demostrado que la misma posee una alta capacidad de adsorción de arsénico (Shabbir et al. 2020), sumado a que la soja es el cultivo más extendido de la llanura Chaco-Pampeana lo que garantiza su accesibilidad.

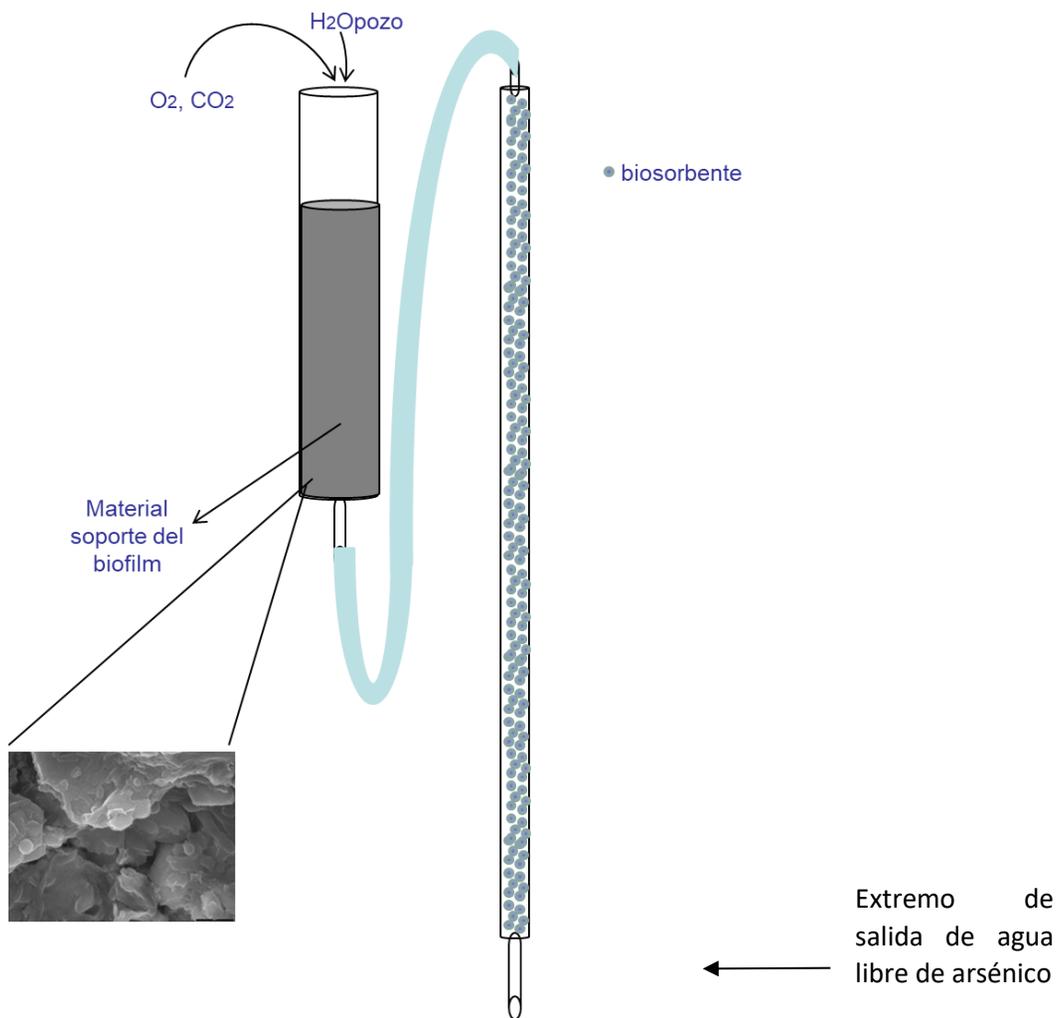


Figura 20.- Prototipo de 2 biorreactores en columnas, el primero con bacterias oxidantes de As (III) y el segundo con un biosorbente para adsorber el As (V).

Con el diseño de biorreactores propuesto, se desarrollará en la siguiente sección la propuesta del estudio a escala de laboratorio, en donde se planteará la optimización de las condiciones experimentales y los parámetros operacionales que sirvan como base para su aplicación a escala operativa en las poblaciones más afectadas de la provincia de Chaco (Fig. 21).

Actividades y metodología del ensayo a escala de laboratorio

Se realizarán ensayos en dos biorreactores en columna consecutivos, constituyendo el primero un reactor de biooxidación y el segundo uno de biosorción. El reactor biooxidante se conformará por una columna de PVC con un volumen de 50 cm³, con relleno (60% v/v) de grava para permitir el ingreso de oxígeno y actúe como aceptor de electrones para las bacterias, así como también de CO₂. El reactor de biosorción, se acoplará al primero mediante una manguera conectora de plástico flexible de 1" de diámetro y estará constituido por una columna de PVC de 35 cm de largo y 3,5 cm de diámetro (para garantizar una buena superficie de contacto y disminuir el tiempo de retención). Este biorreactor, se rellenará con cáscara de soja pulverizada para aumentar la superficie de adsorción. En la parte inferior de cada columna, se colocará una malla plástica, para evitar la pérdida de los materiales de cada columna. La alimentación se efectuará mediante bombas peristálticas en forma continua, de forma descendente, con agua subterránea obtenida de la zona afectada elegida en la provincia de Chaco con una concentración de arsénico promedio de 95 µg/l, extremadamente salina y con alto contenido de aniones bicarbonato, cloruro y sulfato, además de cationes como el sodio (Giménez et al. 2013). De esta manera, se seleccionarán bacterias presentes en el agua contaminada con arsénico que puedan fijar CO₂ y respirar O₂ sin la necesidad de suplementar el agua con una fuente de carbono y un aceptor final de electrones. El flujo se ajustará inicialmente, para obtener tiempos de residencia de 1 a 2 horas (Shabbir et al. 2020). Debido a que el biosorbente puede llegar a saturarse dependiendo de la tasa de flujo del reactor, se estudiarán distintas tasas de flujo, 20, 40, 100, 180 ml/min (Michon et al. 2010); (Kamde et al. 2018). Como control positivo, se empleará

una columna idéntica a la proyectada para la biooxidación, inoculada con la cepa *Ensifer adhaerens* (H. Li et al. 2016) y será alimentada con el agua previamente esterilizada. En todos los casos, se incluirá un duplicado de cada columna para evaluar la variabilidad intrínseca del proceso. Con el fin de determinar la eficiencia del sistema propuesto, se cuantificará la concentración de As (III) y As (V) diariamente, en el agua antes y después de atravesar cada biorreactor mediante el método espectrofotométrico de Gutzeit el cual se fundamenta en la generación de arsina (AsH_3) a partir de la reducción del arsenito con borohidruro de sodio en medio ácido, y la posterior reacción del gas AsH_3 con dietil-ditiocarbamato de plata. Para la determinación de arsenato, el mismo es reducido a As(III) con Zn/Sn en medio ácido (Standard methods 3500-As B) (M. Litter 2018). También se cuantificará el arsénico total luego de atravesar todo el dispositivo por espectroscopía de absorción atómica (M. Litter 2018), haciendo un seguimiento del funcionamiento del biorreactor durante un año. Además, se registrará el pH, el cual puede afectar el crecimiento de bacterias oxidantes y la eficiencia de oxidación de As (III), así como también se medirá el tiempo de aclimatación de la película bacteriana que se forme en las partículas de grava. Una vez verificada la remoción del metaloide, la colonización del material de soporte se evaluará por el método de cristal violeta y microscopía electrónica de barrido (Michel et al. 2007). Se tomará un volumen del material de relleno y del agua de entrada al biorreactor (previamente se filtra un gran volumen de agua para retener la mayor cantidad de bacterias posibles) a partir de las cuales se extraerá el ADN y por reacción en cadena de la polimerasa (PCR del inglés (Polymerase Chain Reaction)) en tiempo real se

aplicación de lavados del material o el cambio del material utilizado como lecho. Cuando las concentraciones de arsénico sean las adecuadas se realizará un ensayo completo de potabilidad y se estudiará la necesidad de procesos de filtrado o desinfección a posteriori.

El objetivo es plantear un biorreactor que sea fácil de utilizar a nivel doméstico, que requiera de muy poco mantenimiento y que sea eficiente en la remoción de As (III) y As (V). Además, es de gran importancia que el biorreactor sea económico para su implementación doméstica dado que muchas de las zonas afectadas tienen pocos habitantes y con escasos recursos. El biorreactor propuesto, cumple con muchas de las necesidades y características necesarias para implementar el método de abatimiento de arsénico en las localidades más afectadas de la provincia de Chaco. En primer lugar, la masa microbiana, como el material de soporte y el biosorbente son económicos y fáciles de conseguir. Por otro lado, es un método amigable con el medio ambiente ya que no utiliza sustancias químicas y el mantenimiento que requiere el dispositivo es mínimo, ya que solo se necesitaría un recambio del biosorbente y un lavado del material de soporte donde crecerán las bacterias, las cuales supondrían algunas de las desventajas de este reactor.

Evaluación de criterios involucrados en la factibilidad de implementación en la región afectada seleccionada de nuestro país.

Los primeros reportes registrados de la enfermedad de HACRE en humanos son de 1885 y en Argentina específicamente datan desde 1938 (Sharma et al. 2014). En su mayoría, las zonas que tienen sus aguas contaminadas con arsénico, son de escasos recursos en países en desarrollo, en donde organizaciones de ayuda social han intentado mitigar los problemas del consumo de agua con alto contenido bacteriológico con obras para obtener agua subterránea potable, pero como consecuencia se ha expuesto a la población a un contaminante distinto, en este caso el arsénico (Sharma et al. 2014).

La llanura Chaco-Pampeana cubre 1 millón de km² y, aproximadamente, el 12% de la población vive en asentamientos dispersos con menos de 50 habitantes, frecuentemente en pésimas condiciones económicas y de salud, detectándose la presencia de HACRE (Bundschuh, Litter, and Ciminelli 2010).

Se han realizado estudios en Córdoba y Chaco, en los cuales se determinó que la concentración de arsénico, en los pozos de extracción de agua, es más alta que el valor requerido por el CAA (10µg/l). En la provincia de Chaco, 60% de los residentes utilizan agua subterránea para su consumo individual y se encontró que el promedio de concentración de arsénico es de 200 µg/l, con algunos pozos que alcanzaron los

1990 $\mu\text{g/l}$ (Blanes et al. 2011; Giménez et al. 2013). Más aún, el límite establecido por el CAA estaba excedido en 123 de 161 de los pozos de agua muestreados.

Las poblaciones rurales en condiciones socioeconómicas comprometidas, y que son afectadas por la contaminación por arsénico, no poseen los recursos para el abatimiento del mismo, debido a la imposibilidad de recurrir al uso de tecnología sofisticada o de grandes plantas de tratamiento. Además, no tienen acceso a una conexión de red de agua potable.

Por estas razones, es imperiosa la necesidad de estudiar la aplicación de nuevas estrategias tecnológicas que permitan solucionar esta problemática sobretodo en poblaciones pequeñas y de bajos recursos, las cuales no pueden implementar plantas de tratamiento sofisticadas (ósmosis inversa/ intercambio aniónico).

Algunos aspectos a considerar para la selección de una tecnología adecuada son:

- Tamaño de la población
- Incidencia de enfermedades crónicas
- Falta de agua segura
- Condiciones de pobreza
- Características biológicas y físico-químicas del agua

- Especiación de arsénico, potencial de reducción, dureza del agua, presencia de sílica, sulfato, fosfato, hierro y otras especies químicas
- La calidad del agua debe alcanzar el nivel recomendado por el CAA.
- La cantidad de agua descontaminada debería ser de al menos 7-10 litros per cápita/día.
- Debe ser confiable, robusta y capaz de proveer de agua en la cantidad y la calidad necesaria, aún bajo condiciones sub-óptimas.
- Debe ser segura operativamente, con bajo riesgo de salud y un mantenimiento estándar.
- Debe reducir al mínimo el impacto ambiental (Bundschuh et al. 2010); (Sharma et al. 2014).

Además, el método elegido debe cumplir con algunos criterios socioeconómicos como:

- Conveniente para los usuarios.
- Fácil comunicación de las condiciones.
- Aprobada por la autoridad competente.
- Aceptación social.

Así como también, debe cumplir con criterios para garantizar la sustentabilidad:

- Bajo costo inicial y de mantenimiento.
- El agua debe ser incolora e inodora
- Minimizar el uso de electricidad.
- Dependiente de recursos locales.

- Evitar el uso de sustancias químicas peligrosas.

También, se podría realizar un análisis económico para evaluar la relación costo/beneficio de la instalación del biorreactor que diseñamos. Por ejemplo, una herramienta para decidir cuál es la mejor tecnología para una zona donde el agua se encuentra contaminada, es realizar un análisis de costo-beneficio, el cual consiste en varios pasos a seguir: (i) definir el caso a estudiar y la posible intervención en el mismo; (ii) evaluar los posibles escenarios; (iii) estimar los costos de inversión, de operación y mantenimiento; (iv) valorar los beneficios (mejora del medio ambiente y baja en los gastos de tratamiento médico); (v) valorar la rentabilidad de la inversión (Molinos-Senante et al. 2014). La principal premisa del análisis costo/beneficio, considera que el proyecto debería ser comisionado cuando los beneficios exceden los valores agregados (Molinos-Senante et al. 2014).

Entre los costos que conlleva instalar un centro de tratamiento de agua, encontramos los de inversión, operacionales y de mantenimiento del sistema. Los costos de inversión, incluyen: costo del terreno, trabajo civil, maquinaria y equipamiento. Por otro lado, los operacionales y de mantenimiento implican gastos en reactivos, energía y repuestos de la maquinaria (Molinos-Senante et al. 2014). En nuestro caso los costos de inversión no serían aplicables ya que es un sistema de uso para el hogar y por otro lado, los costos operacionales y de mantenimiento son muy bajos ya que los materiales son económicos y de fácil acceso y no se necesitan reactivos para su funcionamiento. Lo que es importante considerar entre las inversiones a realizar es la capacitación de

los usuarios del biorreactor, lo cual implica de personal idóneo para realizar la tarea de forma clara y precisa, facilitando la comprensión para ciudadanos sin preparación técnica. (Molinos-Senante et al. 2014)

Si bien, estimar los costos de la inversión que se van a realizar es muy importante, también lo es evaluar los beneficios. Estos, incluyen la reducción de efectos adversos en la salud humana y los efectos positivos para el medio ambiente, esto implica evitar el costo del tratamiento de las personas que enferman debido al consumo de agua contaminada, simplemente mejorando la calidad de la misma (Molinos-Senante et al. 2014). Este tipo de beneficios no tiene un precio de mercado, sin embargo, es esencial incluir estos beneficios en la evaluación económica (Molinos-Senante et al. 2014).

Por otro lado, se puede calcular el valor de lograr el nivel ideal de arsénico en agua basándose en estudios piloto de remoción en el país y en los costos de salud (Ahmad et al. 2020). Para calcular estos últimos, se puede tomar como ejemplo lo realizado en Dinamarca, donde utilizaron parámetros como los años de vida ajustados a la discapacidad, el cual mide la carga de la enfermedad en la población y puede ser calculado sumando los años de vida perdidos a los años vividos con la discapacidad (Ahmad et al. 2020). Los años de vida perdidos pueden ser obtenidos multiplicando el número de muertes por año, por la expectativa de vida al momento de la muerte (Ahmad et al. 2020).

Esta evaluación, de costos y beneficios del sistema excede los límites del presente trabajo, aunque resulta evidente que los materiales que se utilizan son muy económicos y de fácil acceso, y el beneficio de cuidar la salud de los seres humanos es muy alto.

Por otro lado, el impacto social que genera la contaminación por arsénico debe ser evaluado. Así, el análisis de aceptación de la implementación del biorreactor de dos columnas propuesto en este trabajo, sería una gran herramienta para evaluar la situación social presente de la zona elegida de la provincia de Chaco. El impacto de la contaminación con arsénico en las comunidades rurales de Argentina, es un campo que necesita atención, por lo que la implementación de estudios al respecto sería de gran importancia.

Rakib et al. (2013), evaluaron el efecto de la crisis del medio ambiente en los aspectos sociales. Para ello, desarrollaron un cuestionario que contenía todos los datos poblacionales y se seleccionaron de forma aleatoria a las personas que lo responderían, tanto varones como mujeres, y que tenían síntomas de arsenicosis (intoxicación por arsénico).

Cabe destacar, que padecer de arsenicosis puede ser un estigma social, dado que se pueden presentar manchas o hinchazón en las manos y pies, lo cual condena a la persona que lo padece a ser calificada como peligrosa, al menos en Bangladesh (Hassan, Atkins, and Dunn 2005). El nivel de rechazo hacia estas personas es tan alto,

que les resulta muy difícil encontrar trabajo o tener relaciones sociales cotidianas, incluso en su familia (Hassan, Atkins, and Dunn 2005). Esta enfermedad es bastante común en granjeros y trabajadores del campo. Los problemas sociales que atraviesan las personas afectadas por el arsénico, pueden ser los mismos que deben enfrentar los habitantes de Chaco, es por esto que se debe realizar un estudio sociológico para evaluar el impacto social que tiene el HACRE en nuestro país.

Entre los métodos que se podrían utilizar para realizar la evaluación del impacto social en Argentina, hemos encontrado que Hassan et al. (2005), utilizaron datos provenientes de tres métodos diferentes: i) la apreciación rural, ii) entrevistas y iii) discusiones en pequeños grupos, para evaluar la percepción del impacto del arsénico en la vida social y las estrategias de supervivencia.

Por otra parte, Mosler et al. (2010), seleccionaron pueblos basándose en el nivel de arsénico y la disponibilidad de pozos de extracción del agua haciendo el muestreo por el método de la “ruta aleatoria” (Mosler, Blöchliger, and Inauen 2010). Así, se realizaron cuestionarios basados en la situación sociodemográfica, el consumo de agua y los aspectos sociales y personales en el uso de pozos de agua. La percepción de la severidad de la arsenicosis se midió mediante la opinión de los entrevistados a los cuales se les pedía que puntuaran las consecuencias negativas de la contaminación por arsénico.

Otra de las medidas que se pueden aplicar, es un programa educativo que instruyera sobre la gravedad de la contaminación del agua con arsénico, con el fin de generar consciencia en la población y lograr que la cantidad de personas que consumen el agua contaminada disminuya, siempre y cuando puedan acceder a una fuente de agua alternativa (Hanchett et al. 2002).

El uso de dos tecnologías (biooxidación y biosorción) propuestas en este trabajo, podrían ajustarse para su implementación a escala familiar teniendo en cuenta: el tiempo de residencia del agua en las unidades de tratamiento, el costo de los medios de cultivo y de los materiales que serán utilizados y el mínimo de consumo de energía eléctrica posible (M. I. Litter et al. 2008; Bundschuh, Jochen & Litter 2010). De esta manera, cumpliendo con varios de los criterios mencionados anteriormente, como el hecho de que el biorreactor planteado en este trabajo, es seguro operativamente, conlleva un bajo riesgo de salud, su mantenimiento es estándar dado que solo se requiere el cambio del material biosorbente y del lavado del material de soporte de las bacterias oxidantes de arsénico. Por otro lado, el impacto ambiental sería mínimo ya que sólo implicaría el descarte seguro del biosorbente y al no utilizar energía eléctrica de forma directa y tampoco requerir del agregado de sustancias químicas, el nivel de contaminación ambiental es muy bajo. Además, al utilizar materiales y recursos locales, tiene un costo bajo de inversión y las condiciones en las que se opera y se instala son sencillas gracias a los materiales que se escogieron para su funcionamiento y la configuración del biorreactor escogida. Algunas de las características que debe cumplir el biorreactor aquí presentado, serán evaluadas luego de ponerse en

funcionamiento a escala de laboratorio. Podemos mencionar, la cantidad y la calidad del agua que puede procesar por día así como también, la aceptación social e institucional del mismo. También, es necesario un análisis bacteriológico del agua tratada y considerar un posible paso de desinfección de la misma, en el caso de encontrar un elevado contenido bacteriano que no cumpla con los requisitos determinados en el CAA.

En conjunto, además de la evaluación técnica y metodológica de la aplicación de la biooxidación y biosorción del arsénico propuesta en este trabajo, debería realizarse un estudio complementario económico y social del área en donde se querría aplicar en la provincia de Chaco. También, es necesario prever los costos y beneficios de implementar este biorreactor, así como del grado de aceptación y compromiso social de las familias que lo utilizarían. De esta manera, se obtendrá información sobre su factibilidad de aplicación y desarrollo.

Conclusión

En base a la revisión de las ventajas y desventajas de los métodos biológicos aplicables al tratamiento de agua contaminada con arsénico, se seleccionó una combinación entre biooxidación y biosorción como forma de tratamiento más adecuada.

La recopilación y el análisis de distintos biorreactores estudiados por otros autores a escala de laboratorio, permitió diseñar un biorreactor de dos columnas consecutivas

que combina la biooxidación del As (III) a As (V) mediada por microorganismo, con la posterior biosorción del As (V).

Los materiales y elementos necesarios para la construcción y puesta a punto del biorreactor, fueron elegidos considerando que no deben ser costosos ni difíciles de conseguir en zonas rurales o de escasa población, y su mantenimiento debe ser sencillo y fácil de realizar con materiales obtenidos localmente. Así, se seleccionó el uso de columnas de PVC rellenas con grava para la columna de biooxidación, y cáscara de soja para la columna de biosorción. Todos ellos, materiales accesibles en la provincia de Chaco, considerando su implementación a escala domiciliaria.

Finalmente, se concluyó que el biorreactor de dos columnas propuesto, es capaz de adaptarse satisfactoriamente a los criterios considerados para la selección de una nueva tecnología. Así, ofreciendo ventajas como su fácil manejo y mantenimiento, un bajo costo y un bajo impacto ambiental. Además, se concluyó que para asegurar el éxito de la aplicación del biorreactor propuesto, será necesario el escalado para su uso domiciliario y la realización de estudios complementarios, con el fin de evaluar la aceptación social que tendrá la instalación del biorreactor así como también, los beneficios tanto económicos como en la salud de la población.

Referencias

- Abejón, A, A Garea, and A Irabien. 2015. "Arsenic Removal from Drinking Water by Reverse Osmosis : Minimization of Costs and Energy Consumption" 144: 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.017>.
- Ahmad, Arslan, Patrick van der Wens, Kirsten Baken, Luuk de Waal, Prosun Bhattacharya, and Pieter Stuyfzand. 2020. "Arsenic Reduction to <1 µg/L in Dutch Drinking Water." *Environment International* 134 (September 2019): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105253>.
- Alam, Raquibul, and Kerry McPhedran. 2019. "Applications of Biological Sulfate Reduction for Remediation of Arsenic – A Review." *Chemosphere* 222 (1): 932–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.194>.
- Alka, Sadiya, Norahim Ibrahim, Mohammed Jibrin, Dai-viet N Vo, and Fazilah Abd. 2021. "Arsenic Removal Technologies and Future Trends : A Mini Review." *Journal of Cleaner Production* 278. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123805>.
- Aryal, M., M. Ziagova, and M. Liakopoulou-Kyriakides. 2010. "Study on Arsenic Biosorption Using Fe(III)-Treated Biomass of Staphylococcus Xylosus." *Chemical Engineering Journal* 162 (1): 178–85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.026>.
- Atabaki, Narges, Noor Azmi Shaharuddin, Siti Aqlima Ahmad, and Rosimah Nulit. 2020. "Morphological , Physiological , and Removal E Ffi Ciency." *MDPI Plants*, 1–24.
- Bagade, Aditi, Vinod Nandre, Sayanti Ghosh, Shateesh Battu, Santosh Haram,

Ashok Giri, and Kisan Kodam. 2019. "Rapid and Efficient Sequestration of Arsenic from Contaminated Water Using Hypertolerant: *Bacillus* L-148 Sp.: A Two-Step Process." *Green Chemistry* 21 (9): 2245–51.
<https://doi.org/10.1039/c9gc00878k>.

Bahar, Md Mezbaul, Mallavarapu Megharaj, and Ravi Naidu. 2016. "Oxidation of Arsenite to Arsenate in Growth Medium and Groundwater Using a Novel Arsenite-Oxidizing Diazotrophic Bacterium Isolated from Soil." *International Biodeterioration and Biodegradation* 106: 178–82.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.019>.

Banerjee, Suchetana, Anindita Banerjee, and Priyabrata Sarkar. 2018. "Statistical Optimization of Arsenic Biosorption by Microbial Enzyme via Ca-Alginate Beads." *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 53 (5): 436–42.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1409009>.

Battaglia-Brunet, F., M. C. Dictor, F. Garrido, C. Crouzet, D. Morin, K. Dekeyser, M. Clarens, and P. Baranger. 2002. "An Arsenic(III)-Oxidizing Bacterial Population: Selection, Characterization, and Performance in Reactors." *Journal of Applied Microbiology* 93 (4): 656–67. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2002.01726.x>.

Bentley, Ronald, and Thomas G Chasteen. 2002. "Microbial Methylation of Metalloids : Arsenic , Antimony , and Bismuth" 66 (2): 250–71.
<https://doi.org/10.1128/MMBR.66.2.250>.

Bhakta, Jatindra N, and M Ali. 2020. "Biosorption of Arsenic : An Emerging

Technology of Arsenic Detoxification in Drinking Water,” 207–30.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-21258-2>.

Boddu, Veera M., Krishnaiah Abburi, Jonathan L. Talbott, Edgar D. Smith, and Richard Haasch. 2008. “Removal of Arsenic (III) and Arsenic (V) from Aqueous Medium Using Chitosan-Coated Biosorbent.” *Water Research* 42 (3): 633–42. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.014>.

Bórquez, Rodrigo, Javier Ferrer, and Rodrigo Bo. 2016. “Seawater Desalination by Combined Nanofiltration and Ionic Exchange” 3994 (July). <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1184185>.

Buchhamer, Edgar E., Patricia S. Blanes, Rosa M. Osicka, and M. Cecilia Giménez. 2012. “Environmental Risk Assessment of Arsenic and Fluoride in the Chaco Province, Argentina: Research Advances.” *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues* 75 (22–23): 1437–50. <https://doi.org/10.1080/15287394.2012.721178>.

Bundschuh, Jochen & Litter, Marta. 2010. “Opciones Sustentables Para Resolver El Problema Del Arsénico En Iberoamérica,” no. June: 37–54.

Bundschuh, Jochen, Marta Litter, Prosun Bhattacharya, and Jan Hoinkis. 2010. “The Global Arsenic Crisis—a Short Introduction,” no. September 2010: 3–19. <https://doi.org/10.1201/b10537-3>.

Bundschuh, Jochen, Marta I Litter, and V Ciminelli. 2010. “Emerging Mitigation Needs and Sustainable Options for Solving the Arsenic Problems of Rural and Isolated Urban Areas in Latin America – a Critical Analysis,” no. November 2010: 5828–45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.001>.

- Cavalca, Lucia, Anna Corsini, Patrizia Zaccheo, Vincenza Andreoni, and Gerard Muyzer. 2013. "Microbial Transformations of Arsenic: Perspectives for Biological Removal of Arsenic from Water." *Future Microbiology*.
<https://doi.org/10.2217/fmb.13.38>.
- Chan, B K C, and A W L Dudeney. 2008. "Reverse Osmosis Removal of Arsenic Residues from Bioleaching of Refractory Gold Concentrates" 21: 272–78.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.10.003>.
- Chen, Jian, Jie Qin, Yong Guan Zhu, Víctor de Lorenzo, and Barry P. Rosen. 2013. "Engineering the Soil Bacterium *Pseudomonas Putida* for Arsenic Methylation." *Applied and Environmental Microbiology* 79 (14): 4493–95.
<https://doi.org/10.1128/AEM.01133-13>.
- Chen, Jian, Barry P Rosen, and Nadia Valentina Martínez-villegas. 2020. "The Arsenic Methylation Cycle : How Microbial Communities Adapted Methylarsenicals for Use as Weapons in the Continuing War for Dominance" 8 (April): 1–14. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00043>.
- Chowdhury, Md Rashadul Islam, and Catherine N. Mulligan. 2011. "Biosorption of Arsenic from Contaminated Water by Anaerobic Biomass." *Journal of Hazardous Materials* 190 (1–3): 486–92.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.070>.
- Chung, Jinwook, Bruce E. Rittmann, William F. Wright, and Reid H. Bowman. 2007. "Simultaneous Bio-Reduction of Nitrate, Perchlorate, Selenate, Chromate, Arsenate, and Dibromochloropropane Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor." *Biodegradation* 18 (2): 199–209.

<https://doi.org/10.1007/s10532-006-9055-9>.

Crognale, Simona, Stefano Amalfitano, Barbara Casentini, Stefano Fazi, Maurizio Petruccioli, and Simona Rossetti. 2017. "Arsenic-Related Microorganisms in Groundwater : A Review on Distribution , Metabolic Activities and Potential Use in Arsenic Removal Processes." <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9448-8>.

Crognale, Simona, Barbara Casentini, Stefano Amal, Stefano Fazi, Maurizio Petruccioli, and Simona Rossetti. 2019. "Biological As (III) Oxidation in Bio Filters by Using Native Groundwater Microorganisms." *Science of the Total Environment* 651: 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.176>.

Cullen, William R. 2014. "Chemical Mechanism of Arsenic Biomethylation." <https://doi.org/10.1021/tx400441h>.

Dadwal, Anica, and Vishal Mishra. 2017. "Review on Biosorption of Arsenic From Contaminated Water" 45 (7). <https://doi.org/10.1002/clen.201600364>.

Daiane, Tamara, De Souza, Alisson Carraro, Amanda Fernandes, Renato Welmer, Antonio Teixeira, and De Matos. 2019. "Chemosphere Phytoremediation of Arsenic-Contaminated Water by Lemna Valdiviana : An Optimization Study." *Chemosphere* 234: 402–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.004>.

Di, Xuerong, Luke Beesley, Zulin Zhang, Suli Zhi, Yan Jia, and Yongzhen Ding. 2019. "Microbial Arsenic Methylation in Soil and Uptake and Metabolism of Methylated Arsenic in Plants : A Review," no. III: 1–13.

Esteban, Ariel, Agustin Ciapponi, Natalie Soto, Martin R Chaparro, Maria Calderon, Agustina Briatore, Norma Cadoppi, Roberto Tassara, and Marta I Litter. 2015.

“Epidemiology of Chronic Disease Related to Arsenic in Argentina : A Systematic Review.” *Science of the Total Environment*, The 538: 802–16.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.070>.

Fukushi, Keisuke, Miwa Sasaki, Tsutomu Sato, Nobuyuki Yanase, Hikaru Amano, and Hodaka Ikeda. 2003. “A Natural Attenuation of Arsenic in Drainage from an Abandoned Arsenic Mine Dump.” *Applied Geochemistry* 18 (8): 1267–78.

[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00011-8).

H. Sulaymon, Abbas. 2013. “Column Biosorption of Lead, Cadmium, Copper, and Arsenic Ions onto Algae.” *Journal of Bioprocessing & Biotechniques* 03 (01).

<https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000128>.

Hanchett, Suzanne, Qumrun Nahar, Astrid Van Agthoven, Cindy Geers, and Ferdous Jamil Rezvi. 2002. “Increasing Awareness of Arsenic in Bangladesh: Lessons from a Public Education Programme.” *Health Policy and Planning* 17 (4): 393–

401. <https://doi.org/10.1093/heapol/17.4.393>.

Hassan, M. Manzurul, Peter J. Atkins, and Christine E. Dunn. 2005. “Social Implications of Arsenic Poisoning in Bangladesh.” *Social Science and Medicine* 61 (10): 2201–11. <https://doi.org/10.1016/j.socscimed.2005.04.021>.

Hayat, Kashif, Saiqa Menhas, Jochen Bundschuh, and Hassan Javed. 2017.

“Microbial Biotechnology as an Emerging Industrial Wastewater Treatment Process for Arsenic Mitigation : A Critical Review.” *Journal of Cleaner*

Production 151: 427–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.084>.

He, Zhanfei, Qingying Zhang, Zhen Wei, Shuo Wang, and Xiangliang Pan. 2019.

“Multiple-Pathway Arsenic Oxidation and Removal from Wastewater by a

Novel Manganese-Oxidizing Aerobic Granular Sludge.” *Water Research* 157: 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.064>.

Hopenhayn-rich, Claudia, Lou Biggs, and Allan H Smith. 1998. “Lung and Kidney Cancer Mortality Associated with Arsenic in Drinking Water in Cordoba , Argentina.” *International Epidemiological Association*, no. August: 561–69.

Huang, Ke, Chuan Chen, Jun Zhang, Zhu Tang, Qirong Shen, Barry P Rosen, and Fang-jie Zhao. 2016. “Efficient Arsenic Methylation and Volatilization Mediated by a Novel Bacterium From an Arsenic-Contaminated Paddy Soil.” <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01974>.

Jana, Animesh, Priyankari Bhattacharya, Snehasikta Swarnakar, Swachchha Majumdar, and Sourja Ghosh. 2015. “Anabaena Sp. Mediated Bio-Oxidation of Arsenite to Arsenate in Synthetic Arsenic (III) Solution: Process Optimization by Response Surface Methodology.” *Chemosphere* 138: 682–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.055>.

Kamde, Kalyani, R. A. Pandey, Sanjog T. Thul, Rashmi Dahake, Vilas M. Shinde, and Amit Bansawal. 2018. “Microbially Assisted Arsenic Removal Using Acidithiobacillus Ferrooxidans Mediated by Iron Oxidation.” *Environmental Technology and Innovation* 10: 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.010>.

Kim, Namgyu, Ji Hae Seo, Yeoung Sang Yun, and Donghee Park. 2020. “New Insight into Continuous Recirculation-Process for Treating Arsenate Using Bacterial Biosorbent.” *Bioresource Technology* 316 (July 2019): 123961. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123961>.

Li, Dan, and Huanting Wang. 2010. “Recent Developments in Reverse Osmosis

Desalination Membranes †.” *Journal of Materials Chemistry*, no. 20: 4551–66.

<https://doi.org/10.1039/b924553g>.

Li, Hao, Xian-chun Zeng, Zhong He, Xiaoming Chen, E Guoji, Yiyang Han, and Yanxin Wang. 2016. “Long-Term Performance of Rapid Oxidation of Arsenite in Simulated Groundwater Using a Population of Arsenite-Oxidizing Microorganisms in a Bioreactor.” *Water Research* 101: 393–401.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.058>.

Lièvreumont, Didier, Philippe N. Bertin, and Marie Claire Lett. 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>.

Litter, Marta. 2018. “Arsénico En Agua.” *Agua + Humedales*, 210–24.

<https://www.funintec.org.ar/contenidos/aguahumedales-es-el-primer-libro-de-la-serie-futuros/>.

Litter, Marta I, Rubén G Fernández, Roberto E Cáceres, Daniel Grande Cobián, Daniel Cicerone, and Alicia Fernández Cirelli. 2008. “Tecnologías de Bajo Costo Para El Tratamiento de Arsénico a Pequeña y Mediana Escala.”

Ingeniería Sanitaria y Ambiental 100 (June 2016): 1–11.

Litter, Marta I, Ana M Ingallinella, Valentina Olmos, Marianela Savio, Gonzalo

Difeo, Lía Botto, Elsa Mónica, et al. 2019a. “Arsenic in Argentina :

Occurrence , Human Health , Legislation and Determination.” *Science of the Total Environment* 676: 756–66.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>.

- . 2019b. “Arsenic in Argentina : Technologies for Arsenic Removal from Groundwater Sources , Investment Costs and Waste Management Practices.” *Science of the Total Environment* 690: 778–89.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.358>.
- M. L. Gomez M. T. Blarasin, D. E. Martínez. 2009. “Arsenic and Fluoride in a Loess Aquifer in the Central Area of Argentina,” 143–55.
<https://doi.org/10.1007/s00254-008-1290-4>.
- Matos, Leticia Paiva De, Patricia Freitas Costa, Mariana Moreira, Paula Cristine, Silva Gomes, Silvana De Queiroz Silva, Leandro Vinicius, et al. 2017. “SRB Mixed Culture and Alternative Low Costs Carbon Sources.” *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.035>.
- Michel, C., M. Jean, S. Coulon, M. C. Dictor, F. Delorme, D. Morin, and F. Garrido. 2007. “Biofilms of As(III)-Oxidising Bacteria: Formation and Activity Studies for Bioremediation Process Development.” *Applied Microbiology and Biotechnology* 77 (2): 457–67. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1169-4>.
- Michon, Jérôme, Christophe Dagot, Véronique Deluchat, Marie Christine Dictor, Fabienne Battaglia-Brunet, and Michel Baudu. 2010. “As(III) Biological Oxidation by CASO1 Consortium in Fixed-Bed Reactors.” *Process Biochemistry* 45 (2): 171–78. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.09.003>.
- Miroslav Styblo, Zuzana Drobná, Ilona Jaspers, Shan Lin, and David J. Thomas. 2002. “The Role of Biomethylation in Toxicity and Carcinogenicity of Arsenic :” *Environmental Health Perspectives* 110: 767–71.
- Molinos-Senante, María, Alejo Perez Carrera, Francesc Hernández-Sancho, Alicia

Fernández-Cirelli, and Ramón Sala-Garrido. 2014. "Economic Feasibility Study for Improving Drinking Water Quality: A Case Study of Arsenic Contamination in Rural Argentina." *EcoHealth* 11 (4): 476–90. <https://doi.org/10.1007/s10393-014-0948-5>.

Mosler, Hans Joachim, Olivia R. Blöchliger, and Jennifer Inauen. 2010. "Personal, Social, and Situational Factors Influencing the Consumption of Drinking Water from Arsenic-Safe Deep Tubewells in Bangladesh." *Journal of Environmental Management* 91 (6): 1316–23. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.02.012>.

Mukherjee, Gairik, Chinmay Saha, Nabanita Naskar, and Abhishek Mukherjee. 2018. "An Endophytic Bacterial Consortium Modulates Multiple Strategies to Improve Arsenic Phytoremediation Efficacy in *Solanum Nigrum*." *Nature*, no. April: 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25306-x>.

Nicolli, Hugo B., Jochen Bundschuh, María del C. Blanco, Ofelia C. Tujchneider, Héctor O. Panarello, Cristina Dapeña, and Jorge E. Rusansky. 2012. "Arsenic and Associated Trace-Elements in Groundwater from the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Results from 100years of Research." *Science of the Total Environment* 429: 36–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>.

Pandey, Piyush Kant, Shweta Choubey, Yashu Verma, Madhurima Pandey, and K. Chandrashekhar. 2009. "Biosorptive Removal of Arsenic from Drinking Water." *Bioresource Technology* 100 (2): 634–37. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.063>.

Patrick H. Masscheleyn,* Ronald D. Delauna, and William H. Patrick, Jr. 1991. "Effect of Redox Potential and PH Contaminated Soil Arsenic Speciation and

Solubility in A.” *Environmental Science Technology* 1419 (9): 1414–19.

Pérez Mora, Bárbara E., Sebastián E. Bellú, María F. Mangiameli, Silvia I. García, and Juan C. González. 2019. “Optimization of Continuous Arsenic Biosorption Present in Natural Contaminated Groundwater.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 94 (2): 547–55.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5801>.

Rahman, M Azizur, A Rahman, M Zaved Kaiser, and Andre M N Renzaho. 2018. “Ecotoxicology and Environmental Safety Human Health Risks and Socio-Economic Perspectives of Arsenic Exposure in Bangladesh : A Scoping Review.” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 150 (December 2017): 335–43. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.032>.

Rensing, C. 2009. “Heavy Metals Cycle (Arsenic, Mercury, Selenium, Others) Defining Statement Introduction 33 As” 78: 205–19. <http://bicn.com>.

Roy, Mrinal, Case M. van Genuchten, Luuk Rietveld, and Doris van Halem. 2021. “Integrating Biological As(III) Oxidation with Fe(0) Electrocoagulation for Arsenic Removal from Groundwater.” *Water Research* 188: 116531.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116531>.

Shabbir, Zunaira, Muhammad Shahid, Natasha, Sana Khalid, Samina Khalid, Muhammad Imran, Muhammad Imran Qureshi, and Nabeel Khan Niazi. 2020. “Use of Agricultural Bio-Wastes to Remove Arsenic from Contaminated Water.” *Environmental Geochemistry and Health* 1.
<https://doi.org/10.1007/s10653-020-00782-1>.

Sharma, Anitha K, Jens Chr, Jens J Sloth, and Peter E Holm. 2014. “Applied

Geochemistry Review of Arsenic Contamination , Exposure through Water and Food and Low Cost Mitigation Options for Rural Areas.” *Applied Geochemistry* 41: 11–33. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.012>.

Sher, Shahid, and Abdul Rehman. 2019. “Use of Heavy Metals Resistant Bacteria — a Strategy for Arsenic Bioremediation,” 6007–21.

Smedley, P L, and D G Kinniburgh. 2002. “A Review of the Source , Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters” 17: 517–68.

Smedley, P L, D G Kinniburgh, D M J Macdonald, H B Nicolli, A J Barros, J O Tullio, J M Pearce, and M S Alonso. 2005. “Arsenic Associations in Sediments from the Loess Aquifer of La Pampa , Argentina” 20: 989–1016.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.10.005>.

Sorlini, Sabrina, and Francesca Gialdini. 2010. “Conventional Oxidation Treatments for the Removal of Arsenic with Chlorine Dioxide, Hypochlorite, Potassium Permanganate and Monochloramine.” *Water Research* 44 (19): 5653–59.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.032>.

Tabaraki, Reza, and Elham Heidarizadi. 2018. “Simultaneous Biosorption of Arsenic (III) and Arsenic (V): Application of Multiple Response Optimizations.” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 166 (September): 35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.063>.

Tchounwou, Paul B, Clement G Yedjou, Udensi K Udensi, Maricica Pacurari, Jacqueline J Stevens, Anita K Patlolla, Felicite Noubissi, and Sanjay Kumar. 2019. “State of the Science Review of the Health Effects of Inorganic Arsenic : Perspectives for Future Research,” no. October 2018: 188–202.

<https://doi.org/10.1002/tox.22673>.

Thakur, Sapna, Shruti Choudhary, Aasim Majeed, Amandeep Singh, and Pankaj

Bhardwaj. 2019. "Insights into the Molecular Mechanism of Arsenic

Phytoremediation." *Journal of Plant Growth Regulation*, no. August.

<https://doi.org/10.1007/s00344-019-10019-w>.

Turpeinen, R, M Haggblom, and T Kairesalo. 1999. "Influence of Microbes on the

Mobilization , Toxicity and Biomethylation of Arsenic in Soil."

Upadhyaya, Giridhar, Jeff Jackson, Tara M Clancy, Jess Brown, Kim F Hayes, and

Lutgarde Raskin. 2010. "Microbial Community in a Fixed-Bed Bioreactor

System Used for Simultaneous Removal of Nitrate and Arsenic from Drinking

Water." *IWA Water Research Conference*.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410005051>.

Viacava, Karen, Karin Lederballe Meibom, David Ortega, Shannon Dyer, Arnaud

Gelb, Leia Falquet, Nigel P Minton, Adrien Mestrot, and Rizlan Bernier-

latmani. 2020. "Variability in Arsenic Methylation Efficiency across Aerobic

and Anaerobic Microorganisms." *Environmental Science and Technology* 54:

14343–51. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03908>.

Víctor-ortega, María Dolores, and Harsha C Ratnaweera. 2017. "Double Filtration as

an Effective System for Removal of Arsenate and Arsenite from Drinking

Water through Reverse Osmosis." *Process Safety and Environmental Protection*

111: 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.001>.

Wang, Juan, Mingyin Wu, Gan Lu, and Youbin Si. 2016. "Biotransformation and

Biomethylation of Arsenic by *Shewanella Oneidensis* MR-1." *Chemosphere*

145: 329–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.107>.

Wang, Peipei, Guoxin Sun, Yan Jia, Andrew A Meharg, and Yongguan Zhu. 2014.

“A Review on Completing Arsenic Biogeochemical Cycle : Microbial Volatilization of Arsines in Environment.” *Journal of Environmental Sciences* 26 (2): 371–81. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60432-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60432-5).

Wang, Suiling, and Xiangyu Zhao. 2009. “On the Potential of Biological Treatment for Arsenic Contaminated Soils and Groundwater.” *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.02.001>.

Wang, Yi-Tin, and Arthon Suttigarn. 2007. “Arsenite Oxidation by *Alcaligenes Faecalis* Strain O1201 in a Continuous-Flow Bioreactor .” *Journal of Environmental Engineering* 133 (5): 471–76.
[https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2007\)133:5\(471\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2007)133:5(471)).

Webster, Tara M., Raghav R. Reddy, James Y. Tan, Joy D. Van Nostrand, Jizhong Zhou, Kim F. Hayes, and Lutgarde Raskin. 2016. “Anaerobic Disposal of Arsenic-Bearing Wastes Results in Low Microbially Mediated Arsenic Volatilization.” *Environmental Science and Technology* 50 (20): 10951–59.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02286>.

Weeger, William, Didier Lièvre, Magalie Perret, Florence Lagarde, Jean Claude Hubert, Maurice Leroy, and Marie Claire Lett. 1999. “Oxidation of Arsenite to Arsenate by a Bacterium Isolated from an Aquatic Environment.” *BioMetals* 12 (2): 141–49. <https://doi.org/10.1023/A:1009255012328>.

Xi-Xiang Yin, Jian Chen, Jie Qin, Guo-Xin Sun, Barry P. Rosen, and Yong-Guan Zhu. 2011. “Biotransformation and Volatilization of Arsenic by Three.” *Plant*

Physiology 156 (July): 1631–38. <https://doi.org/10.1104/pp.111.178947>.

Yan, Huili, Yiwei Gao, Lulu Wu, Luyao Wang, Tian Zhang, and Changhua Dai.

2019. “Potential Use of the *Pteris Vittata* Arsenic Hyperaccumulation-Regulation Network for Phytoremediation” 368 (October 2018): 386–96.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.072>.

Yang, Chongyang, Ying-ning Ho, Chihiro Inoue, and Mei-fang Chien. 2020. “Long-

Term Effectiveness of Microbe-Assisted Arsenic Phytoremediation by *Pteris Vittata* in Field Trials.” *Science of the Total Environment*.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140137>.

Ye, Jun, Christopher Rensing, Barry P Rosen, and Yong-guan Zhu. 2012. “Arsenic

Biomethylation by Photosynthetic Organisms.” *Trends in Plant Science* 17 (3):

155–62. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2011.12.003>.



Abatimiento biológico de arsénico en agua:

revisión de los métodos actualmente disponibles; propuesta de un prototipo innovador a escala de laboratorio diseñado para zonas rurales y estudio de la factibilidad de su aplicación en la Argentina

LIC. LUCIANA CASTRO

DIRECTORA: DRA. EVA FIGUEROLA

CO-DIRECTOR: DR. CRISTIAN DOTTO

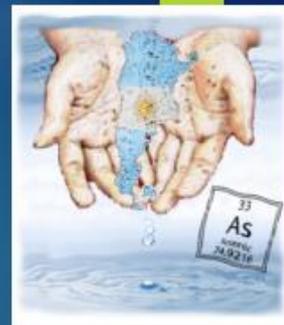
Origen del As en el agua

Antropogénico:

- ▶ Residuos de minas subterráneas
- ▶ Efluentes de industrias metalúrgicas
- ▶ Fertilizantes, insecticidas y combustibles fósiles.

Natural:

- ▶ Interacción con los sedimentos, rocas y emisiones geotérmicas y volcánicas.



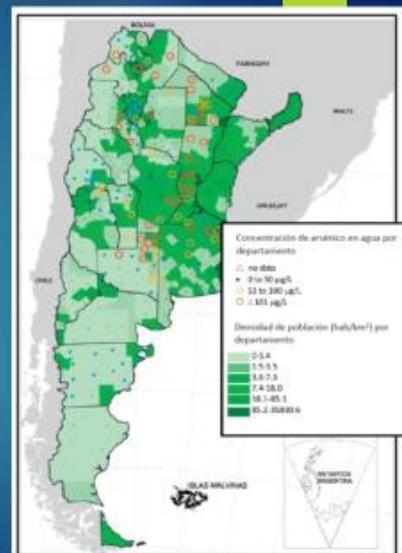
Hidroarcenismo Crónico Regional Endémico (HACRE)

- Engrosamiento palmoplantar
- Hiperqueratosis
- Aumento de la pigmentación de la piel
- Cáncer de piel, pulmón, hígado, estómago, páncreas y vejiga.



Agua con arsénico en Argentina

- ▶ En Argentina, este problema perjudica a alrededor de 14 millones de personas, siendo la zona más afectada, el centro norte, abarcando las provincias de Chaco, Salta, Tucumán, Santa Fe, La Pampa, Córdoba y Santiago del Estero.
- ▶ Superan más de 10 veces la concentración de 10 ug/l recomendada por la Organización mundial de la salud (OMS) y el Código Alimentario Argentino (CAA).



As (III) y As (V)

- ▶ El As (V) se encuentra en condiciones oxidantes mientras que As (III) predomina en condiciones reductoras. As (III) y As (V) pueden encontrarse juntos porque su oxidación es un proceso cinético muy lento



- ▶ El iAs(III) es la forma más tóxica y el iAs(V) la forma más abundante que se encuentran en el medio ambiente.

Métodos utilizados en Argentina

- ▶ Ósmosis reversa
- ▶ Intercambio Iónico
- ▶ Coagulación-Floculación
- ▶ Nanofiltración

Problemática

Dada la situación actual y la necesidad de contar con tecnologías que minimicen el impacto ambiental y reduzcan costos, nos cuestionamos la posibilidad de implementar métodos biológicos para la remoción de As.

Estos métodos son:

- ▶ Amigables con el medio ambiente
- ▶ Bajo costo
- ▶ Fáciles de implementar

Hipótesis

Es posible encontrar un método biológico y un esquema experimental que permita abatir el As a escala de laboratorio, para luego poder escalarlo. Una vez hecho esto se podría brindar una solución a esta problemática, en zonas de nuestro país que poseen aguas contaminadas con dicho metaloide.

Objetivos

- ▶ Analizar y comparar distintos métodos biológicos utilizados para la remoción de arsénico en agua de consumo.
- ▶ Plantear el diseño de un ensayo innovador a escala de laboratorio para su posterior optimización en la remoción de As.
- ▶ Evaluar la factibilidad de implementación en una región afectada de nuestro país.

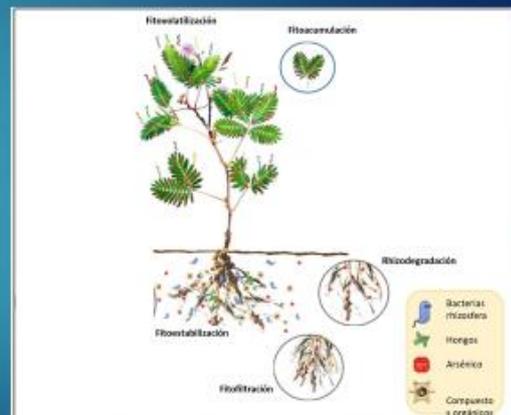
Fitorremediación

Ventajas:

- Económico
- Bajo impacto ambiental
- Fácil manejo
- Anteriormente se ha aplicado

Desventajas:

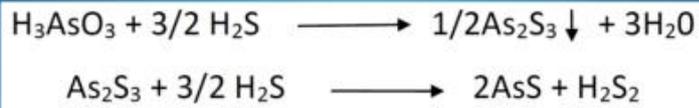
- Depende de las condiciones climáticas
- Requiere de mucho espacio
- La especie no debe ser comestible
- De rápido crecimiento con gran biomasa.



Atabaki et al., 2020

Reducción de arsénico mediante Bacterias sulfato reductoras (BSR)

- Reducción de sulfato por BSR para dar sulfuro mediante la respiración anóxica.
- El sulfuro generado forma precipitados Insolubles con el arsénico.



Ventajas:

- Pequeña y gran escala
- Sustrato bajo costo
- No hay que ajustar pH ni oxidar previamente

Desventajas:

- Aún no ha sido muy probado.

Biometilación y Biovolatilización

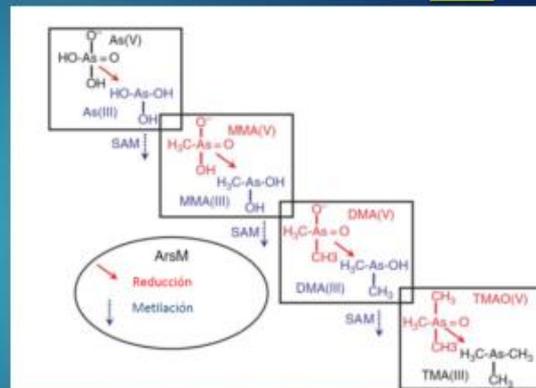
El metabolismo del As inorgánico V (As(V)) involucra dos tipos de reacciones químicas: la reducción de As pentavalente a trivalente, y la metilación oxidativa de As trivalente para producir metabolitos metilados pentavalentes.

Ventajas:

- Los productos intermedios pentavalentes (MMAs (V) y DMAs (V)) son menos tóxicos que el arsénico inorgánico.
- Productos finales volátiles
- Varias especies bacterianas

Desventajas:

- El MMAs (III) es más tóxico que el As(III).
- No se conoce implicancia de especies metiladas en la atmosfera.
- Eficiencia de volatilización es baja.



SAM: S-adenosylmetionina

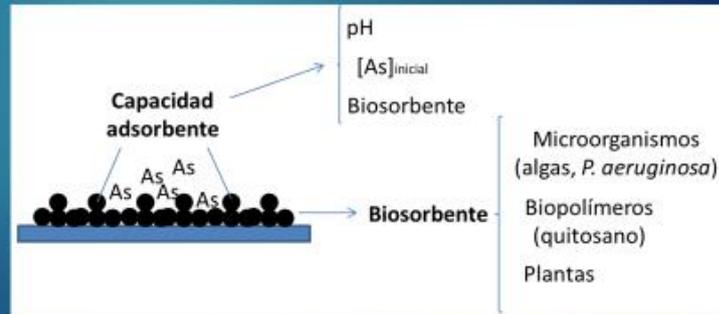
ArsM: arsénico metil-transferasas

Biosorción

En el proceso de biosorción los iones de As interactúan con la pared celular del microorganismo, sin necesidad de utilizar ATP.

Ventajas:

- Bajo costo del biosorbente
- Alto porcentaje de sorción
- Utilizado a nivel doméstico
- Bajo tiempo de operación
- Sin aditivos
- Material sorbente puede ser reciclado



Desventajas:

- Encontrar el biosorbente adecuado
- Eficiencia depende de temperatura, dosis de biomasa y concentración inicial de arsénico
- Puede saturarse rápidamente

Biooxidación

- ▶ Oxidación de As (III) a As (V)
- ▶ Llevada a cabo por bacterias que poseen la enzima arsenito oxidasa
- ▶ El As (V) puede ser removido mediante adsorción o precipitación.
- ▶ Utiliza oxígeno, nitrato o clorato como aceptores de electrones.

Ventajas:

- No necesita agregar agentes oxidantes.
- Bajo costo.
- Puede asociarse con otros métodos.
- No se producen especies intermediarias.

Desventajas:

- La eficiencia depende de la bacteria que se utilice.
- Reactor puede sufrir taponamientos



Método elegido: Biooxidación y Biosorción

¿Por qué?

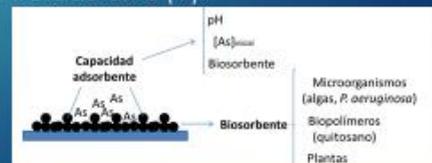


- ▶ El As (V) es mucho más fácil de tratar que el As (III).
- ▶ Puede asociarse con métodos de adsorción comunes.
- ▶ No utiliza sustancias químicas.
- ▶ Bajo costo monetario.
- ▶ No se producen especies intermediarias más tóxicas que el As (III).
- ▶ Alta eficiencia de oxidación del As (III).

Método elegido: Biooxidación y Biosorción

¿Por qué?

- ▶ Alcanza altos porcentajes de eficiencia de adsorción (dependiendo del material).
- ▶ Materiales muy económicos y disponibles localmente.
- ▶ El material sorbente puede ser reciclado luego de ser tratado el As (V).
- ▶ No produce barros.
- ▶ Puede ser usado a nivel doméstico.



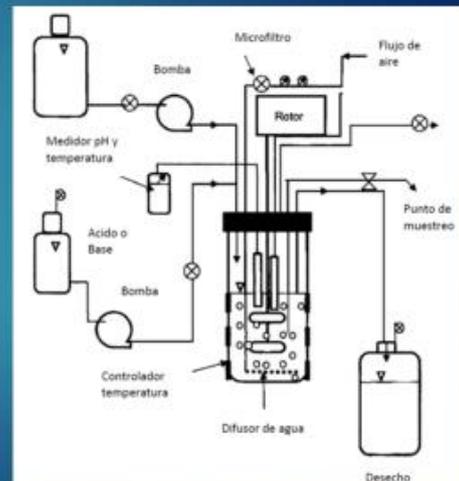
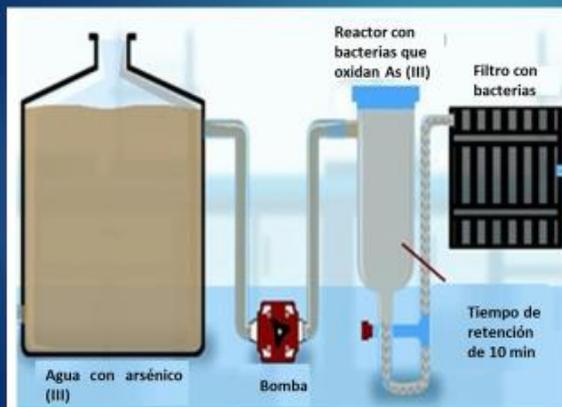
Objetivos

- ▶ Plantear el diseño de un ensayo innovador a escala de laboratorio para su posterior optimización en la remoción de As.

Reactores utilizados para biooxidación: formato tanque

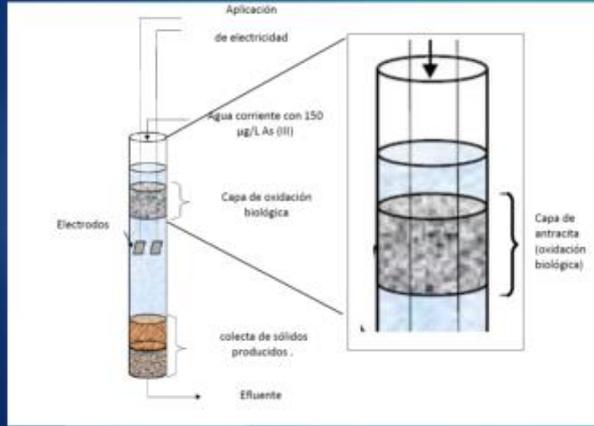
Wang *et al.*, 2007

Bagade *et al.*, 2019

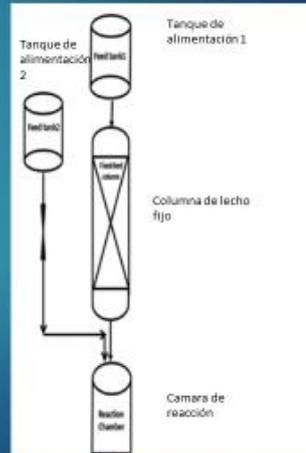


Reactores utilizados para biooxidación: formato columna

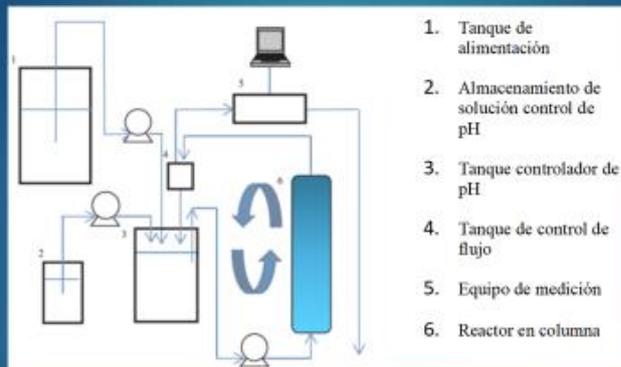
Roy *et al.*, 2021



Kamde *et al.*, 2018



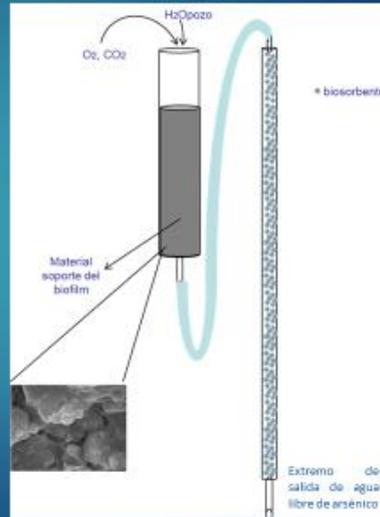
Reactores utilizados para biosorción: formato columna



Kim *et al.*, 2020

Prototipo de dos biorreactores en columnas

- Columna Nro 1: biooxidación; material de soporte → grava; colonización por bacterias nativas.
- Manguera conectora
- Columna Nro 2: biosorción; adsorbente → cáscara de soja



Ensayo a escala de laboratorio

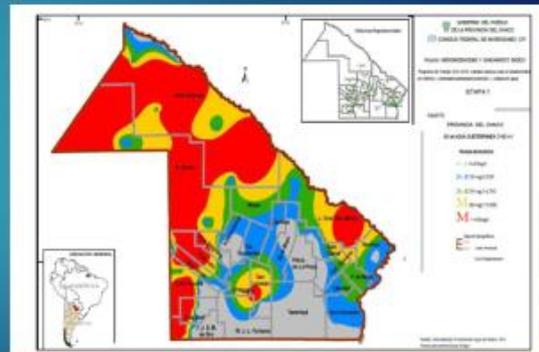
- ▶ Utilizará agua subterránea traída de la provincia de Chaco (zona rural, 95 µg/l).
- ▶ Flujo con tiempos de residencia de 1 a 2 horas.
- ▶ Tasas de flujo: 20, 40, 100 y 180 ml/min.
- ▶ Control positivo: columna inoculada con la cepa *Ensifer adhaerens*.
- ▶ Cuantificación diaria de As (III) y As (V), antes y después de atravesar cada columna.
- ▶ Evaluación de la colonización del material de soporte.

Objetivos

- ▶ Evaluar la factibilidad de implementación en una región afectada de nuestro país.

Factibilidad de implementación en provincia de Chaco

- ▶ 12% de la población vive en asentamientos dispersos con menos de 50 habitantes.
- ▶ En Chaco 60% de los residentes utilizan agua subterránea
- ▶ Promedio de concentración de arsénico es de 200 $\mu\text{g}/\text{l}$.



Factibilidad de implementación en provincia de Chaco: aspectos para seleccionar una tecnología adecuada

- ▶ Tamaño de la población → Uso doméstico
- ▶ Falta de agua segura →
- ▶ Condiciones de pobreza →
- ▶ Cantidad de agua descontaminada: 7-10 litros per cápita/día. →
- ▶ Segura operativamente →
- ▶ Reducir al mínimo el impacto ambiental. →

Factibilidad de implementación en provincia de Chaco: criterios socioeconómicos

- ▶ Conveniente para los usuarios.
- ▶ Fácil comunicación de las condiciones.
- ▶ Aprobada por la autoridad competente.
- ▶ Aceptación social.

Factibilidad de implementación en provincia de Chaco: criterios para garantizar la sustentabilidad

- ▶ Bajo costo inicial y de mantenimiento.
- ▶ El agua debe ser incolora e inodora.
- ▶ Minimizar el uso de electricidad.
- ▶ Dependiente de recursos locales.

Factibilidad de implementación en provincia de Chaco: estudios a realizar

- ▶ Análisis costo-beneficio del biorreactor.
- ▶ Estudio sociológico para evaluar el impacto social que tiene el HACRE en Argentina.
- ▶ Implementar un programa educativo.

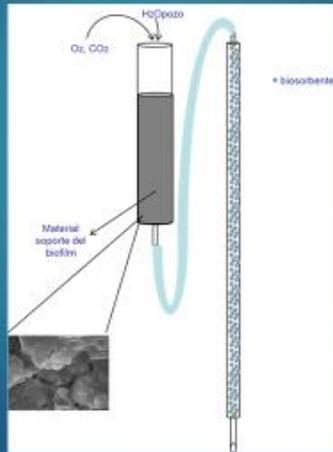
Conclusión

El biorreactor se adapta satisfactoriamente a los criterios considerados para la selección de una nueva tecnología.

Bajo costo

Seguro operativamente

No utiliza sustancias químicas



Fácil manejo y mantenimiento

Bajo impacto ambiental

No utiliza energía eléctrica de forma directa

Bajo tiempo de retención

¡Muchas gracias!