

ESTUDIO DE COLUMNAS REACTIVAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE EL EMPLEO DE LA TÉCNICA ZVI

Juan M. Triszcz⁽¹⁾, Luciana Chippano⁽¹⁾, Andrés Gordon⁽¹⁾, Andrés Porta⁽¹⁻²⁾ y Fernando García Einschlag⁽³⁾

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

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

⁽³⁾ 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.
e-mail: jmtriszcz@quimica.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 clave: ZVI, arsénico, saneamiento ambiental.

ABSTRACT

Arsenic removal can be achieved by using the zero-valent iron methodology (ZVI). This simple technique is based on the oxidation of metallic iron that yields insoluble species containing Fe(II) and/or Fe(III), mainly oxi/hydroxides. The formed particles play a fundamental role since irreversibly uptake arsenic species through adsorption and/or co-precipitation processes. In order to restore the physicochemical and potability features of the treated water, the formed particles have to be removed from the aqueous phase. The present work shows the results obtained with ZVI-permeable reactive barriers for the removal of the pollutant in continuous systems.

Key words: ZVI, arsenic, environmental clean-up.

INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un contaminante presente en aguas subterráneas ampliamente distribuido en muchas regiones de nuestro país (Castro de Espinosa y Wong, 2004) donde los niveles superan significativamente los valores recomendables por el Código Alimentario Argentino (CAA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS). En particular en la provincia de Buenos Aires varias localidades presentan índices de contaminación de As superiores a los tolerados (Nicolli et al., 1989). 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 (Matheson y Tratnyek, 1994; Agrawal et al., 2002). Recientemente, se ha encontrado que esta técnica es capaz de remover compuestos arsenicales en aguas (Lackovic et al., 2000; Melitas et al., 2002).

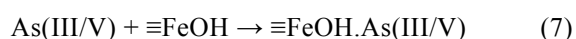
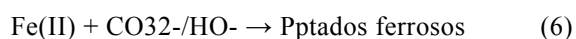
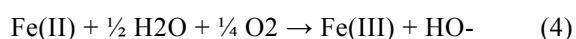
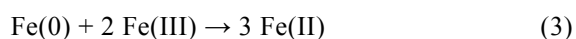
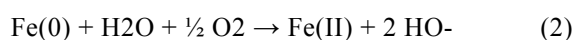
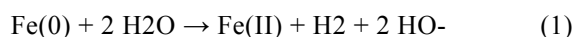
Este procedimiento se basa en complejos mecanismos fisicoquímicos de adsorción y/o coprecipitación, íntimamente relacionados con los productos de corrosión generados por la oxidación del hierro metálico (Hug y Leupin, 2003).

En las primeras etapas ocurre la oxidación del hierro metálico a Fe(II). Este paso puede ocurrir por las reacciones 1 y 2 que se muestran más adelante. En presencia de oxígeno disuelto (OD), el hierro en estado ferroso es rápidamente oxidado a la especie Fe(III) mediante la reacción 4. Posteriormente, el Fe(III) generado puede reaccionar con la superficie de ZVI originando Fe(II) mediante la reacción 3 (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. Las especies formadas en las reacciones relevantes mencionadas conllevan a la captación del arsénico mediante la reacción 7.

En particular, se ha encontrado que la metodología ZVI es capaz de remover compuestos arseni-

cales 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 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 (Triszcz et al., 2009).



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 1 y 2. Por lo tanto, las dependencias observadas para la velocidad de oxidación, con la superficie de contacto de Fe0 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 sin mencionar el efecto de su presencia cuando se evalúa el desempeño de las mismas.

El objetivo del presente trabajo ha sido mostrar que la presencia de diferentes especies de As (As(III) o As(V)) influyen sobre la tasa de corrosión del material de ZVI. Desde el punto de vista operacional (prototipo, planta de tratamiento) es un factor que debe tenerse en cuenta cuando se evalúen parámetros de diseño.

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 (datos no mostrados). 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 1 mg/ml fueron preparadas, respectivamente, por disolución directa de Na_2HAsO_4 (Merck) y As_2O_3 (Fluka) en medio alcalino.

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

Estos experimentos se realizaron a $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ usando tubos de vidrios rellenos con lana de acero. Los parámetros monitoreados fueron: pH, OD y potencial de oxido-reducción (ORP). 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 (Figura 1) (Triszcz et al., 2008a). 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.

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 $\lambda = 540 \text{ nm}$ (Oliveros et al., 2004) mediante el empleo de un espectrofotómetro (ChromTech UV-1800). Para la determinación de As-Total se utilizó el método espectrofotométrico

de Gutzeit (Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater, 1998) basado en la reducción de As(V/III) a un compuesto volátil: arsina (AsH_3), que posteriormente reacciona con el compuesto dietilditiocarbamato de plata (DDC) formando un producto coloreado que se cuantifica por fotometría a $\lambda = 530 \text{ nm}$. Asimismo, se utilizaron tiras reactivas (Merckoquant®) para monitorear la carga de As en las distintas etapas del proceso. Los parámetros pH, conductividad, ORP y OD se obtuvieron por potenciometría.

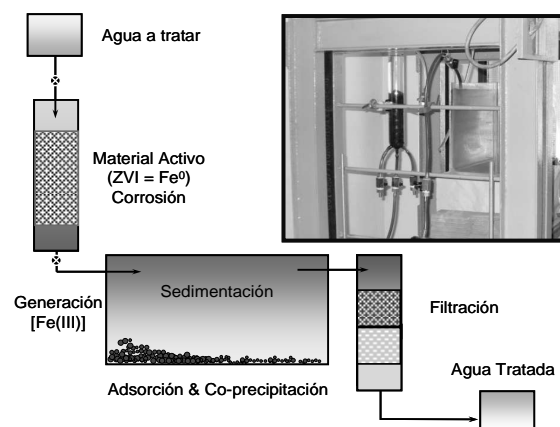


Figura 1. Esquema del montaje empleado para el tratamiento de aguas arsenicales.

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 (Triszcz et al., 2007a y 2007b). Este hecho puede justificarse debido a que la presencia de OD aumenta las velocidades asociadas a las reacciones (2, 4, 5 y 7). Asimismo, los perfiles de pH, ORP y Fe(III)_{Total} 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 HO^\cdot .

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 (Triszcz et al., 2008b). 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 (Figura 2). Puede observarse una clara disminución del oxígeno disuelto a la salida de la columna a medida que se 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 impacto del contaminante, empleando As(III) o As(V) ambos de concentración 700 ppb, sobre el comportamiento de las barreras reactivas se realizaron ensayos en ausencia de As y en presencia. En estos ensayos se analizó la evolución de los parámetros pH, OD y ORP para diferentes caudales de trabajo. Los perfiles obtenidos, empleando una masa de ZVI de 20 g, se muestran en las Figuras 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⁻ debido a la corrosión del ZVI que permanecen en solución debido a la baja tasa de producción de Fe(III) en ausencia de oxígeno disuelto.

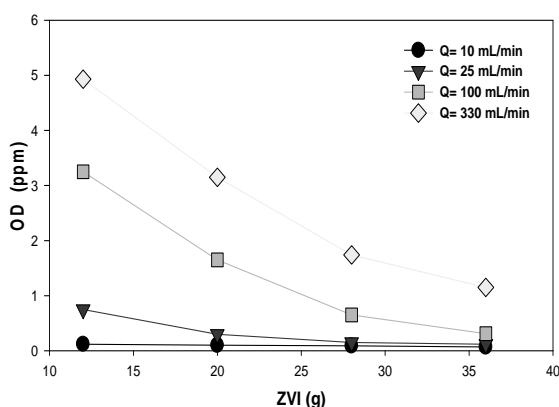


Figura 2. Oxígeno disuelto en el efluente en función de la masa de ZVI para diferentes caudales de trabajo.

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 respecto a lo observado en ausencia del contaminante.

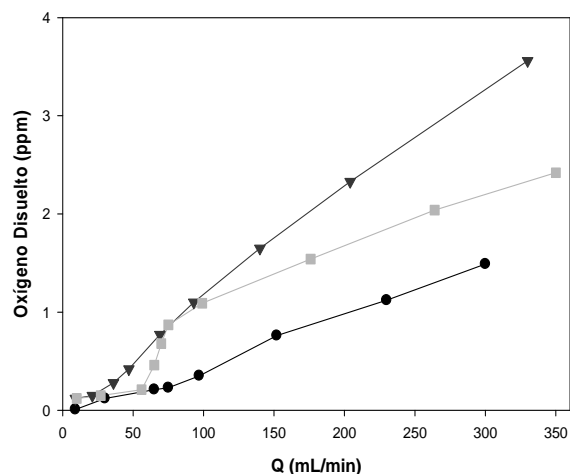


Figura 3a. Monitoreo del OD para diferentes caudales. (●) Sin arsénico, (▼) As(III) = 700 ppb, (■) As(V) = 700 ppb.

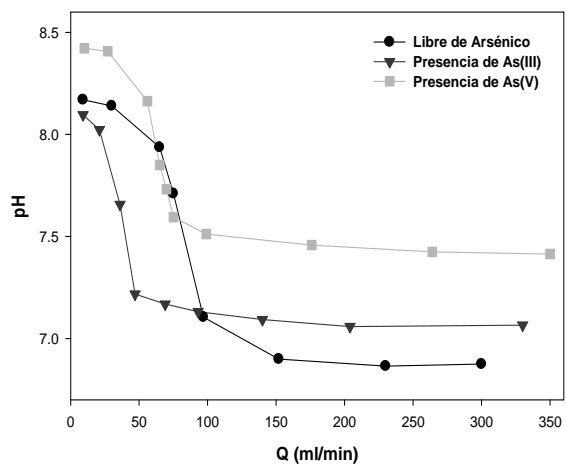


Figura 3b. Monitoreo del pH para diferentes caudales. (●) Sin arsénico, (▼) As(III) = 700 ppb, (■) As(V) = 700 ppb.

Asimismo, puede observarse (Figuras 3b y 3c) un caudal crítico cercano a 50 mL/min donde existe un drástico comportamiento cuando se analiza el pH y ORP hecho directamente relacionado con la presencia de las diferentes especies del contaminante.

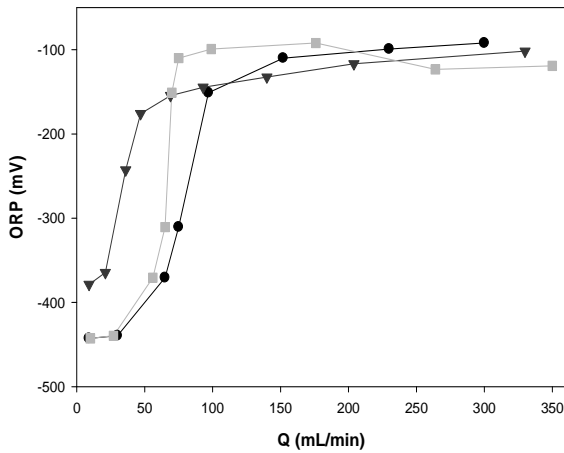


Figura 3c. Monitoreo del ORP para diferentes caudales. (●) Sin arsénico, (▼) As(III) = 700 ppb, (■) As(V) = 700 ppb.

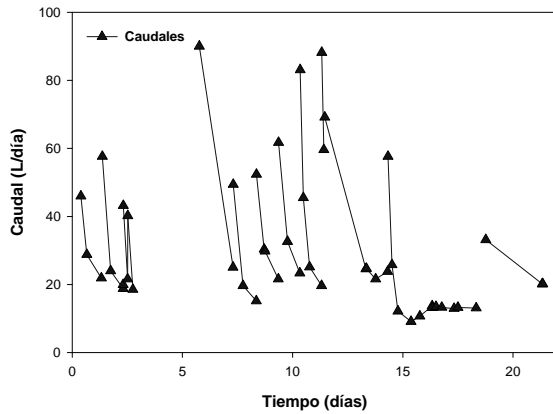


Figura 4a. Fluctuaciones del caudal en función del tiempo de operación, (caudal medio aprox. 40 L/día).

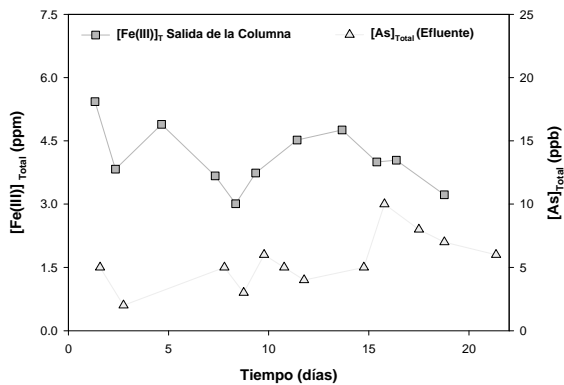


Fig. 4b. Perfiles de [Fe(III)-Total] a la salida de la columna y de [As-Total] en el efluente.

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 las Figuras 4a y 4b 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).

Cabe destacar que las concentraciones de As-Total encontradas en el efluentes guardan relación inversa con las concentraciones de $Fe(III)_{Total}$ a la salida de la columna. Sin embargo, mediante estos estudios pudo verificarse que el contaminante presente en fase acuosa pudo ser removido exitosamente a pesar de las complicaciones operativas por taponamiento de la columna.

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 (Triszcz et al., 2009).

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 4 y a una mayor contribución de la reacción 3. 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 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.

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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrawal, A.; Ferguson, W. J. y Gardner, B. O. 2002. Effect of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* (36): 4326-4333.
- Castro de Esperanza, M. L. y Wong, M. 2004. Remoción de arsénico a nivel domiciliario, HDT – CEPISNO74: <http://www.cepis.opsoms.org/bvsair/e/hdt/hdt74.pdf>.
- Hug, S. J. y 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.
- Lackovic, J. A.; Nikolaidis, N. P. y Dobbs, G. M. 2000. Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* (17): 29-39.
- Matheson, L. J. y 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. y Farrell, J. 2002. Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.*, (36):2074-2081.
- Nicolli, H. B.; Suriano, J. M.; Gomez Peral, M. A.; Ferpozzi, L. H. y Balean, O. 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace – element in an area of the Pampa, Argentina. *Applied Geol. Water Sci.*, (14): 3-16.
- Oliveros, E.; Braun, A. M.; Bossmann, S. H.; Lang, J.; Duran de Bazua, C.; Shahin, N. y Ríos Enrique, M. 2004. Optimization of the heterogeneous Fenton-Oxidation of the model pollutant 2,4-Xylidine using the optimal experimental design methodology. *Solar Energy*. 77: 491-502.
- Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater. 1998. 20th Edition, Method 3500-As-B, pp. 3-60/3-61.
- Triszcz, J. M.; Rosales, E. M.; Tagliero, C. A. y García Einschlag, F. S. 2007^a. Abatimiento de As en aguas de consumo mediante el empleo de la técnica ZVI. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 91: 50-54.
- Triszcz, J. M.; Luchessi, N.; Sosa, M.; Rosales, E.M. y García Einschlag, F. S. 2007^b. Estudio de parámetros relevantes para el abatimiento de As con hierro cero valente. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 93: 64-69.
- Triszcz, J. M.; Luchessi, N. y García Einschlag, F. S. 2008^a. Tratamiento de aguas arsenicales mediante el empleo de la técnica ZVI. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 99: 52-57.
- Triszcz, J. M.; Chippiano, L.; Zuliani, D. N.; Rava, R.; Bernardelli, C. E.; Casagrande R. T. y García Einschlag, F. S. 2008^b. Corrosión de hierro cero-valente en presencia de concentraciones crecientes de As. XXVII Congreso Argentino de Química, Tucumán, Argentina.
- Triszcz, J. M.; Porta, A. y 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.

Artículo recibido el 12/2010 y aprobado para su publicación el 03/2011.