

## REMOCION CONTINUA DE ARSENICO EMPLEANDO HIERRO CEROVALENTE. ANALISIS DE CURVA DE RUPTURA A ESCALA PILOTO

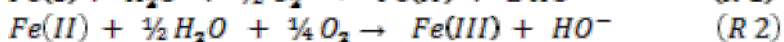
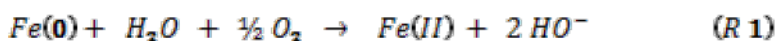
Berardozzi, Eliana<sup>(1-2)</sup> y García Einschlag, Fernando S.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Hidráulica, Fac. Ingeniería, UNLP. Calle 47 N°200, CP (1900), La Plata, Argentina.

<sup>(2)</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. Química, Fac. Ciencias Exactas, UNLP. Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Argentina.  
eliana.berardozzi@gmail.com

### Introducción

En el presente trabajo se describen resultados parciales del estudio de una metodología basada en el empleo de hierro cero Valente (ZVI) en sistemas continuos para el tratamiento de aguas de consumo con alto contenido de arsénico. Esta técnica tiene como principales ventajas su sencillez, su bajo costo operativo y su mínimo impacto sobre el medio ambiente. El mecanismo de remoción de arsénico mediante la técnica de ZVI involucra complejos procesos fisicoquímicos relacionados con los productos de corrosión del hierro. En presencia de oxígeno el hierro metálico es oxidado a Fe(II) a través de la reacción R1. Posteriormente el Fe(II) es oxidado a especies de Fe(III) mediante la reacción R2. En estas condiciones las especies férricas producidas “*in situ*” participan en la formación de fases coloidales capaces de remover el As:



La operación en lecho fijo constituye una excelente alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas a gran escala. Este modo de funcionamiento asegura el mayor gradiente de concentración posible y por lo tanto maximiza la fuerza impulsora del proceso. La operación de estos sistemas se lleva a cabo hasta que la concentración de contaminantes en el efluente excede el nivel permitido. Este momento se define como punto de ruptura del lecho, ya que pierde sus capacidades de remoción. Teniendo en cuenta que el objetivo principal en el diseño de columnas reactivas es predecir cuánto efluente puede tratar el sistema o cuánto tiempo durará el lecho, es necesario llevar a cabo pruebas de flujo continuo tanto a escala de laboratorio como a escala piloto.

El comportamiento dinámico de sistemas de flujo continuo de lecho fijo puede describirse en términos de las denominadas curvas de ruptura, obtenidas por el trazado de los valores de  $C/C_0$  en la salida de las columnas contra el tiempo de tratamiento. Las curvas de ruptura suelen mostrar un perfil típico en forma de S. Para un contaminante determinado, tanto el tiempo de ruptura como la pendiente de la curva dependen de las propiedades del lecho fijo, así como de las condiciones de operación.

El propósito del presente estudio es entender el comportamiento de las especies de hierro formadas durante el flujo de agua contaminada a través de una columna rellena con lana de acero y obtener las curvas de ruptura correspondientes a un prototipo diseñado en nuestro laboratorio para remover de As en modo continuo.

### Parte Experimental

La parte experimental se compone de dos series de ensayos. La primera serie consiste en experimentos de corta duración empleando pequeñas columnas rellenas de lana de acero comercial (Mapavirulana®), diseñados para evaluar el efecto de variables operativas, tales como: pH, caudal y carga de hierro en el lecho, sobre la generación de especies de hierro. Para esto se utilizaron columnas rellenas con cantidades variables de lana de hierro manteniendo constante la densidad del relleno y el diámetro de la columna. Las columnas

fueron diseñadas con tiempos de residencia entre 5 y 120 segundos y cargas de hierro entre 0.2 y 2 gr con una densidad de  $0.1 \text{ g/cm}^3$ . Se tomaron muestras por triplicado a la salida de la columna.

Para las soluciones de trabajo se utilizó agua de red ajustada a valores de pH entre 4 y 7 con HCl. Las columnas fueron alimentadas empleando una bomba peristáltica que permitió regular el tiempo de residencia del fluido en el sistema. A la salida de la columna se realizaron determinaciones de Fe (III), Fe (II), pH y oxígeno disuelto.

Para la determinación de diferentes especies oxidadas de hierro se tomaron muestras luego de la estabilización del sistema (aproximadamente 7 veces el tiempo de residencia). Se tomaron tres muestras a la salida de la columna. La última muestra fue recogida sobre agua acidificada a pH 4 con HCl para retardar la oxidación mediada por  $\text{O}_2$  de especies Fe (II) y además prevenir la disolución de las especies precipitadas. Las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) se cuantificaron espectrofotométricamente, a través de los complejos formados con KSCN y o-fenantrolina, respectivamente.

Las determinaciones de oxígeno disuelto a la salida se realizaron acoplado una celda de flujo a la salida de la columna con un sensor óptico para oxígeno disuelto (YSI ProODO).

La segunda serie de experimentos incluyó ensayos de larga duración y mediana escala desarrollados en un reactor de operación continua y 6800 ml de capacidad, relleno con el mismo material reactivo. El prototipo cuenta además con un segundo módulo de aireación, contacto y pre-filtrado y un tercer módulo para la filtración de sólidos en suspensión.

Se trabajó con concentraciones de arsénico cercanas a  $0.25 \text{ mg L}^{-1}$  de As(V). Las soluciones fueron preparadas contaminando artificialmente agua de red con  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Los parámetros empleados para monitorear el proceso fueron Fe(II) y Fe(III) a la salida de cada módulo, y As total a la salida del sistema. Los contenidos de Fe se determinaron con las técnicas antes mencionadas. Para monitorear la carga de As en las distintas etapas del proceso se utilizaron tiras reactivas (Quantofick®).

## Resultados y discusión

### Primera serie de ensayos

En las Figuras 1 a 6 se puede observar el efecto de las diferentes variables operativas sobre la generación de especies solubles de Fe(II) y Fe(III). Estos resultados indican que una disminución del pH y un aumento del tiempo de residencia favorecen significativamente la producción de Fe(II). En contraste, en el rango experimental analizado, las variaciones en la masa de ZVI empleada tienen menor influencia en la producción de Fe(II). Por otro lado, la generación de especies de Fe(III) también se ve favorecida por el aumento del tiempo de residencia. Sin embargo, a diferencia de lo observado para las especies de Fe(II), la disminución del pH de entrada y el aumento de la carga de ZVI en el lecho producen un notable descenso de la concentración de Fe(III) a la salida del sistema.

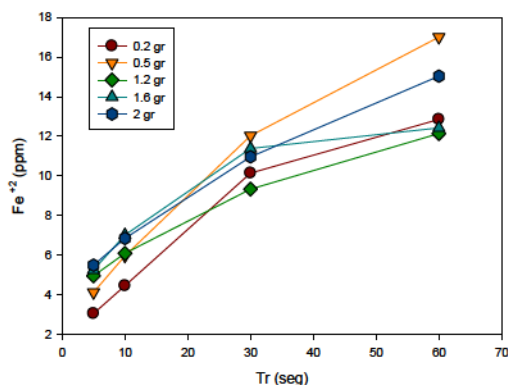


Fig. 1. Efecto del tiempo de residencia sobre la generación de  $\text{Fe}^{2+}$  (pH = 4)

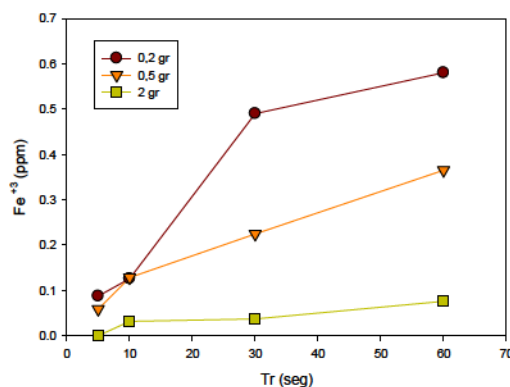


Fig. 2. Efecto del tiempo de residencia sobre la generación de  $\text{Fe}^{3+}$  (pH = 4)

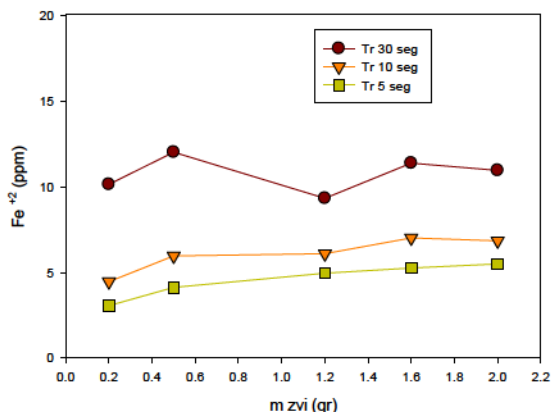


Fig. 3. Efecto de la masa de ZVI sobre la generación de  $Fe^{+2}$  ( $pH_i = 4$ )

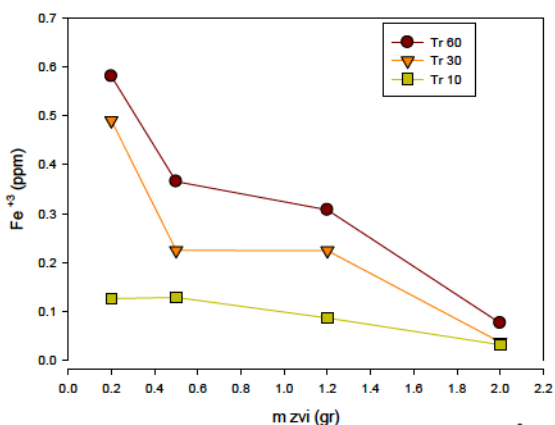


Fig. 4. Efecto de la masa de ZVI sobre la generación de  $Fe^{+3}$  ( $pH_i = 4$ )

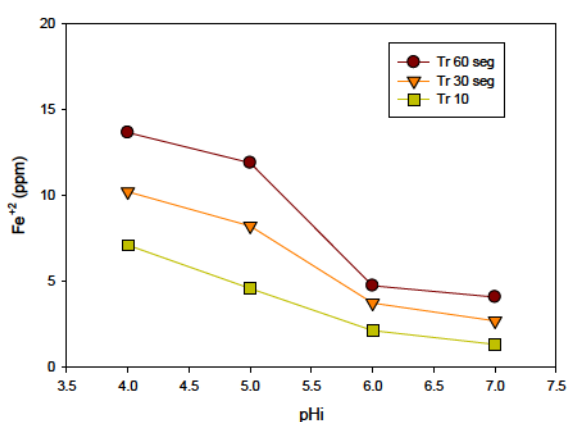


Fig. 5. Efecto del pH inicial sobre la generación de  $Fe^{+2}$  ( $m=0.5$  gr)

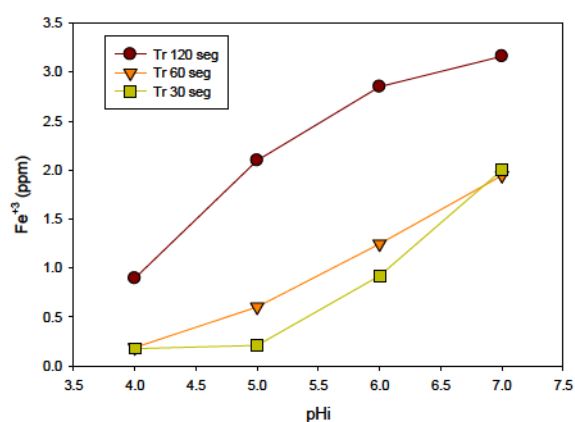


Fig. 6. Efecto del pH inicial sobre la generación de  $Fe^{+3}$  ( $m=0.5$  gr)

Las Figuras 7 a 9 muestran la influencia del tiempo de residencia, el pH de entrada y la masa de ZVI sobre el consumo de oxígeno en el lecho. Puede apreciarse que el consumo de  $O_2$  aumenta notablemente con el tiempo de residencia. Por otro lado al aumentar el pH de entrada, para una masa de ZVI y tiempo de residencia determinado, el consumo de oxígeno disminuye. Asimismo, para el rango de tiempos de residencia analizados, se observa que el consumo de oxígeno inicialmente aumenta al aumentar el contenido de ZVI, pero luego alcanza un valor constante a partir del cual el incremento en la carga de ZVI no tiene efecto sobre el consumo total de  $O_2$ .

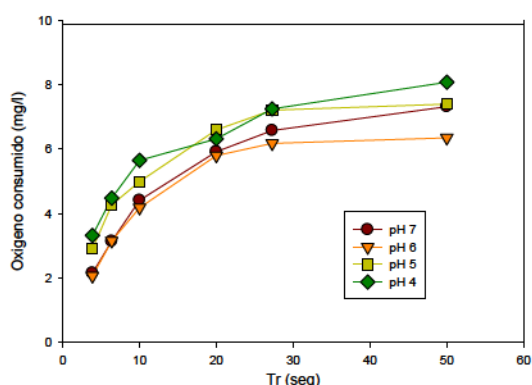


Fig. 7. Efecto del tiempo de residencia sobre el consumo de oxígeno ( $m = 1$  gr)

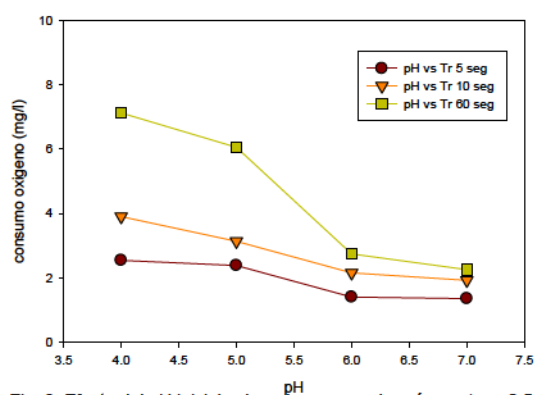


Fig. 8. Efecto del pH inicial sobre el consumo de oxígeno ( $m = 0.5$  gr)

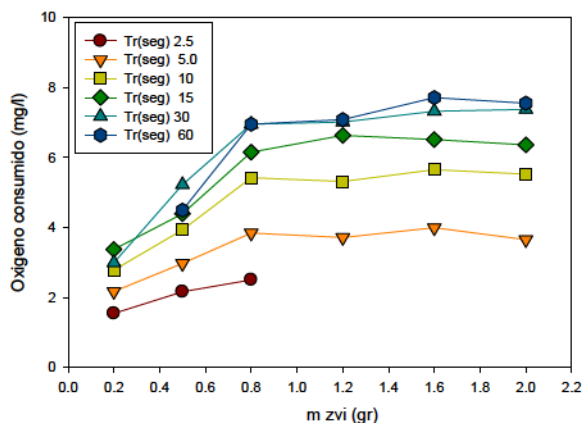


Fig. 9. Efecto de la masa de ZVI sobre el consumo de oxígeno (pHi = 4)

Finalmente las Figuras 10 a 12 muestran que el consumo de ácidos por parte del sistema aumenta con el tiempo de residencia, disminuye al aumentar el pH de entrada y no presenta grandes variaciones al elevar el contenido de ZVI.

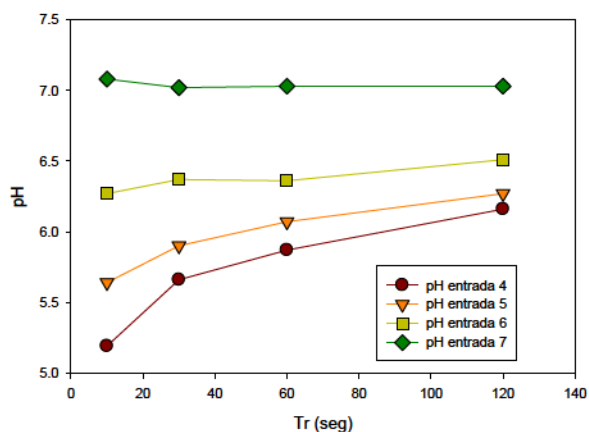


Fig. 10. Efecto del tiempo de residencia sobre el pH de salida (m = 2 gr)

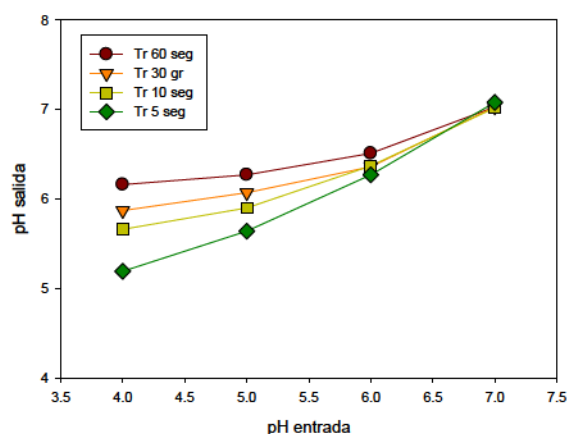


Fig. 11. Efecto del pH inicial sobre el pH de salida (m = 2 gr)

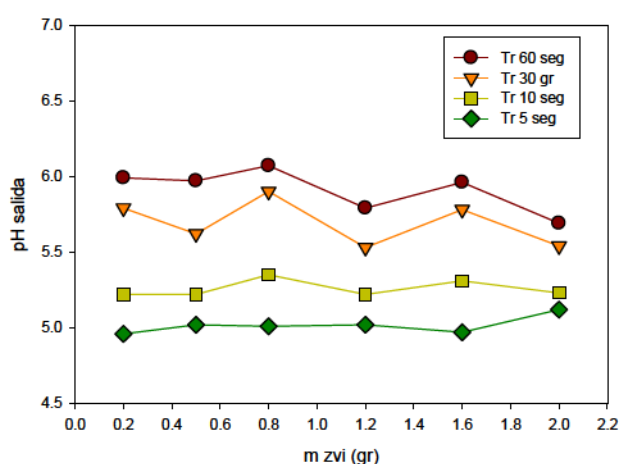


Fig. 12. Efecto de la masa de ZVI sobre el pH de salida (pHi = 4)

### Segunda serie de ensayos

Con los resultados obtenidos en el transcurso de la segunda serie de ensayos se construyeron las curvas de ruptura. La primera curva de ruptura obtenida para el prototipo (Fig.13) muestra un tiempo de servicio cercano a 1370 horas. Posteriormente el contenido

de As en el efluente alcanza el límite permitido por la OMS de 0.01 mg/l. Cabe destacar que, a pesar de las fluctuaciones observadas en las concentraciones de Fe(II) a la salida del primer módulo (Fig. 14), las determinaciones de Fe(II) muestran claramente que para tiempos de operación por encima del tiempo de ruptura, las concentraciones de  $Fe(II)_{Filt}$  a la salida del primer módulo son siempre menores a 0.5 ppm.

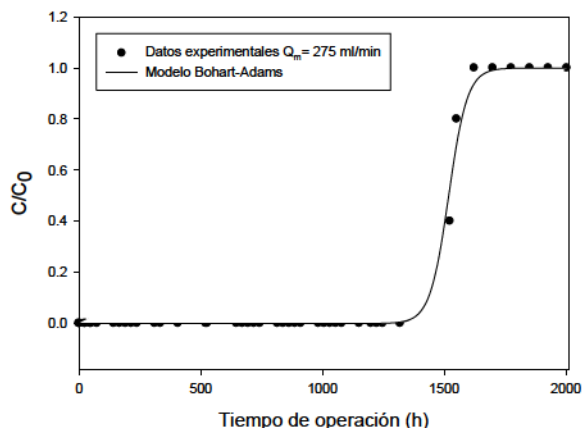


Fig. 13. Curva de ruptura número 1

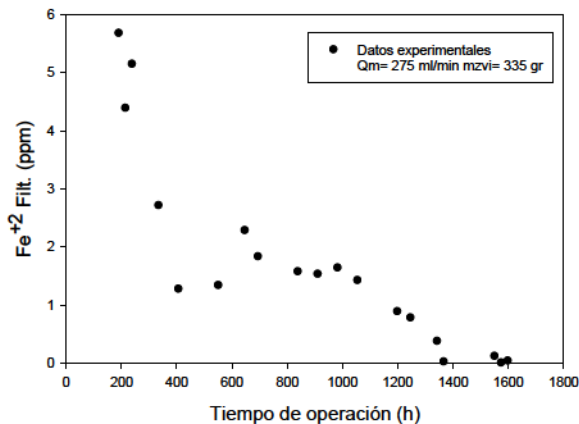


Fig. 14.  $Fe^{+2}$  Filt. a la salida de la columna

Una segunda curva de ruptura fue obtenida utilizando el mismo prototipo pero modificando las condiciones de operación. En este caso se trabajó con un caudal de trabajo mayor al empleado en el ensayo de la Figura 13 y además se controló el pH de entrada a valores cercanos a 6.5-7.0. De acuerdo con lo que se esperaba, los resultados mostraron un tiempo de servicio menor (Fig.15), cercano a 660 horas. Las determinaciones de hierro a la salida del primer módulo para este segundo ensayo (Fig. 16) muestran valores de  $Fe(II)_{Filt}$  a la salida del primer módulo bastante mayores que los del ensayo realizado sin control del pH de entrada. A pesar de esta clara diferencia, vuelve a observarse que para tiempos de operación mayores al tiempo de ruptura (aproximadamente 700 horas) la concentración de  $Fe(II)_{Filt}$  a la salida del primer módulo está por debajo de las 0.5 ppm y el lecho pierde la capacidad de remover el contaminante.

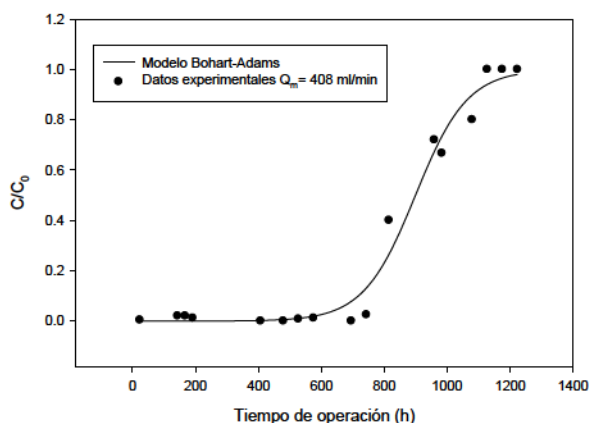


Fig. 15. Curva de ruptura número 2.

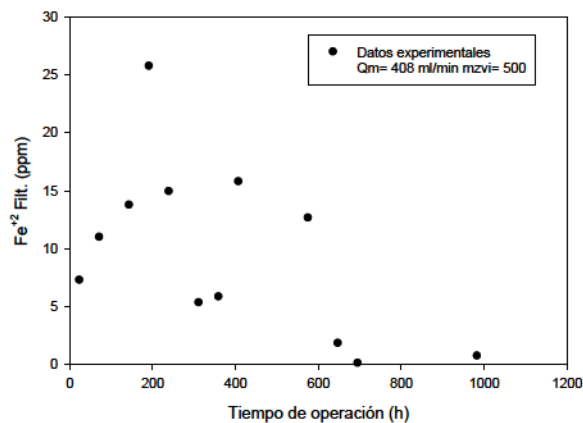


Fig. 16.  $Fe^{+2}$  Filt. a la salida de la columna

Los valores experimentales de las curvas de ruptura fueron ajustados utilizando el modelo de Bohart-Adams (ec. 1).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{ab} N_0 Z}{v_{filt}} - k_{ab} C_0 t\right)}$$

ec. 1.

A partir del conocimiento de las condiciones utilizadas para el ensayo: concentración de contaminante en la entrada ( $C_0$ ), velocidad de filtración ( $v_{filt}$ ) y largo del lecho ( $Z$ ), el modelo

simplificado de Bohart-Adams permite caracterizar el sistema estudiado mediante la estimación de sólo dos parámetros: *i-* la capacidad de la columna ( $N_0$ ), y *ii-* la constante cinética del lecho ( $k_{ab}$ ). En la Tabla 1 se muestran las condiciones operativas empleadas y los resultados del ajuste obtenido para ambos ensayos.

Datos		Parámetros calculados	
Altura de lecho (Z)	45 cm		
Concentración de As a la entrada	0.25 mg/l		
<b>Curva número 1</b>			
Masa de ZVI	350 gr	Máx. capacidad del lecho	972.85 mg/l
Velocidad de filtración ( $v_{fit}$ )	115.27	Cte. Cinética del lecho ( $k_{ab}$ )	$0.1044 \text{ (mg/l)}^{-1}\text{h}^{-1}$
<b>Curva número 2</b>			
Masa de ZVI	500 gr	Máx. capacidad del lecho	854.68 mg/l
Velocidad de filtración ( $v_{fit}$ )	171.02	Cte. Cinética del lecho ( $k_{ab}$ )	$0.0484 \text{ (mg/l)}^{-1}\text{h}^{-1}$

Vale la pena mencionar que el modelo simplificado de Bohart-Adams es estrictamente aplicable a lechos puramente adsortivos en los que la retención del contaminante se produce por adsorción sobre un lecho químicamente inerte. En el caso de los sistemas basados en el empleo de ZVI, el lecho fijo va modificándose con el tiempo de servicio debido a la acumulación de productos de corrosión, a la disminución de la superficie de ZVI disponible y a la caída de permeabilidad hidráulica del sistema. Por este motivo, los parámetros estimados empleando la ecuación 1 deben ser analizados con cautela. Un modelo completo de comportamiento del sistema reactivo requeriría no solamente la consideración de los cambios fisicoquímicos que ocurren en el lecho a lo largo del tiempo de servicio sino también la evaluación de cómo evolucionan las contribuciones relativas de los diferentes mecanismos de remoción de As a medida que el lecho se va modificando.

### Conclusión

Los resultados del presente estudio muestran que es necesario ajustar las condiciones operativas con el fin de: *i-* lograr los niveles de Fe(II) requeridos para eliminar el arsénico, y *ii-* minimizar la formación de especies de Fe(III) para evitar la obstrucción prematura de la columna. Entre las variables estudiadas, el pH y el tiempo de residencia hidráulico tienen una influencia mucho mayor sobre la corrosión en el interior de las columnas que la carga de ZVI empleada.

Si bien el modelo de Bohart-Adams permite reproducir de manera aceptable las curvas de ruptura mediante el ajuste de sólo 2 parámetros, sólo el análisis completo del efecto de variables operativas tales como pH de entrada, masa de ZVI y tiempo de residencia sobre las velocidades de producción/consumo de especies de Fe(II) permitirá el desarrollo un modelo más detallado del sistema reactivo estudiado. El modelo mencionado deberá considerar, al menos, los fenómenos que mayor influencia tienen sobre el comportamiento dinámico del sistema para poder definir las condiciones operativas que permitan optimizar el desempeño del sistema maximizando la capacidad del lecho y el tiempo de servicio.

### Bibliografía

- J. M. Triszcz, A. Porta and F. S. García Einschlag\*, Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 431-439.
- F. S. García Einschlag and J. M. Triszcz, Arsenic removal in continuous systems using zero-valent iron fixed beds. En *Arsenic: Sources, Toxicity and Environmental Impact*. Ed. Andrea Masotti. Nova Science Publishers, Inc. 400 Oser Ave Suite 1600 Hauppauge New York 11788-3619 United States of America. ISBN: 978-1-62081-320-1.