

PROBLEMAS ASOCIADOS A LA REMOCIÓN DE NITRATO CON HIERRO METÁLICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS CON ELEVADO CONTENIDO DE ARSENICO

Arturi, Tatiana S.¹; Berardozi, Eliana¹ y Zaritzky, Noemi².

1. Dpto. Hidráulica, Facultad de Ingeniería, UNLP. Calle 47 N°200, CP (1900), La Plata, Argentina. tatiana.arturi@ing.unlp.com. 2. CIDCA (CONICET, CIC, Universidad Nacional de La Plata).

RESUMEN

Los materiales a base de hierro cero valente (ZVI) se utilizan en la remoción de arsénico y se han propuesto para la reducción de nitratos, un contaminante que se detecta comúnmente en las aguas subterráneas y superficiales. Esta técnica tiene como principales ventajas su sencillez, su bajo costo operativo y su mínimo impacto sobre el medio ambiente. El presente trabajo analiza los efectos de la utilización de un material a base de ZVI de bajo costo (lana de hierro) que se emplea para la remoción de arsénico, cuando hay presencia de alto contenido de nitratos en agua subterránea y el análisis de diversos factores que podrían condicionar la remoción de nitratos como el pH, la generación de nitrógeno amoniacal y la presencia del arsénico en el agua subterránea.

Palabras claves: Nitrato, Aguas subterráneas, Arsénico, ZVI

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de concentraciones elevadas de nitrato (NO_3^-) en el agua potable se ha convertido en una preocupación en todo el mundo durante las últimas décadas. El nitrato es un ion soluble en agua que no se une fácilmente al suelo, por lo que es muy susceptible a la migración de escorrentía (Logan, 2018). Las fuentes puntuales y no puntuales de contaminación por nitrato pueden incluir la escorrentía agrícola y urbana, la eliminación de desechos sanitarios e industriales no tratados de manera insegura, fugas en sistemas sépticos, lixiviados de vertederos, estiércol animal, óxidos de nitrógeno del aire. Este compuesto, debido a su alta solubilidad en agua, es posiblemente el contaminante de agua subterránea más extendido en el mundo, imponiendo una seria amenaza para el suministro de agua potable (García-Segura et al., 2018; Gabriel et al., 2012). El aumento de las concentraciones de nitrato en el agua potable causa principalmente dos efectos adversos para la salud: metahemoglobinemia, especialmente en los lactantes, y la posible formación de nitrosaminas cancerígenas (Ward et al. 2018, Fewtrell, 2004)

En la provincia de Buenos Aires se han encontrado fuentes de agua subterránea con contenido de nitrato de hasta 100 mg/L (Carol, 2005; Perdomo et al., 2020) y teniendo en cuenta los problemas de salud graves asociados con el exceso de nitrato en el agua potable, el código alimentario argentino, ha establecido un nivel máximo de contaminante de 45 mg/L de N-Nitrato en agua potable. Por este motivo, el agua contaminada con nitrato destinada a consumo humano debe tratarse adecuadamente para cumplir con las regulaciones establecidas (Schaidler et al. 2019). A lo largo del tiempo se han desarrollado y aplicado diferentes métodos para la eliminación de nitrato de soluciones acuosas, incluida la desnitrificación biológica, la reducción química, el intercambio iónico, la adsorción y la separación por membranas, como el proceso de ósmosis inversa (Wu et al., 2018; Wang y Chu, 2016). Los procesos de intercambio de iones, adsorción y membrana solo separan el

nitrate de las soluciones acuosas y producirán resinas y adsorbentes agotados y rechazo de nitrato concentrado (Tugaoen et al., 2017). El proceso de tratamiento biológico generalmente requiere la suplementación externa de sustancias orgánicas para generar comunidades microbianas específicas y proporcionar $[H^+]$ o donantes de electrones exógenos para la reducción de nitratos cuando las sustancias orgánicas intrínsecas en las aguas residuales son insuficientes. Además, la desnitrificación biológica tiende a ser un proceso que requiere mucho tiempo y se produce una gran cantidad de lodo biológico durante el proceso de desnitrificación, que necesita una mayor eliminación.

La reducción química basada en donantes de electrones inorgánicos es cada vez más atractiva debido a su fácil manejo y alta eficiencia. Se ha informado que varios donantes de electrones inorgánicos reducen o eliminan el nitrato (Shen and Wang, 2011). Entre ellos, los metales de valencia cero, como el aluminio (Zhao et al., 2014), el magnesio (Ramavandi et al., 2011) y el zinc (Liou et al., 2012) se han utilizado para reducir el contenido de nitratos en solución acuosa debido a su fuerte capacidad reductora, fácil operación y simple mantenimiento del proceso. El hierro de valencia cero (ZVI) es un metal reactivo con potencial redox estándar ($E_0 = -0,44 \text{ V}$), abundante y económico (Ezzatahmedi et al., 2017;). Por tanto, es un agente reductor eficaz y ampliamente utilizado para el desarrollo de tecnologías para la eliminación de nitratos de las aguas subterráneas y residuales. Esta tecnología se ha utilizado también para remover un gran número de otros contaminantes como por ejemplo el arsénico. Teniendo en cuenta el alto contenido de arsénico en las fuentes de provisión de agua subterránea de nuestro país, el Departamento de Hidráulica de la Facultad de Ingeniería (FI-UNLP), ha desarrollado una planta sencilla, basada en el empleo de la técnica ZVI, que permite obtener hasta 10 m^3 /día de agua de bebida libre de arsénico en forma continua que actualmente se encuentra instalada en la cooperativa de provisión de agua de Localidad de Verónica (perteneciente a FEDECAP) a modo de prueba y se prevé la instalación de la planta de tratamiento para su puesta en funcionamiento en la cooperativa de la localidad de Pipinas.

Teniendo en cuenta que junto al arsénico en muchas ocasiones coexisten otros contaminantes como el nitrato, el objetivo de este trabajo fue analizar los efectos de la aplicación de la tecnología ZVI desarrollada en el Departamento de Hidráulica de la FI-UNLP para remover arsénico, en el tratamiento simultáneo de nitrato y los problemas que pueden generarse. Las principales preocupaciones que pueden limitar la aplicación de la técnica de ZVI para la reducción de nitrato incluyen la transferencia direccional de electrones de ZVI a nitrato, que transforma el nitrato en especies de nitrógeno inorgánico como el amonio, así como la formación de oxo-hidróxidos férricos insolubles que pueden limitar la velocidad de reacción. La eficiencia de reducción del nitrato se ve afectada por las características físicas y químicas de ZVI, así como por los parámetros operativos, principalmente el pH. Por lo tanto, en este estudio preliminar se analizarán la influencia del pH, la generación de nitrógeno amoniacal y la incidencia de la presencia de arsénico en el agua a tratar, sobre la capacidad del ZVI para disminuir la concentración de nitratos.

2. MATERIALES Y METODOS

Se preparó un sistema modelo de agua subterránea para la realización del estudio con una concentración de 100 ppm de $N\text{-NO}_3^-$ a partir de KNO_3 marca Anedra. Se agregó además $NaCl$ para obtener una conductividad inicial de $850 \mu\text{S}$ en la solución. Las pruebas a diferentes valores de pH se realizaron agregando por goteo soluciones de HCl y $NaOH$ hasta alcanzar

la lectura deseada utilizando un Medidor de PH/mV/Iones selectivos Orión Dual Star Thermo Scientific. En los ensayos realizados en presencia de arsénico a la solución modelo se le adicionaron diferentes volúmenes de una solución concentrada de As(V) 100 ppm preparada a partir de Na_3AsO_4 marca Anedra. Los ensayos fueron realizados en batch utilizando lana de acero comercial (Mapavirulana®) como fuente de ZVI; se utilizaron vasos de precipitados con un volumen final de agua subterránea modelo de 100 ml utilizando un multiagitador magnético marca VELP Científica para su agitación. La concentración de N-Nitrato (N-NO_3^-) se determinó con electrodo de Nitrato combinado marca Thermo Scientific (Orion products), modelo 9707BNWP, y la concentración de N-Nitrogeno Amoniacal Total (N-NTA) se realizó mediante el método colorimétrico de Nessler utilizando un kit comercial Hach (Hach Company, Loveland, CO).

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra cómo se modifica la concentración de N-Nitrato en función del tiempo, cuando se pone en contacto una masa de 1 gr de ZVI con una solución que contenía inicialmente 100 mg/L de N-NO_3^- a un pH aproximadamente de 3.

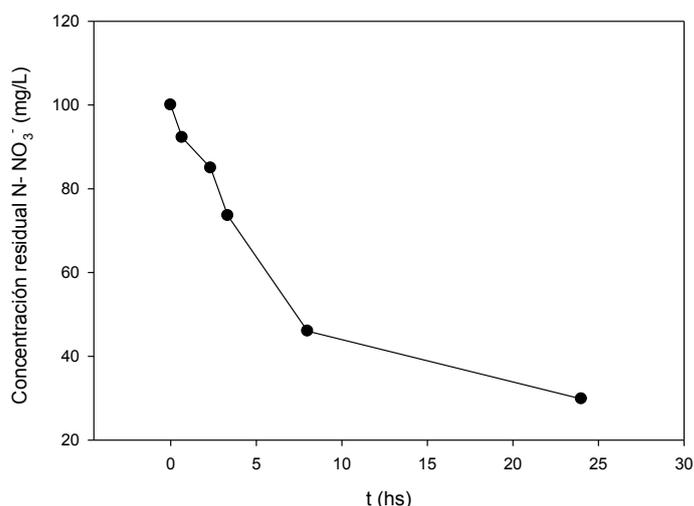


Figura 1: Concentración de N-Nitrato versus tiempo (condiciones iniciales: 100 mg/L de N-NO_3^- , pH=3 y 10 gr/L de ZVI).

Luego de 24 horas (Figura 1) se obtuvo un porcentaje de remoción 70,15%, que permitió obtener una concentración de N-NO_3^- residual de 29,8 mg/L que cumple con el límite establecido por el Código Alimentario Argentino (45 mg/L). Esto concuerda con lo obtenido por Kakavandi et al. (2019) que estableció un tiempo de reacción de al menos 24 h. Este tiempo fue adecuado para la reacción de reducción con una concentración de ZVI de 10 gr/L.

Por otro lado se puede notar que el aumento de la cantidad de masa de ZVI aumenta la disponibilidad de hierro que produce la reducción del nitrato. En la Figura 2 se muestra el N-NO_3^- residual del agua modelo para un tiempo de reacción de 24 h y diferentes concentraciones iniciales de lana de acero comercial (ZVI), con una concentración inicial de 100 mg/L de N-NO_3^- y un pH inicial de 3. Como se puede observar en la Figura 2, se obtiene una reducción significativa con concentraciones de lana de acero superiores a 7 g/L.

En el proceso de reducción por ZVI, el pH de la solución es un parámetro importante que influye en la cinética y en eficacia de reducción de N-Nitrato. En la Figura 3 se muestra cómo varía el N-Nitrato residual para diferentes pH iniciales al cabo de 24 hs de reacción de

una solución que contenía inicialmente 100 mg/L de N-NO_3^- . En la Figura 3 se puede ver que para condiciones de pH cercanas a la neutralidad disminuye la eficacia de reducción N-Nitrato, por lo que la concentración residual de N-Nitrato en el agua residual aumenta notoriamente. Para valores de pH comprendidos entre 2 y 6 se observó una clara disminución de la eficacia de reducción química de N-Nitrato a medida que aumenta el pH inicial

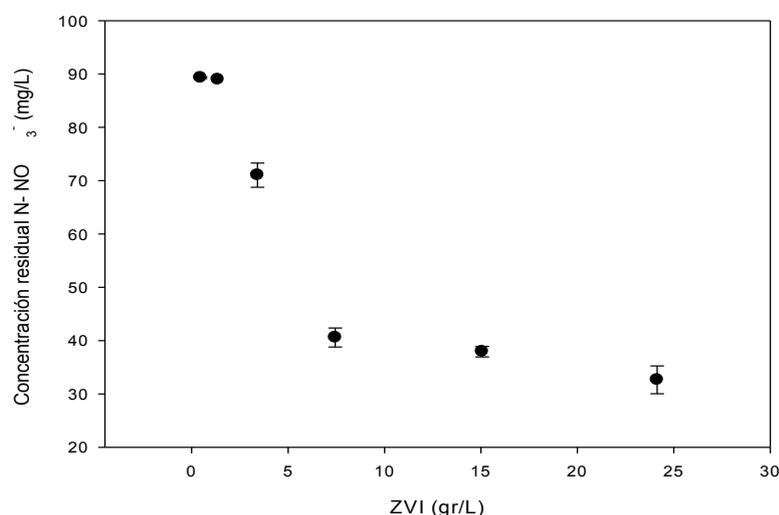


Figura 2: N-NO_3^- residual para diferentes concentraciones de ZVI (condiciones iniciales: 100 mg/L de N-NO_3^- y $\text{pH}=3$).

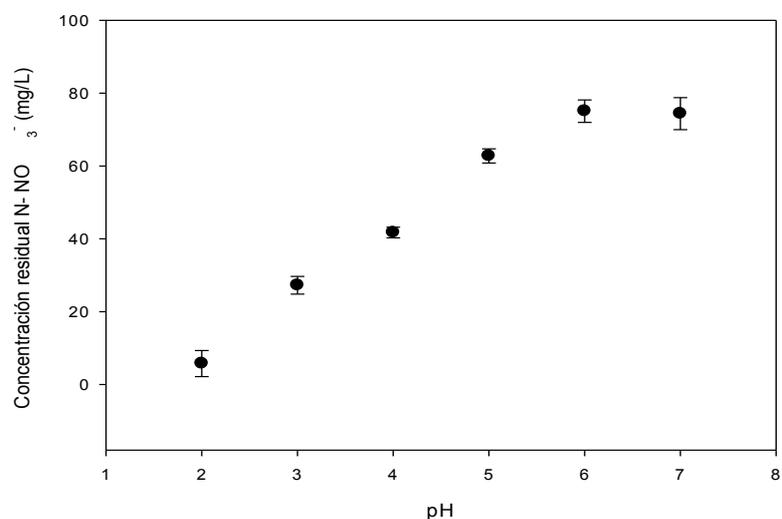


Figura 3: N-Nitrato residual para diferentes pH iniciales (condiciones iniciales: 100 mg/L de N-NO_3^- y 10 gr/L de ZVI).

Estos resultados están en concordancia con varios autores como Choe et al (2004), que no observó remoción de N-Nitrato con ZVI a pH mayor a 6.5, y Kakavandi et al. (2019) que obtuvo un porcentaje de remoción de casi el 100% del N-NO_3^- con un pH inicial de 2.5 y, por el contrario, cuando ajustó el pH inicial a 4.5 sólo obtuvo un 50% de remoción. Como se puede ver el pH de la solución acuosa a tratar, es un parámetro clave que afecta fuertemente la reducción de nitratos por ZVI, principalmente debido a que la reducción de nitratos requiere la participación de protones y a la formación de óxidos de hierro en la superficie de ZVI en condiciones de pH alto, que limitan la velocidad de reacción. Por otro lado, las aguas

subterráneas contienen naturalmente varios compuestos disueltos, que pueden afectar la reducción de nitratos por ZVI (Liu y Wang, 2019), como por ejemplo el arsénico en nuestro país.

En la Figura 4 se muestra el efecto combinado de estas dos variables (pH y concentración de [As]) sobre la remoción de nitratos. En la misma se puede ver cómo se modifica el porcentaje de remoción de N-Nitrato a medida que se incrementa la concentración inicial de arsénico presente en el agua a tratar para diferentes pH iniciales.

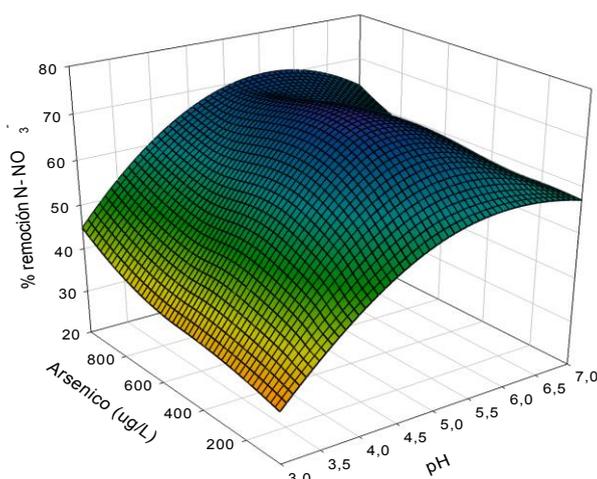


Figura 4: Remoción N-Nitrato residual para diferentes pH iniciales y concentraciones de arsénico.

Se puede observar en la Figura 4 que para los intervalos de trabajo utilizados es mucho más pronunciado el efecto del pH inicial del agua a tratar que la variación que se observa (para un pH dado) si se incrementa la concentración de arsénico (en el rango de concentraciones de arsénico que se podría encontrar en agua subterránea 50-1000 $\mu\text{g/L}$). A pH=3 la variación de la concentración de arsénico prácticamente no influyó en el porcentaje de remoción de N-Nitrato, mientras que a pH=5 con concentraciones superiores a 250 $\mu\text{g/L}$ de arsénico el porcentaje de remoción de N-Nitrato disminuyó levemente. A pH=7, se observó un comportamiento similar que a pH=5, aunque se notó una reducción mayor de N-Nitrato que sin presencia de arsénico (Figura 3).

Se determinó la concentración de nitrógeno amoniacal total N-NAT (Tabla 1) en las muestras de agua tratada y se observó que a medida que aumentó el porcentaje de remoción de N-Nitrato aumentó la concentración de N-NAT producida, lo que indica que el Nitrógeno amoniacal resulta ser un producto de reacción de la reducción de N-Nitrato en conjunto con N_2 gaseoso posiblemente (Liu y Wang, 2019). El N- Amoniacal debería ser tratado posteriormente para cumplir con el límite 0.1 ppm NH_4^+ impuesto por el Código Alimentario Argentino, ya que sus valores resultan muy altos.

Tabla 1: Concentración de Nitrógeno Amoniacal residual obtenido en las soluciones tratadas.

<i>pH inicial</i>	% remoción N-Nitrato	Concentración de N-NAT (mg/L)
3	67,9	26
3	64,5	24
5	43,6	14
5	32,5	9
5	30,5	7

4. CONCLUSIONES

A lo largo del presente trabajo se investigó la reducción de las concentraciones de nitrato en agua subterránea cuando se utiliza la técnica de hierro cero valente (ZVI) utilizando lana de acero para remover arsénico. Se obtuvo un porcentaje de remoción de N-Nitrato máximo de 70,15% en 24 hs a pH ácido con 7 g/L de ZVI, que permitió obtener una concentración residual de este contaminante de 29,8 mg/L que cumple con el límite establecido por el Código Alimentario Argentino. Se observó una clara disminución de la reducción química de N-Nitrato a medida que aumentaba el pH inicial del agua y se concluyó que la presencia de arsénico en concentraciones de 50-1000 $\mu\text{g/L}$ no afectó significativamente la reducción del N-Nitrato. Sin embargo, cabe señalar que este método trae aparejado algunos problemas asociados a la reducción de nitrato por ZVI, como el inconveniente de requerir valores pH de operación ácidos para lograr un porcentaje de remoción considerable y que uno de los productos de reacción es amonio, que en sí mismo debe ser tratado para disminuir su contenido. Estos puntos serán motivo de la continuidad de este estudio.

5. BIBLIOGRAFIA

- Carol, E. (2005). Aspectos hidroquímicos del agua subterránea en el Conurbano bonaerense, Argentina. Evaluación de Parámetros y Procesos Hidrológicos en el Suelo, 59.
- Choe, S., Liljestrand, H. M., & Khim, J. (2004). Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*, 19(3), 335-342.
- Ezzatahmadi, N., Ayoko, G. A., Millar, G. J., Speight, R., Yan, C., Li, J. & Xi, Y. (2017). Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: a review. *Chemical engineering journal*, 312, 336-350.
- Fewtrell, L. (2004). Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environmental health perspectives*, 112(14), 1371-1374.
- Gabriel, J. L., Muñoz-Carpena, R., & Quemada, M. (2012). The role of cover crops in irrigated systems: Water balance, nitrate leaching and soil mineral nitrogen accumulation. *Agriculture, ecosystems & environment*, 155, 50-61.
- García-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2018). Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 546-568.
- Kakavandi, B., Takdastan, A., Pourfadakari, S., Ahmadmoazzam, M., & Jorfi, S. (2019). Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 329-340.
- Liu, H. B., Chen, T. H., Chang, D. Y., Chen, D., Liu, Y., He, H. P. & Frost, R. (2012). Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), 205-211.
- Liu, Y., & Wang, J. (2019). Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: a review. *Science of the Total Environment*, 671, 388-403.

- Logan, T. J. (2018). Effects conservation tillage on ground water quality: nitrates and pesticides. CRC Press.
- Perdomo, S., Ruiz, M. S., Walhmann, A., Ainchil, J. E., & Kruse, E. E. (2020). Problemática de nitratos en el agua subterránea de zonas urbanas: caso de estudio Pergamino-Argentina. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 10.
- Ramavandi, B., Mortazavi, S. B., Moussavi, G., Khoshgard, A., & Jahangiri, M. (2011). Experimental investigation of the chemical reduction of nitrate ion in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 102(2), 313-329.
- Schaider, L. A., Swetschinski, L., Campbell, C., & Rudel, R. A. (2019). Environmental justice and drinking water quality: are there socioeconomic disparities in nitrate levels in US drinking water. *Environmental Health*, 18(1), 3.
- Shen, Z., & Wang, J. (2011). Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier. *Bioresource technology*, 102(19), 8835-8838.
- Tugaoen, H. O. N., Garcia-Segura, S., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2017). Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology. *Science of the Total Environment*, 599, 1524-1551.
- Wang, J., & Chu, L. (2016). Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnology advances*, 34(6), 1103-1112.
- Ward, M. H., Jones, R. R., Brender, J. D., De Kok, T. M., Weyer, P. J., Nolan, B. T., & Van Breda, S. G. (2018). Drinking water nitrate and human health: an updated review. *International journal of environmental research and public health*, 15(7), 1557.
- Wu, J., Yin, Y., & Wang, J. (2018). Hydrogen-based membrane biofilm reactors for nitrate removal from water and wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1), 1-15.
- Zhao, W., Zhu, X., Wang, Y., Ai, Z., & Zhao, D. (2014). Catalytic reduction of aqueous nitrates by metal supported catalysts on Al particles. *Chemical Engineering Journal*, 254, 410-417.