

# ESTUDIO DE COLUMNAS REACTIVAS PARA LA REMOCION DE ARSENICO MEDIANTE EL EMPLEO DE LA TECNICA ZVI

Triszcz, Juan M.<sup>1</sup>, Chippano, Luciana<sup>1</sup>, Gordon, Andrés<sup>1</sup>, Rosales, Elena M.<sup>1</sup>

Porta, Andrés<sup>1,2</sup> y García Einschlag, Fernando S<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Ingeniería Sanitaria (LIS), Dpto. de Hidráulica, Facultad de Ingeniería (UNLP). Calle 115 N° 742 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> División Química Analítica, Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP). 47 y 115 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP). Calle 64 Diag. 113 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: dir.lis@ing.unlp.edu.ar

## RESUMEN

La remoción de As en agua puede lograrse mediante el empleo de la técnica hierro cero Valente o ZVI (zero valent iron). El proceso se basa en la oxidación de hierro metálico a especies insolubles de Fe(II) y/o Fe(III), que dependiendo de las condiciones del medio, generan rápidamente mezclas de oxi/hidróxidos de hierro. Estas partículas juegan un papel fundamental en el secuestro del contaminante mediante mecanismos de adsorción y/o co-precipitación. Posteriormente las partículas producidas deben ser removidas de la fase acuosa para restablecer las características higiénico-sanitarias de las aguas. En el presente trabajo se muestran los estudios realizados sobre columnas reactivas destinadas a la remoción del contaminante en forma continua.

**Palabras claves:** ZVI, arsénico, barreras reactivas permeables, saneamiento ambiental.

## INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un contaminante presente en aguas subterráneas ampliamente distribuido en muchas regiones de nuestro país donde los niveles superan significativamente los valores recomendables por el Código Alimentario Argentino (CAA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS). Su origen se atribuye principalmente a la presencia de cenizas volcánicas, que fueron transportadas antiguamente desde diferentes zonas por acción eólica hasta su depósito en los suelos.

En los últimos años, la técnica denominada "Hierro Cero-Valente" (ZVI, Zero-Valent Iron) ha recibido especial atención como una de las tecnologías innovadoras para la remoción de contaminantes.

Este procedimiento se basa en complejos mecanismos fisicoquímicos de adsorción y/o co-precipitación, íntimamente relacionados con los productos de corrosión generados por la oxidación del hierro metálico.

En las primeras etapas ocurre la oxidación del hierro metálico a Fe(II). Este paso puede ocurrir por las reacciones R1 y R2 (R1-R2) que se muestran mas adelante. En presencia de oxígeno disuelto, el hierro en estado ferroso es rápidamente oxidado a la especie Fe(III) mediante la reacción 4 (R4). Posteriormente, el Fe(III) generado puede reaccionar con la superficie de ZVI originando Fe(II) mediante la reacción 3 (R3) (ésta reacción reviste particular importancia en medios con bajas concentraciones de oxígeno disuelto) o bien formar lentamente fases coloidales debido a la insolubilidad de las especies de Fe(III) para valores de pH entre 5 y 9 típicos de aguas naturales, reacciones 5 y 6 (R5-R6). Las especies formadas en las reacciones relevantes mencionadas conllevan a la captación del arsénico en la reacción 7 (R7).



En particular, se ha encontrado que la metodología ZVI es capaz de remover compuestos arsenicales y presenta una relación eficiencia/costo muy favorable para su empleo en la remediación de aguas de consumo.

Estudios previos realizados en condiciones batch han mostrado que la presencia de oxígeno disuelto (OD), la superficie de Fe-metálico expuesta y la presencia de sales en la matriz acuosa son las variables que mayor influencia presentan en la cinética de producción del agente precipitante. Teniendo en cuenta que en el rango de valores de pH estudiados la oxidación de Fe(II) a Fe(III) mediada por OD es relativamente rápida para las escalas de tiempo analizadas, puede considerarse que la etapa limitante del proceso de formación del agente precipitante es la representada por las reacciones R1 y R2. Por lo tanto, las dependencias observadas para la velocidad de oxidación, con la superficie de contacto de Fe<sup>0</sup> y con la conductividad de las aguas empleadas, estarían directamente relacionadas con el proceso heterogéneo inicial de corrosión electroquímica.

Sin embargo, la gran mayoría de los estudios realizados en sistemas continuos se ha enfocado solamente en el análisis de las concentraciones de As en el efluente de las columnas y el efecto de la concentración de As en el agua contaminada, sobre el desempeño de las columnas, no ha sido evaluado en forma detallada hasta el momento.

## **METODOLOGIA**

### **Materiales**

Las aguas empleadas en los diferentes ensayos fueron caracterizadas según medidas de pH, conductividad, turbidez, cloruros, dureza, alcalinidad, sulfatos, fluoruros, amonio, nitratos, nitritos, hierro, arsénico, sodio y potasio. Como material de ZVI de partida se ha seleccionado lana de acero comercial (área específica =  $2.02 \pm 0.09 \text{ m}^2/\text{g}$ ), sin tratamiento previo. Soluciones stock de As(V) y As(III) de 1mg/ml fueron preparadas, respectivamente, por disolución directa de Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> (Merck) y As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka) en medio alcalino.

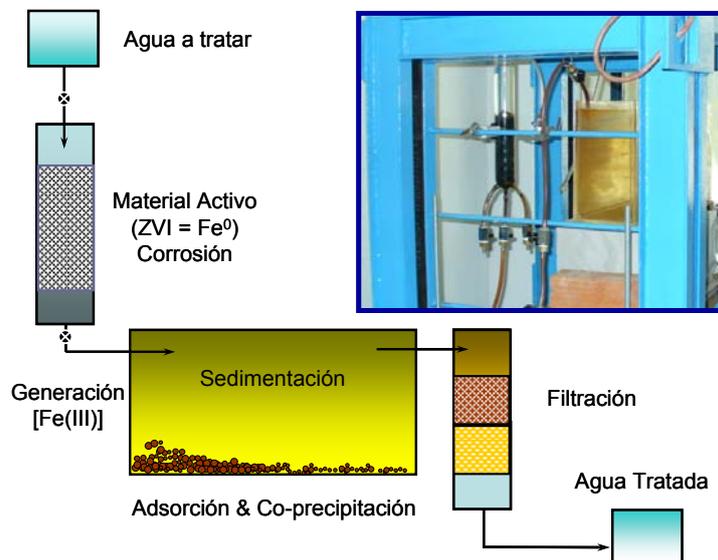
### **Evaluación en escala de laboratorio de la actividad de las barreras permeables activas**

Estos experimentos se realizaron a  $17 \pm 1$  °C usando tubos de vidrios rellenos con lana de acero. Los parámetros monitoreados fueron: pH, ORP y OD. En todos los casos la lectura de los parámetros se realizó para diferentes caudales de alimentación y luego de la estabilización del sistema de monitoreo.

### **Análisis de las etapas de remoción de As en un prototipo a escala piloto**

Estos ensayos fueron realizados empleando la columna descrita anteriormente y acoplado a la salida de la misma un dispositivo de filtración para eliminar partículas en

suspensión (**Fig. 1**). Las medidas se extendieron por espacio de 3 semanas realizando 2 muestreos diarios para la cuantificación de pH de salida, Fe(III)-Total y As-Total. Se realizaron ajustes periódicos del caudal mediante operaciones de purga una vez por día. Con el objeto de evaluar la eficiencia del proceso se realizaron análisis fisicoquímicos completos sobre el agua del tanque de alimentación y el agua tratada colectada en el tanque de almacenamiento.



**Fig. 1.** Esquema del montaje empleado para el tratamiento de aguas arsenicales.

### Análisis

La metodología empleada consistió en analizar los perfiles de Fe(III)-Total y As-Total mediante determinaciones colorimétricas.

Los perfiles de Fe(III)-Total fueron cuantificados empleando KSCN (6M) en medio ácido y midiendo absorción a  $\lambda = 540$  nm mediante el empleo de un espectrofotómetro (ChromTech UV-1800). Para la determinación de As-Total se utilizó el método espectrofotométrico de Gutzeit basado en la reducción de As(V/III) a un compuesto volátil: arsina ( $\text{AsH}_3$ ), que posteriormente reacciona con el compuesto dietilditiocarbamato de plata (DDC) formando un producto coloreado que se cuantifica por fotometría a  $\lambda = 530$  nm. Asimismo, se utilizaron tiras reactivas (Merckoquant®) para monitorear la carga de As en las distintas etapas del proceso. Los parámetros pH, conductividad, potencial de Oxido-Reducción (ORP) y OD se obtuvieron por potenciometría.

### RESULTADOS

Estudios preliminares, realizados en nuestro laboratorio y en condiciones Batch, mostraron que en presencia de aire se obtienen velocidades de corrosión y porcentajes de remoción del contaminante significativamente mayores que en su ausencia. Este hecho puede justificarse debido a que la presencia de OD aumenta las velocidades asociadas a las reacciones (R2, R4, R5 y R7). Asimismo, los perfiles de pH, ORP y Fe(III)<sub>Total</sub> evaluados en ausencia o en presencia de (As(III) o As(V)) muestran una disminución del ORP y un aumento del pH asociados a la formación de Fe(II) y  $\text{HO}^-$ .

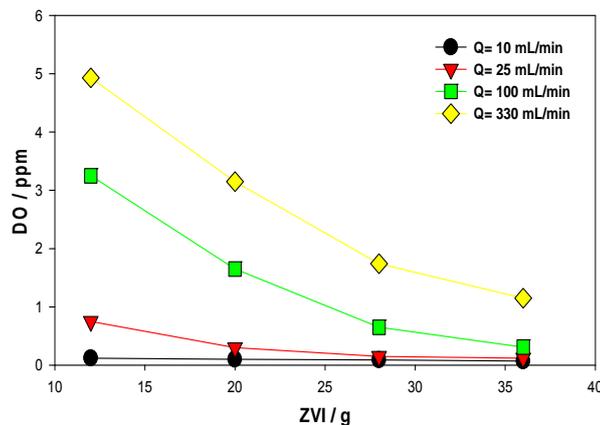
Por otra parte se observó que el incremento en las concentraciones iniciales de As(III) o As(V) incide sobre la velocidad de corrosión del ZVI. Debido a la complejidad de las dependencias encontradas en estos ensayos, actualmente se están realizando estudios complementarios con el objeto de esclarecer el efecto de la concentración inicial de arsénico sobre el desempeño de la técnica.

### Estudios de actividad de las barreras permeables reactivas

El análisis del comportamiento de las columnas rellenas con ZVI muestran claramente que la masa de hierro metálico empleada y el caudal de trabajo son variables que influyen notablemente en la concentración de OD en el efluente (**Fig. 2**). Puede observarse una clara disminución del oxígeno disuelto a la salida de la columna a medida que reincrementa la carga de material activo en la columna. Asimismo, el análisis de las curvas obtenidas para diferentes caudales de trabajo muestra una dependencia más pronunciada de la concentración de oxígeno disuelto en el efluente para bajos tiempos de residencia en la columna (altos caudales de trabajo).

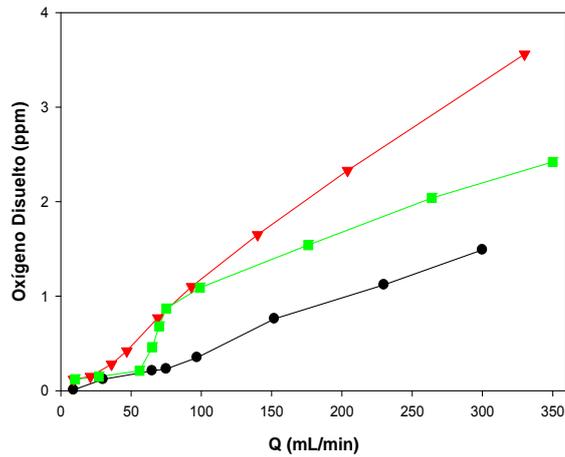
Con el fin de evaluar el efecto del arsénico sobre el comportamiento de las barreras reactivas, se realizaron ensayos en ausencia de As y en presencia tanto de As(III) como de As(V), ambas de concentración 700 ppb. En estos ensayos se analizó el comportamiento de los parámetros OD, pH y ORP y para diferentes caudales de trabajo. Los perfiles obtenidos, empleando una masa de ZVI de 20 g, se muestran en las **Figs. 3a, 3b y 3c**, respectivamente.

Puede observarse que, para bajos caudales, la concentración de oxígeno disuelto a la salida de la columna es despreciable. Asimismo se observan altos valores de pH y bajos potenciales redox. Este comportamiento está relacionado con la formación de cantidades importantes de iones Fe(II) y HO<sup>-</sup> debidos a la corrosión del ZVI que permanecen en solución debido a las bajas tasas de producción de Fe(III) en ausencia de oxígeno disuelto.

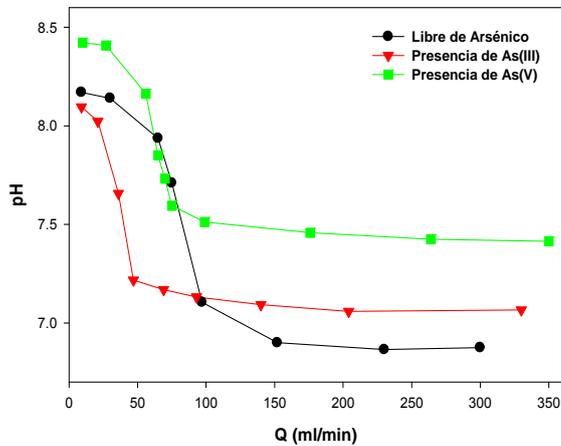


**Fig. 2.** Oxígeno disuelto en el efluente en función de la masa de ZVI para diferentes caudales de trabajo.

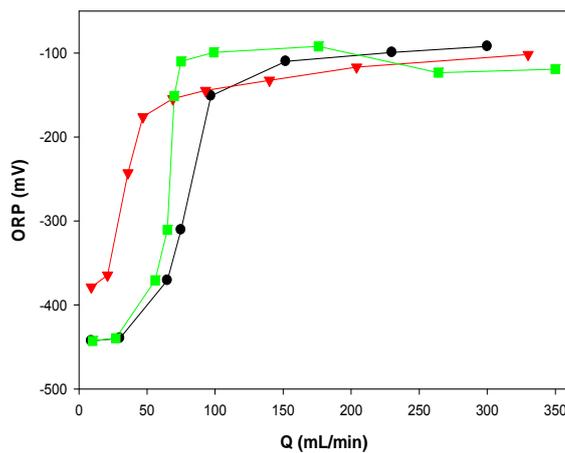
Por otro lado, a medida que se incrementa el caudal de trabajo, está claro que la concentración de OD, el pH y el ORP tienden a sus valores de entrada. Sin embargo, se observan diferencias significativas en los perfiles obtenidos en presencia de As. En particular, los perfiles obtenidos en presencia de As(III) evidencian una inhibición importante de la actividad de las columnas puesto que los parámetros se acercan a sus valores de entrada para caudales menores que los observados en ausencia de arsénico.



**Fig. 3a.** Monitoreo del OD para diferentes caudales. Agua: (●) Sin arsénico, (▼) con As(III) = 700 ppb, (■) con As(V) = 700 ppb.



**Fig. 3b.** Monitoreo del pH para diferentes caudales. Agua: (●) Sin arsénico, (▼) con As(III) = 700 ppb, (■) con As(V) = 700 ppb.



**Fig. 3c.** Monitoreo del ORP para diferentes caudales. Agua: (●) Sin arsénico, (▼) con As(III) = 700 ppb, (■) con As(V) = 700 ppb.

### Pruebas de remoción de As

En la etapa final del trabajo se evaluó el desempeño de un prototipo completo para la remoción de As mediante el análisis del contenido de  $Fe(III)_{Total}$  a la salida de la columna y

de la concentración de As-total en el efluente del sistema.

Cabe destacar que durante los ensayos realizados se encontraron variaciones en el caudal debidas a la obstrucción parcial de la salida de la columna como consecuencia la acumulación de partículas de óxidos de hierro. Por este motivo, se realizaron ajustes regulares del caudal para estandarizar el monitoreo del sistema.

Los resultados de la **Tabla I** muestran que pequeñas fluctuaciones en las concentraciones de hierro a la salida de la columna no afectan la eficiencia de remoción del contaminante por parte del prototipo completo ya que las concentraciones totales de As en el tanque de almacenamiento siempre se mantuvieron debajo del límite máximo recomendado por la OMS y el CAA (10 ppb).

**Tabla I.** Valores de  $[\text{Fe(III)}]_{\text{Tot}}$  a la salida de la columna y de  $[\text{As}]_{\text{Tot}}$  en el efluente. Ambos parámetros fueron determinados a un tiempo concreto, no sobre el efluente completo.

| Tiempo (días) | [Fe(III)]-Total ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | [As]-Total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|---------------|--|-------------------------------------|
| 2             | 5.43                                   | 4                                   |
| 3             | 3.72                                   | 2                                   |
| 5             | 4.77                                   | ----                                |
| 7             | 3.69                                   | 4                                   |
| 8             | 3.22                                   | 3                                   |
| 10            | 3.82                                   | 6                                   |
| 11            | ----                                   | 5                                   |
| 12            | 4.51                                   | 4                                   |
| 14            | 4.63                                   | 5                                   |
| 15            | ----                                   | 5                                   |
| 16            | 4.42                                   | 9                                   |
| 17            | 4.49                                   | 9                                   |
| 18            | ----                                   | 8                                   |
| 19            | 3.38                                   | 7                                   |
| 20            | 3.45                                   | 6                                   |
| 21            | 3.22                                   | 6                                   |

## CONCLUSIONES

\* Los estudios realizados en nuestro laboratorio sobre sistemas continuos muestran una buena correlación con resultados previos realizados en sistemas batch y confirman que la presencia de oxígeno disuelto, la superficie de Fe-metálico expuesta y la conductividad de la matriz acuosa son las variables que mayor influencia presentan en la cinética de producción del agente precipitante.

\* En el presente trabajo hemos verificado que las velocidades de corrosión del hierro cero valente en sistemas continuos dependen significativamente de la presencia de As en las aguas a tratar.

\* En condiciones de déficit relativo de oxígeno en el interior de la columna la proporción de Fe(III) en el efluente disminuye debido a una menor contribución de la reacción R4 y a una mayor contribución de la reacción R3. Por otra parte, aunque el mecanismo de inhibición de la corrosión por la presencia de especies de As aun no ha sido esclarecido, los resultados muestran una fuerte interacción entre especies de hierro y de arsénico cuyos efectos sobre la corrosión del ZVI y la remoción de As deben ser considerados en el diseño de técnicas de tratamiento eficientes.

\* Los resultados obtenidos en las pruebas de remoción a mediano plazo sugieren la factibilidad de implementación de sistemas continuos basados en ZVI para la remediación “*in situ*” de aguas contaminadas con As. En particular, la lana de acero comercial presenta ventajas respecto de otras fuentes de hierro metálico debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y a su importante relación área/volumen.

### **Referencias**

Hug, S.J., Leupin, O. 2003. Iron catalyzed oxidation of As(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, (37):2734-2742.

Matheson, L.J., Tratnyek, P.G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, (28):2045-2053.

Melitas, N., Wang, J.P., Conklin, M., O'Day, P., Farrell, J. 2002. Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.*, (36):2074-2081.

Triszcz, J.M., Porta, A., García Einschlag, F.S. 2009. Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chem. Eng. J.*, (150):431-439.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata, quien financió la presente investigación. FSGE y AP son miembros de la carrera de investigador del CONICET y CIC PBA, respectivamente.