

Metodologías de remoción de arsénico y flúor y su aplicabilidad en el mejoramiento de la calidad del agua destinada a producción pecuaria

Arsenic and fluoride removal from water used in livestock production

CORROTO, C¹; IRIEL, A^{2,3}; FERNÁNDEZ CIRELLI, A^{2,3}; PÉREZ CARRERA, A^{2,3}

¹Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AySA S.A.), Argentina. ²CONICET-Universidad de Buenos Aires. Instituto de Investigaciones en Producción Animal (INPA). Buenos Aires. Argentina. ³Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Veterinarias. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA), Av. Chorroarín 280, Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

Nuestro país cuenta con excelentes condiciones edafoclimáticas para el desarrollo de actividades agropecuarias que se concentran en la llanura chaco-pampeana donde el agua utilizada para bebida animal es fundamentalmente de procedencia subterránea. Dichas fuentes de agua poseen disueltas cantidades importantes de sales que en determinadas regiones contienen niveles significativos de elementos traza como arsénico (As) y flúor (F) -entre otros- procedentes de eventos de vulcanismo que tuvieron lugar durante la formación del suelo. La presencia de estos elementos podría tener efectos deletéreos en la salud de los animales y de los pobladores que la consumen. En este trabajo se enumeran las técnicas comúnmente empleadas para la remoción de As y F que se encuentran en bibliografía y se revisa la eficiencia de metodologías previamente estudiadas en el CETA con el objeto de remover microcontaminantes presentes en agua. En particular, se estudió el uso de materiales adsorbentes de origen geogénico, laterita, que se utilizó sola como adsorbente y también formando parte de un humedal construido con especies vegetales de cobertura. Entre los resultados principales se encontró que la laterita resulta eficiente para la remoción de contaminantes como As y F, aún en muestras de alta conductividad, y que esa eficiencia se ve aumentada, en el caso del As, con el agregado de las plantas de cobertura que son capaces de extraer el As del agua una vez que el soporte se encuentre saturado. Así, la construcción de humedales en zonas de población dispersa aparece como una alternativa promisoría para la decontaminación de agua subterránea. Por otro lado, esta tecnología posee amplia aceptación entre los pobladores debido a su bajo costo, fácil operación y su integración con el ambiente.

Palabras claves: (remoción), (arsénico), (fluoruro), (producción pecuaria)

ABSTRACT

Edaphoclimatic conditions in Argentina enable the favorable development of agricultural activities. Most of them are concentrated in the chacopampean plain where livestock drinking water is mainly groundwater. These water sources usually contain significant concentrations of trace elements such as arsenic (As) and fluoride (F), originated in volcanic events during soil formation. The occurrence of As and F in drinking water could have deleterious effects on the human and livestock health. In the present paper, the commonly used techniques for As and F removal cited in the literature are listed and the efficiency of several methodologies previously studied in CETA with the target to remove trace elements from animal drinking water, are reviewed. In particular, an adsorbent material of geogenic origin, laterite, was used as both, adsorbent and forming part of a constructed wetland. Among the main results, it was found that laterite is a good option for the removal of pollutants such as As and F, even in high conductivity water samples, and the efficiency is increased, in the case of As, with the addition of cover plants that are capable of extracting the As from the water once the support is saturated. Thus, the construction of wetlands in rural areas is seen as a promising alternative for groundwater decontamination. Moreover, this technology has wide acceptance among the inhabitants due to its low cost, easy operation, and its integration with the environment.

Key words: (removal), (arsenic), (fluoride), (livestock production)

INTRODUCCIÓN

Diferentes regiones de Argentina cuentan con excelentes condiciones edafoclimáticas para el desarrollo de actividades agropecuarias. La mayoría de ellas se concentran en la llanura chaco-pampeana donde se localizan la mayor cantidad de sistemas de producción agropecuaria debido a la calidad del recurso suelo, al régimen de precipitaciones que hace posible el crecimiento óptimo de cultivos y pasturas y a la disponibilidad de agua, entre otros factores.

En los sistemas de producción pecuaria, la calidad y cantidad de agua que requieren los animales dependen de diferentes factores dentro de los que se destacan la especie y las características del sistema de producción, la dieta y las condiciones ambientales. En el caso de establecimientos pecuarios en la llanura chaco-pampeana, el agua utilizada para bebida animal es fundamentalmente de procedencia subterránea por lo que en general se encuentran disueltas cantidades importantes de sales que, en determinadas regiones, contienen niveles significativos de elementos traza como arsénico (As) y flúor (F) (entre otros) procedentes de eventos de vulcanismo que tuvieron lugar durante la formación del suelo^{3,4,7,8,14}.

En el presente trabajo, describiremos las metodologías utilizadas para la remoción de As y F y resumiremos los resultados más importantes obtenidos en nuestro laboratorio usando metodologías emergentes para la remoción efectiva de ambos contaminantes y aplicables al mejoramiento de la calidad de agua destinada a la producción pecuaria.

Presencia de arsénico y flúor en zonas de producción pecuaria

El As es uno de los 20 elementos más comunes en la tierra y forma parte de más de 245 minerales (incluyendo 60 % de arseniatos, 20 % de sulfuros y sulfosales y 20 % de arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y demás elementos arsenicales)³². El origen del As puede ser natural o antropogénico. En general, las fuentes naturales de As están asociadas a procesos geológicos, tales como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas⁵. El As introducido por la actividad antrópica está relacionado con actividades como la minería, la agroindustria, la formulación de insecticidas y pesticidas, conservantes

de madera, incineración de residuos municipales e industriales, etc. El As no puede ser destruido en el ambiente, solo puede cambiar su estado de oxidación. Los factores ambientales (bióticos y abióticos) regulan su distribución, movilización y transporte. Su movilidad se da en un amplio rango de pH y potencial de óxido-reducción³.

Argentina fue el primer país de América latina donde se informaron niveles elevados de As en aguas subterráneas⁸. La OMS considera que el límite aceptable de As en el agua de bebida destinada al consumo humano es de 10 µg/L. En la actualidad, se calcula que 14 millones de habitantes en los países latinos y 4 millones en Argentina, están expuestos a niveles superiores a este límite³⁸. Sin embargo, de acuerdo con la reglamentación vigente en Argentina, la estimación de la población expuesta puede variar ya que el Código Alimentario Argentino (CAA) propone un valor límite de 0,01 mg/L para agua potable de suministro público y/o de uso domiciliario; con la salvedad de que en regiones con suelos de alto contenido de As, la autoridad sanitaria competente podrá admitir valores mayores a 0,01 mg/l con un límite máximo de 0,05 mg/l cuando la composición normal del agua de la zona y la imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección lo hicieran necesario. Esto estará en vigencia hasta contar con los resultados del estudio "Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas"⁹.

La mayoría de las zonas más comprometidas están situadas en la llanura chaco-pampeana^{7,14,33} donde se estima que el área afectada posee una superficie aproximada de 1 millón de Km² constituyendo una de las de mayor tamaño en el mundo con impacto por concentraciones elevadas de As en agua subterránea⁸.

El flúor se encuentra presente en matrices ambientales debido tanto a causas naturales como antropogénicas¹. El fluoruro de origen natural está normalmente asociado a la presencia de As en aguas subterráneas y tiene su origen en la disolución de materiales geológicos⁴. Actividades antropogénicas tales como la producción de semiconductores y fertilizantes, manufactura de vidrio y procesamiento de metales pueden contribuir a la presencia de fluoruro en las aguas residuales de esas industrias^{1,19}.

La exposición al flúor tanto en humanos como en animales a través del agua de bebida

puede tener efectos positivos o negativos dependiendo de la dosis ingerida. Estos efectos están mayormente asociados con una menor aparición de caries dentales, pero también con osteoporosis, artritis, cáncer, infertilidad, daño cerebral, síndrome de Alzheimer y problemas de tiroides¹. El límite máximo de fluoruro recomendado para agua de bebida para las personas es de 1,5 mg/L según la OMS³⁸ mientras que el CAA indica un rango de concentraciones entre 0,6 y 1,2, dependiendo de la temperatura media y máxima del lugar⁹.

En el caso del agua de bebida animal se establecen valores máximos de 0,2 y 2 mg/L de As y F, respectivamente¹⁸.

La presencia de estos contaminantes de origen natural en zonas de producción pecuaria y su posible transferencia a productos cárnicos y lácteos requiere de metodologías adecuadas para disminuir su concentración en el agua de bebida, principal vía de exposición en el ganado. Por otra parte, la población rural utiliza las mismas fuentes de agua de bebida animal para consumo propio. En cuanto a las metodologías para aplicar en zonas rurales o de población dispersa, se busca que sean económicas, sencillas de utilizar por la población local, accesibles y de bajo mantenimiento, de manera tal de promover la apropiación social de las mismas. Las estrategias más comunes para proveer de agua segura comprenden la sustitución por otras fuentes de agua (superficial, agua de lluvia o pozos con menos concentración de As y/o F) o la utilización de diferentes metodologías para la remoción de los contaminantes del agua.

Estrategias de mitigación de arsénico

Existen numerosas tecnologías para remover As del agua con eficiencias variables de entre un 70 a un 99 %. En sistemas de tratamiento a gran escala, los métodos de coagulación, flotación, precipitación, entre otros, son los más utilizados^{17,22}. Mientras que en sistemas proyectados con caudales bajos se suele emplear, en general: oxidación, coprecipitación, adsorción, intercambio iónico, procesos de membranas, tales como, la ósmosis inversa (OI) o la electrodiálisis inversa. La precipitación y coprecipitación son tecnologías que suelen requerir una oxidación previa del metaloide (en caso de que el As se encuentre en su menor estado de oxidación). Los coagulantes que se suelen utilizar son: sulfato de aluminio [Al₂(SO₄)₃], cloruro férrico (FeCl₃) y sulfato

férrico $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. El As disuelto es transformado en un sólido de baja solubilidad que puede ser removido por sedimentación y filtración. Sin embargo, todos estos materiales son inestables e inadecuados para su disposición directa y pueden producir residuos líquidos con alto contenido de As²².

Tal como se mencionó, entre las tecnologías y técnicas convencionales más utilizadas y estudiadas, se encuentra la adsorción donde el As es fuertemente atraído a los sitios de sorción sobre la superficie de varios materiales sólidos por lo que el proceso puede usarse para removerlo efectivamente de una solución²⁴. Como material adsorbente se utiliza generalmente alúmina activada granular (a partir de Al_2O_3 y $\text{Al}(\text{OH})_3$), óxidos/hidróxidos de hierro (como hidróxidos de hierro granular (GFH)), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de cerio (CeO_2) o metales reducidos²⁴. Esta tecnología ha sido objeto de estudio en nuestro laboratorio por su aplicabilidad para disminuir el contenido de As del agua de bebida animal¹¹.

El intercambio iónico es una separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. La resina sólida es una red de hidrocarburos tridimensional elástica que contiene un gran número de grupos ionizables unidos electrostáticamente a la resina²². Estas resinas son selectivas, versátiles y poseen alta estabilidad química y mecánica. Involucran el desplazamiento reversible de un ion ligado a una superficie sólida por los iones As (III) y As (V). En la remoción de As, se requieren resinas de intercambio aniónico de base débil o fuerte. En aquellos casos donde la presencia de arsenitos prevalece sobre los arseniatos, se debe realizar una oxidación previa ya que es probable que el As (III) no se encuentre en forma iónica. Este método es relativamente costoso y la regeneración de la resina produce un efluente rico en As⁶.

El proceso de ósmosis inversa (OI) es un fenómeno fisicoquímico que hace referencia al paso del disolvente, pero no del soluto, entre dos disoluciones de diferente concentración separadas por una membrana semipermeable. El pasaje tiene lugar desde la solución más concentrada a la más diluida y, por ende, no es espontáneo, sino que requiere de la aplicación de una sobrepresión sobre la solución más concentrada. El tamaño de los poros de esta membrana solo permite el pasaje de moléculas o partículas pequeñas. En este proceso, la eliminación de As (V) es más efectiva que el As (III), debido a que las partículas del arseniato son de mayor tamaño²⁸.

Las impurezas retenidas se descartan en un flujo de agua conocido como Rechazo o Concentrado que representa entre el 15 y el 25 % del caudal de alimentación, dependiendo del diseño del sistema, del arreglo de membranas, de la operación y mantenimiento²³.

La particularidad de las membranas semipermeables radica en que concentran los sólidos disueltos entre tres y cinco veces respecto del valor ingresado en la alimentación. Según el lugar donde se encuentre ubicada la planta de OI, su efluente puede resultar problemático, sobre todo si la tecnología fue planteada para remover As. La elevada concentración de As en el agua de rechazo puede causar impacto sobre el curso de agua donde habitualmente se vierte dicho residuo, además de la acumulación de este elemento en el cuerpo receptor. En este trabajo, presentaremos los principales resultados obtenidos a partir del análisis de una alternativa de tratamiento del agua de rechazo proveniente de la OI previo a su vertido o a su utilización como fuente de agua de bebida animal.

Las fitotecnologías forman parte de las llamadas “tecnologías emergentes”; entre ellas se encuentran la fitorremediación y la biosorción^{19,20,26,27}. De hecho, la fitorremediación se promueve como una tecnología emergente o tecnología verde, de bajo costo y ambientalmente aceptable. Es una tecnología biológica utilizada para resolver problemas de contaminación, que ha sido muy estudiada e implementada en los últimos tiempos. Se basa en el empleo de plantas para remover diferentes tipos de contaminantes¹³. El principal objetivo es, degradar, asimilar, metabolizar o desintoxicar metales pesados, compuestos orgánicos y compuestos radioactivos por medio de la acción combinada de plantas y microorganismos con capacidad fisiológica y bioquímica para absorber, retener y/o transformar sustancias contaminantes a formas menos tóxicas¹⁶. Por otro lado, la biosorción es un método que utiliza adsorbentes biológicos, tales como, algas, bacterias, macrófitas u organismos vegetales, huesos triturados, sedimentos, biomasa de sorgo, biomasa de desechos, entre otros, para realizar el proceso de adsorción²⁴.

Estrategias de mitigación de F

En el caso del fluoruro, en los últimos años, Dhillon *et al.*¹² publicaron avances en remoción de F indicando las ventajas y desventajas de las metodologías de uso más frecuente. En términos genera-

les, las tecnologías que utilizan membranas, como la nanofiltración, la osmosis inversa y la electrodiálisis, son innovadoras, pero costosas y requieren de operadores entrenados. Por otro lado, el intercambio iónico, adsorción y precipitación son métodos más fáciles de manejar. En particular, los procesos de adsorción son una tecnología atractiva ya que son ambientalmente amigables y viables económicamente¹². En este sentido, la adsorción por alúmina activada ha demostrado ser la tecnología más apropiada para remover fluoruro de agua de bebida debido a su eficiencia y bajo costo. Sin embargo, presenta dificultades y disminuye su eficiencia en presencia de otros contaminantes, además, tiene una fuerte dependencia con el pH de la solución¹².

A escala doméstica, más allá de las consideraciones científicas y económicas, deben tenerse en cuenta también los aspectos sociales y culturales para la implementación y apropiación de estas tecnologías. Es así como los materiales naturales han demostrado tener mayor aceptación además de presentar ventajas, como su mayor disponibilidad y asociado a ello, su menor costo. Entre los materiales de bajo costo, aquellos de origen geológico presentes en suelos representan una alternativa interesante para su utilización como adsorbentes. En particular, la laterita, que contiene óxidos e hidróxidos metálicos es apropiada por su capacidad de adsorción aniónica⁶. Varios investigadores han estudiado el uso de suelos lateríticos con y sin tratamientos posteriores para mejorar tanto sus características estructurales como de adsorción^{15,25,31,35,36,37}. Si bien los procesos de adsorción son fuertemente afectados por el pH de la solución debido a su naturaleza electrostática, estos trabajos fueron llevados a cabo, en su mayoría, sin ajuste de pH ni de fuerza iónica y, algunos de ellos a pH inferiores al de las aguas subterráneas naturales. En el mismo sentido, la fuerza iónica de la solución tiene efecto en la actividad iónica y en el poder de adsorción. Por lo tanto, la capacidad real de la laterita para la remoción de aniones debe ser determinada en las condiciones naturales de las aguas subterráneas.

Experiencias de remediación de As y F en nuestro grupo de trabajo

En nuestro laboratorio se han desarrollado diferentes líneas de investigación vinculadas con la remoción de As, F y otros elementos traza

utilizando estas metodologías^{19,20,26,27,30}. Para ello se utilizaron sistemas de adsorción en batch con materiales adsorbentes inertes (laterita, arcilla, biomasa) donde se estudiaron los parámetros físicoquímicos del proceso de adsorción y también, en sistemas más complejos, donde se evaluó la posibilidad de reducir el contenido de As en humedales construidos donde se tienen los procesos de adsorción en suelos y el de incorporación por parte de especies vegetales en forma combinada.

Ensayos de adsorción de As y F en laterita.

En la literatura existen numerosos estudios acerca del comportamiento de la laterita en la remoción de As y F. En base a ellos y considerando que en Argentina existen grandes extensiones de territorio -región del Noreste, provincias de Misiones y Corrientes- que poseen este tipo de suelo que hace que su costo de obtención sea bajo, en nuestro laboratorio implementamos diferentes ensayos empleando este adsorbente natural.

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción de F en muestras sintéticas preparadas en laboratorio a partir de agua destilada y cantidades crecientes de una sal de fluoruro de sodio de modo de obtener concentraciones finales en un rango de concentración entre 0 y 50 mgL⁻¹ de fluoruro (ver Tabla 1). En este trabajo fue posible evaluar la influencia de la fuerza iónica, el pH y el tiempo de contacto en la remoción de fluoruro. Como resultado, se encontró que la adsorción se lleva a cabo en un breve intervalo de tiempo (entre 5-20 minutos) alcanzándose una adsorción máxima de alrededor de 0,5 mg F/g laterita. Por otro lado, estudios realizados a distintos valores de pH indicaron que a medida que el pH aumenta, disminuye la remoción (%) en forma significativa. Esta disminución puede ser explicada en términos de la carga superficial negativa que repele la adsorción aniónica. Así mismo, el aumento de la conductividad de la solución, que es un factor muy importante para el tratamiento de aguas naturales de la región, no mostró diferencias significativas entre las conductividades medias y altas. Siendo en ambos casos, un poco menores a las encontradas en niveles bajos de conductividad. Por otro lado, al tratarse una muestra natural de agua subterránea con laterita se encontró una disminución en las cantidades disueltas de F y As del 32 % y 57 %, respectivamente²¹.

A su vez, se estudió la posibilidad de acondicionar el efluente de rechazo de una planta de

osmosis inversa de modo de disminuir el contenido de As presente (Tabla 1). Para ello se obtuvieron muestras de agua de rechazo del proceso de osmosis inversa de una planta de tratamiento de agua ubicada en la provincia de Buenos Aires y se enriquecieron con el agregado de sales de As (V) de modo de obtener concentraciones desde 0,1 hasta 2,1 mg L⁻¹, rango de concentraciones hallado en diferentes regiones afectadas por la presencia de As en agua subterránea. Como se mencionó anteriormente, el agua de rechazo presenta como característica una elevada concentración de sales con valores de conductividad del orden de 2100 mS cm⁻¹. De los ensayos realizados se encontró que la adsorción se llevaba a cabo en dos etapas, una muy rápida (50 %, en pocos minutos) y otra más lenta que culminaba en aproximadamente 6 horas. Durante el proceso de adsorción, tanto el pH como la conductividad eléctrica se mantuvieron constantes. De los ensayos realizados en condiciones de equilibrio se encontró que la capacidad máxima de adsorción para este efluente resulta de 154 mg As/ g suelo en las condiciones de estudio. En particular, para la concentración

inicial de As en el efluente, 145 mg L⁻¹, se encontró una reducción en el contenido de As del 62% al cabo de 6 horas¹⁰.

Humedales construidos (HC).

Básicamente consisten en un lecho conformado por un material adsorbente (normalmente grava y tierra), con una cobertura vegetal implantada, por el que se hace circular el agua o efluente a ser tratado. Dentro del humedal tienen lugar diversos procesos de adsorción, biosorción, actividad microbiana, etc. que asisten a la depuración del agua circulante. Son especialmente útiles para la acumulación de materia orgánica, fósforo, sulfato, arseniato y la eliminación de patógenos^{11,29,34}. Aquí se realizaron ensayos a escala piloto utilizando HC para la remoción de As del rechazo de la OI (Tabla 1). Se utilizaron 3 prototipos, un control que contenía solamente el sustrato (una mezcla de laterita y grava inerte) y dos con especies vegetales diferentes (*Cyperus haspan* y *Juncus effusus*). Se observó durante los primeros 90 días un comportamiento

Tabla 1: Comparación de las técnicas de remoción de As y F realizadas en nuestro laboratorio.

Técnica	Características del ensayo	Intervalo de concentración	% de remoción
Adsorción de As (V) sobre laterita	Agua de rechazo proceso de ósmosis inversa. Laterita: 6 g L ⁻¹ . Sistema batch. Tiempo de contacto: 6 horas	[As]: 150 – 200 µg L ⁻¹	62%
Adsorción de F sobre laterita	Soluciones sintéticas. Baja, media y alta conductividad. pH=4,6 y 8. Laterita: 4 g L ⁻¹ . Sistema batch. Tiempo de contacto: 1 hora.	[F]: 0 – 50 mg L ⁻¹	20-80% dependiendo del pH.
Humedales construidos de flujo subsuperficial	Agua de rechazo de osmosis inversa: Laterita (control) + <i>Juncus effusus</i> + <i>C. haspan</i> Tiempo de trabajo: 6 meses	[As]: 150 – 200 µg L ⁻¹	35% 80% 50%

similar en los tres prototipos como consecuencia de la adsorción de la laterita (remoción del 90 %). Luego, una vez saturados los sitios de adsorción, el porcentaje de remoción disminuyó para estabilizarse en valores de 35 %, 50 % y 80 % para el prototipo sin cobertura vegetal (control), *C. haspan* y *J. effusus*, respectivamente. Al evaluar la masa de As acumulada, una vez más se demostró que el humedal plantado con *J. effusus* acumuló mayor cantidad de As con respecto al no plantado y al plantado con *C. haspan*. Se evidencia a partir de los resultados obtenidos que la contribución de las plantas es fundamental en la remoción. En el caso del humedal implantado con la especie *J. effusus* el aporte de la planta fue del 43,75 % (con respecto al control) y el de *C. haspan* del 20 %.

CONCLUSIONES

En la bibliografía se encuentran documentados numerosos métodos para la remoción de As y F del agua de bebida, la mayoría para la remoción individual de estos contaminantes. En general, son de difícil adaptación para su uso en sistemas de producción pecuaria ya que los establecimientos se encuentran dispersos geográficamente y las distancias a cubrir son muy grandes. Por tanto, los sistemas de tratamiento de grandes volúmenes de agua resultan muy costosos.

Por otro lado, las metodologías estudiadas en nuestro laboratorio presentan como ventaja que permiten el tratamiento a una menor escala y con bajos requerimientos técnicos para la puesta a punto y operación de las tecnologías destinadas a la remoción de contaminantes. De acuerdo con los resultados obtenidos se observó que la laterita puede ser utilizada como un adsorbente eficiente y de bajo costo para la adsorción de As y F en fuentes de agua naturales de media y alta conductividad. Por otro lado, en los estudios realizados sobre humedales construídos, se observa que la implantación de especies vegetales extiende la capacidad de adsorción del soporte (laterita) debido a la actividad de las plantas, que incorporan el As por medio de su sistema radicular. Si bien en los estudios en humedales no se observó una disminución en la concentración de F, al ser de naturaleza aniónica, como las especies arsenicales disueltas, se espera poder mejorar las condiciones para poder llevar a cabo la remoción conjunta.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ayoob, S.; Gupta, A.K. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2006; 36:433-87.
2. Bardach, A.E.; Ciapponi, A.; Soto, N.; et al. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Sci Total Environ*. 2015; 538:802-16.
3. Bissen, M.; Frimmel, F.H. Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim Hydrobiol*. 2003, 31: 9-18.
4. Borgnino, L.; Garcia, MG.; Bia, G.; Stupar, Y.V.; Le Coustumer, P.; Depetris, P.J. Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Sci Total Environ*. 2013; 443: 245-55.
5. Bundschuh, J.; Armienta, MA; Birkle, P; et al. Natural arsenic in groundwaters of Latin America. CRC Press. 2008.
6. Bundschuh, J.; Bhattacharya, P.; Sracek, O.; et al. Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean Plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. *J Environ Sci Health A*. 2011; 46:1297-310.
7. Bundschuh, J.; Farias, B.; Martin, R.; et al. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero province. *Appl Geochem*. 2004; 19:231-43.
8. Bundschuh, J.; Litter, MI.; Parvez, F.; Román-Ross, G.; et al. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Sci Total Environ*. 2012; 429: 2-35.
9. Código Alimentario Argentino. En: <https://www.argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario> consultado el 2 de octubre del 2021.
10. Corroto, C., Iriel, A., Fernández Cirelli, A., Pérez Carrera, A. Constructed wetlands as an alternative for arsenic removal from reverse osmosis effluent. *Sci. Total Environ*. 2019; 691: 1242-50.
11. Corroto, C. Tesis doctoral: "Remoción de As del agua de rechazo de plantas de ósmosis inversa" CETA/AYSA, 2017.
12. Dhillon, A.; Prasad, S.; Kumar, D. Recent advances and spectroscopic perspectives in fluoride removal. *Appl Spectrosc Rev*. 2017; 52: 175-230.
13. Dickinson, N. Phytoremediation. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition)*, B. G. Murray and D. J. Mur-

- phy, eds. Oxford: Academic Press, 2017, pp. 327-31.
14. Farías, S.S., Casa, V.A., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G. N., Cohen, I.M. Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Sci. Total Environ.* 2003; 309: 187-99.
 15. Gomoro, K.; Zewge, F.; Hundhammer, B.; Megersa, N. Fluoride removal by adsorption on thermally treated lateritic soils. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2012; 26:361-72.
 16. Harvey, P.J.; Campanella, B.F.; Castro, P.M.; et al. Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols. *Environ Sci Pollut Res.* 2002; 9: 29-47.
 17. Ingallinella, A.M.; Pacini, V.A.; Fernández, R.G.; Vidoni, R.M.; Sanguinetti, G. Simultaneous removal of arsenic and fluoride from groundwater by coagulation-adsorption with polyaluminum chloride. *J. Environ. Sci. Health A.* 2011; 46: 1288-96.
 18. INTA. En https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_guia_calidad_agua_bebida_animales.pdf consultado el 2 de octubre del 2021.
 19. Iriel, A.; Dundas, G.; Fernández Cirelli, A.; Lagorio, M. Effect of arsenic on reflectance spectra and chlorophyll fluorescence of aquatic plants. *Chemosphere.* 2015; 119: 697-703.
 20. Iriel, A.; Lagorio M.G., Fernández Cirelli, A. Biosorption of arsenic from groundwater using *Vallisneria gigantea* plants. Kinetics, equilibrium and photophysical considerations, *Chemosphere*, 2015; 138: 383-9.
 21. Iriel, A.; Bruneel, S.P.; Schenone, N.; Fernández Cirelli, A. The removal of fluoride from aqueous solution by a lateritic soil adsorption: kinetic and equilibrium studies. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018; 149:166-72.
 22. Jain, C.K., Singh, R.D. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *J Environ Manage.* 2012; 107, 1-18.
 23. Kucera, J. Reverse osmosis: industrial processes and applications. John Wiley & Sons. 2015.
 24. Litter, M.I.; Morgada, M.E.; Bundschuh, J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ Pollut.* 2010; 158:1105-18.
 25. Maiti, A.; Basu, J.K.; De, S. Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling. *Desalination.* 2011; 265:28-36.
 26. Miretzky, P.; Saralegui, A.; Fernández Cirelli, A. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere*, 2004; 57: 997-1005.
 27. Miretzky, P.; Saralegui, A.; Fernández Cirelli, A. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, 2006; 62: 247-54.
 28. Ning, R.Y. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 2002; 143:237-41.
 29. Parde, D.; Patwa, A.; Shukla, A.; Vijay, R.; Killedar, D.J.; Kumar, R. A review of constructed wetland on type, technology and treatment of wastewater. *Environ. Technol. Innov.*, 2020; 101261.e.
 30. Pérez Carrera, A.; Cayla, C.; Fabre, J.; Fernández Cirelli, A. Uso de plantas acuáticas para la remoción de arsénico del agua. En: Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Editores: M. Litter, A.M. Sancha, A.M. Ingallinella, (2010) ISBN 978-84-96023-74-1. Editorial CYTED.
 31. Sarkar, M.,; Banerjee, A.; Pramanick, P.P.; Sarkar, A.R. Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water. *J Colloid Interface Sci.* 2006; 302:432-41.
 32. Sharma, V.K.; Sohn, M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ Int.* 2009; 35:743-59.
 33. Smedley, P.L.; Nicolli, H.B.; Macdonald, D.M.J.; Barros, A.J.; Tullio, J.O. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *App. Geochem.* 2002; 17: 259-84.
 34. Stanković, D. Constructed wetlands for wastewater treatment. *Grđevinar.* 2017; 69: 639-52.
 35. Tor, A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination.* 2006; 201:267-76.
 36. Vithanage, M.; Jayarathna, L.; Rajapaksha, A.U.; et al. Modeling sorption of fluoride on to iron rich laterite. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.* 2012; 398: 69-75.
 37. Wang, W.; Li, R.; Tan, J.A.; et al. Adsorption and leaching of fluoride in soils of China. *Fluoride.* 2002; 35:122-9.
 38. WHO. En: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> consultado el 2 de octubre del 2021.