

REMOCIÓN CONTINUA DE ARSÉNICO EMPLEANDO HIERRO CEROVALENTE. EVALUACIÓN DE LAS ETAPAS DE OXIDACIÓN DEL HIERRO METÁLICO Y ANÁLISIS DE LA CURVA DE RUPTURA A ESCALA PILOTO

Eliana Berardozi⁽¹⁻²⁾, Edgardo Contreras⁽³⁾, Carlos Tagliero⁽²⁾ y Fernando S. García
Einschlag⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Dpto. Hidráulica, Facultad de Ingeniería, UNLP. Calle 47 N°200, CP (1900), La Plata, Argentina.

⁽³⁾ Instituto de investigaciones en ciencia y tecnología de materiales, Facultad de Ingeniería, UNMDP, Av. Juan B. Justo 4302 - CP (B7608FDQ), Mar del Plata, Argentina

eliana.berardozi@gmail.com

Introducción

En el presente trabajo se estudia 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 físicoquímicos relacionados con los productos de corrosión del hierro. En primer lugar el hierro metálico es oxidado a Fe (II) a través de la reacción R1. En presencia de oxígeno disuelto el Fe(II) es oxidado mediante R2 a especies de Fe(III), que luego participan en la formación de fases coloidales capaces de remover el As



Objetivo

El propósito de este trabajo 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 curvas de ruptura de un prototipo basado en la técnica ZVI operado de manera continua.

Métodos/Experimental

La parte experimental del estudio se compone de dos grupos de ensayos. El primer grupo, que incluye experimentos de corta duración empleando columnas de pequeña escala, fue diseñado para realizar una evaluación preliminar del efecto de variables operativas tales como: caudal de trabajo, carga de hierro (gr de ZVI por cm³ de lecho) y pH inicial en la generación de las diferentes especies de hierro. Las pruebas se realizaron en modo continuo utilizando dos columnas de vidrio rellenas de lana de acero comercial (Mapavirulana ®) y conectadas en serie. Para cada condición se monitorearon las concentraciones de Fe(III) y Fe(II), discriminando en cada caso hierro "total" de hierro "filtrable" (este último correspondiente a la fracción capaz de atravesar

filtros de jeringa de 0,45 micrones). Estos parámetros fueron determinados a la salida de ambas columnas.

El segundo grupo de experimentos incluye ensayos de larga duración y mediana escala para la obtención de curvas de ruptura. Los mismos fueron desarrollados en un reactor tubular de acrílico de operación continua de 6800 ml, rellena con el mismo material reactivo. El prototipo cuenta además con un segundo módulo con aireación constante para contacto y pre-filtrado, y un tercer módulo para la filtración de sólidos en suspensión. Los parámetros empleados para monitorear el desempeño del prototipo fueron: Fe(II) y Fe(III) a la salida de cada módulo y As a la salida del sistema. Como solución de trabajo se utilizó agua de red de La Plata artificialmente contaminada con 0,25 mg/L de As

Resultados

Grupo 1: Las concentraciones de Fe(II) y de Fe(III) se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Los resultados incluyen 2 puntos de muestreo (P2: primer columna y P3: segunda columna), 2 valores de pH de entrada (6.5 y 7.5), 2 caudales de trabajo (15 y 300 ml/min) y 2 cargas de ZVI (15 y 30 gr/cm³ de lecho).

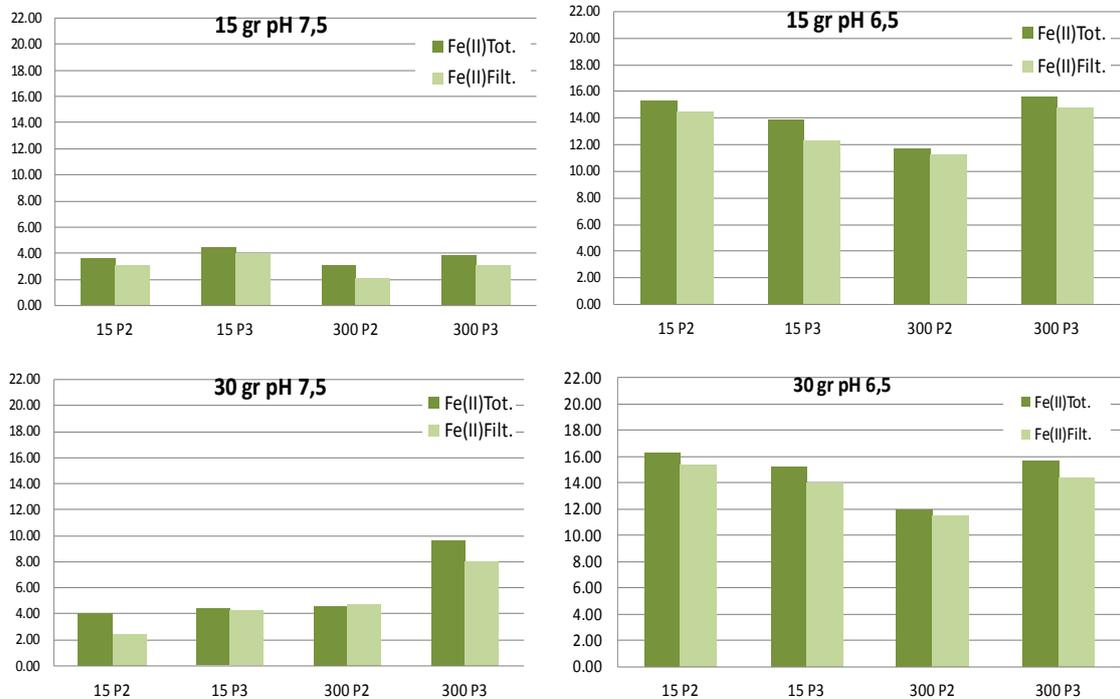


Figura 1. Contenido de Fe(II) (mg/l) a la salida de cada columna (P2 y P3), para distintos caudales (15 y 300 ml/min) y masas de ZVI (15 y 30 gr/cm³).

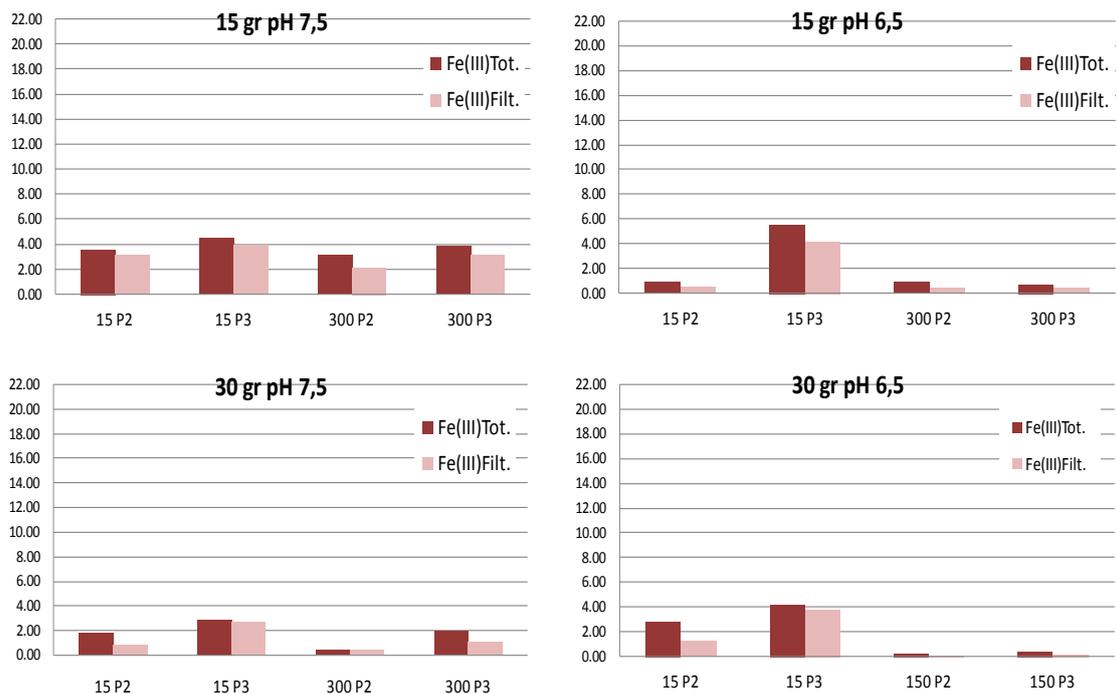


Figura 2. Contenido de Fe(III) (mg/l) a la salida de cada columna (P2 y P3), para distintos caudales (15 y 300 ml/min) y masas de ZVI (15 y 30 gr/cm³).

El análisis de los valores obtenidos indica que la oxidación de Fe⁰ produce tanto Fe(II) como Fe(III), siendo las concentraciones de Fe(II) mayores que las de Fe(III). Para los ensayos con altos tiempos de residencia (caudal 15 ml/min) en los que el oxígeno es consumido en su totalidad por la primera columna, la comparación entre los contenidos de hierro obtenidos en la entrada y la salida de la segunda columna (P2 y P3) no muestra un aumento significativo en las concentraciones sugiriendo que la oxidación de Fe⁰ una vez agotado el oxígeno es despreciable. En contraste, para bajos tiempos de residencia (caudal 300 ml/min) en general se observa un aumento de la concentración de Fe(II) entre los puntos de muestreo 2 y 3 indicando un consumo incompleto del oxígeno disuelto en la primera columna.

Por otra parte los resultados muestran que tanto la disminución del pH como el aumento de la densidad de ZVI incrementan las concentraciones de Fe(II). Este comportamiento se debe a un incremento de la fracción de oxígeno involucrada en la oxidación de Fe(0) a Fe(II) y una disminución de la fracción de oxígeno involucrada en la oxidación de Fe(II) a Fe(III).

Grupo 2: La curva de ruptura obtenida para el prototipo completo (Figura 3) muestra un tiempo de servicio cercano a 1370 horas para el material reactivo con un caudal de trabajo promedio de 275 ml/min. Superado ese tiempo, el contenido de As en el efluente alcanza el límite máximo permitido por la OMS de 0.01 mg/l. Cabe destacar que las determinaciones de hierro a la salida del primer módulo (Figura 4) indican que a partir de este momento el Fe(II)_{Filt} disminuye por debajo de 0.5 ppm.

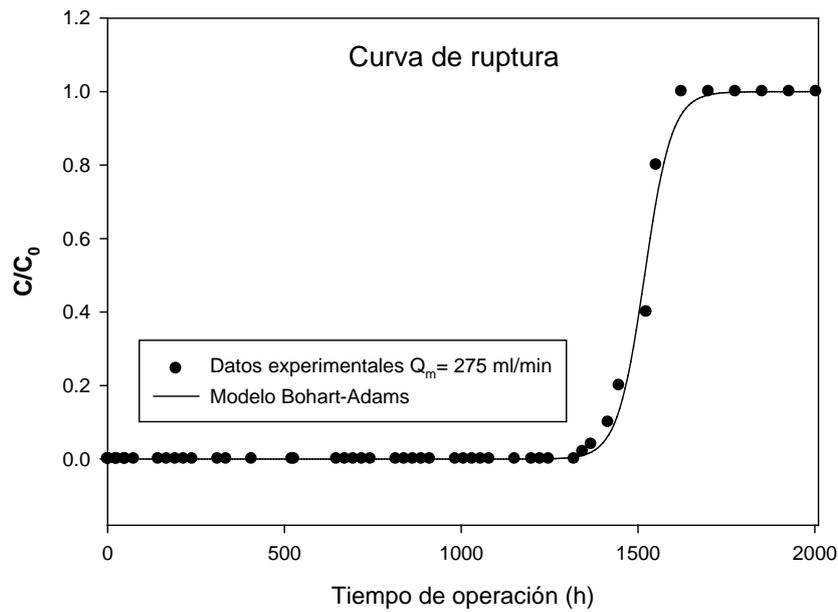


Figura 3. Curva de ruptura del prototipo de mediana escala.

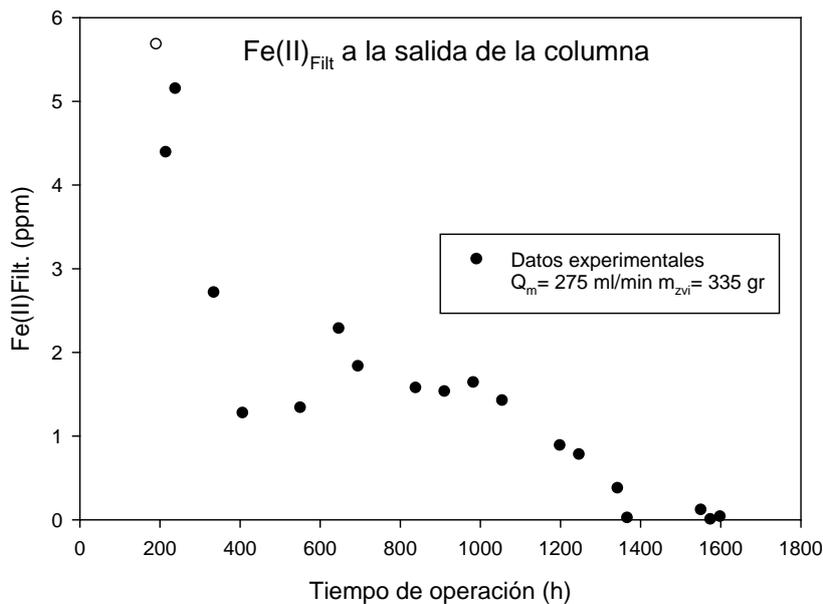


Figura 4. Contenido de $\text{Fe(II)}_{\text{Filt}}$ a la salida del primer módulo.

La curva de ruptura fue ajustada utilizando el modelo de Bohart-Adams (ec. 1)¹. En la Tabla 1 se muestran las condiciones operativas empleadas y los resultados del ajuste, que permiten caracterizar tanto la capacidad de la columna (N_0) como la constante cinética del lecho (k_{ab}).

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

¹ G. Bohart G, E.Q. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 523–544 (1920).

Tabla 1. Ajuste de parámetros modelo de Bohart-Adams

Datos	Variables
Concentración de As entrada (C_0): 0.25 mg/l	Concentración de As salida (C)
Altura de lecho (Z): 45 cm	Tiempo de operación (t) [h]
Velocidad de filtración (v_{fil}): 115.27 cm/h	Parámetros
	Máxima capacidad del lecho (N_0): 972.85 mg/l
	Constante cinética del lecho (k_{ab}): $0.1044 \text{ (mg/l)}^{-1}\text{h}^{-1}$

Conclusión

Los resultados del presente estudio muestran que es necesario ajustar las condiciones operativas con el fin de lograr los niveles de Fe(II) requeridos para eliminar el arsénico y minimizar la formación de especies de Fe(III) para evitar la obstrucción de la columna con el tiempo. Por este motivo, para optimizar el diseño, es necesario realizar un análisis detallado del efecto de variables tales como pH, masa de ZVI y tiempo de residencia, sobre las velocidades de producción y consumo de especies de Fe(II).