

# Removal of Arsenic (III) and (V) from drinking water by pyhotocatalysis and adsorption

Luigi Rizzo<sup>1</sup>, Diana Sannino<sup>2</sup>, Giusy Iervolino<sup>1,2</sup>, Vincenzo Vaiano<sup>2</sup>, Giuseppe Sarno<sup>2</sup>

> <sup>1</sup>Department of Civil Engineering <sup>2</sup>Department of Industrial Engineering

Summer School on Environmental applications of Advanced Oxidation Processes University of Salerno, Fisciano (Italy), June 15-19, 2015

# Framework

- Introduction;
- Removal of Arsenic from water: state of art;
- As(III) oxidation to As(V) by photocatalysis: experimental results
- As(V) removal by adsorption: experimental results
- Conclusions

- The occurrence of arsenic (As) in drinking water can be due to both natural and anthropogenic sources.
- As in water occurs under organic and inorganic forms, the most common being inorganic As(III) and As(V).
- As speciation in water mainly depends on pH and redox potential: accordingly, As(III) prevails in groundwater while As(V) prevails in highly oxygenated water (surface water).
- As(III) is more toxic and more difficult to remove from water than As(V).

## Arsenic sources

Natural sources

✓ Earth's crust (more than 200 different minerals).

✓Volcanic action (3000 t/year)

✓Woody fires

Metabolic activity of some microorganisms.

Anthropogenic sources

✓Use of fossil fuels

✓ Disposal of chemical industrial wastes

Pesticides and herbicides

✓Heavy metals mining

## Arsenic effects on human health

Carcinogenic

✓ Skin, lung, bladder and kidneys cancer

- Non carcinogenic
  - ✓ Skin hyper-pigmentation,
  - ✓Keratosis (skin alteration)
  - ✓Cardiovascular upset



Skin cancer



Hyper-keratosis

Arsenic: international standards and ...concerns

- WHO established a provisional value for (total) As in drinking water as high as 10  $\mu$ g/L ...
- ... this is also the limit adopted by EC and Italy (D.Lgs. 31/2001).
- Unfortunately, As(III) is more toxic than As(V) and some of the processes used for As removal from water are not effective in the removal of As(III).

## Arsenic contaminated water ... in the world

Bangladesh and Latin American Countries: As > 50 mg/l. (*Mandal e Suzuki,2002*).



### CORRIERE DELLA SERA

stampa | chiudi

### INQUINAMENT Acque all'arsenico: l'Ue chiude i rubinetti di 128 Comuni italiani

Documento di Bruxelles nega al ministero della Salute la deroga ai limiti per la potabilità. E impone ordinanze per vietarne l'uso alimentare. Lazio regione più colpita

ROMA - Il «niet» giunto dall'Unione Europea è tassativo: niente deroga all' innalzamento dei limiti chiesti dall'Italia sulla concentrazione di arsenico nelle acque a uso alimentare. Perchè in taluni casi possono provocare malattie, perfino l'insorgere del cancro. Scatta ora una guerra contro il tempo per evitare che a casa di migliaia di famiglie i rubinetti possano restare chiusi a seguito di una possibile raffica di ordinanze.

Corriere Della Sera > Roma > Acqua Avvelenata A Tremila DetenutiEmergenza Arsenico Nelle Carceri DENUNCIA DEL GARANTE MARRONI E DELL'OSAP

ile dell'acqua. L'intimazior a Ue apre un pesantissimo

#### Acqua avvelenata a tremila detenuti Emergenza arsenico nelle carceri

ROMA - Emergenza acqua in

provvedimento 7605/2010 della

Commissione Europea che negava

acque potabili con alti contenuti di

metalli pesanti nocivi, l'emergenza

all'Italia la deroga al consumo di

carcere. A un anno dal

A un anno dal divieto Ue, nei penitenziari di 128 comuni a rischio si continua ad erogare acqua non potabile: a Viterbo e Cosenza i detenuti si pagano la minerale



Acque contaminate nelle carceri (Ansa)

arsenico preoccupa ancora migliaia di residenti nei 92 Comuni del Lazio e altri 36 nel resto della Penisola le cui sorgenti risultano gravemente contaminate e si scopre che, per migliaia di detenuti a rischio avvelenamento, nulla è stato fatto. Sarebbero almeno cinque gli istituti di pena della regione in cui si continua a somministrare acqua vietata dall'Ue a causa del forte rischio di insorgenza di tumori. A rischio almeno la metà dei 6.500 detenuti nel Lazio.

#### NOTIZIE CORRELATE

Troppo arsenico e fluoruro nell'acqua: chiusi i rubinetti ad Aprilia (16 giu 11) Arsenico, l'Ue apre inchiesta sull'Italia: 10 anni di ritardi (21

apr 11) Il documento: l'intimazione di Bruxelles sulle acque all'arsenico

del 28/10/10 Nuova deroga? Viterbo impone

comunque i dearsenificatori (31 mar 11) Acqua all'arsenico, la Regione

ordina indagine epidemiologica (2 gen '11) La Ue chiude i rubinetti a 128 comuni (22 nov '10)

Corriere Della Sera - Roma - Acque All'arsenico, La Regione Ordinaindagine Epidemiologica: Rischio Tumor DOPO IL NO ALLE DEROGHE SULLA POTABILITA' VENUTO DALL'UE

### Acque all'arsenico, la Regione ordina indagine epidemiologica: rischio tumori

Le ricerche dell'Unità di crisi dovranno verificare se c'è un nesso tra acque inquinate e malattie degli abitanti



Un distributore di

acqua potabile

ROMA - Un'indagine epidemiologica con l'obiettivo di verificare se ci sia un collegamento tra l'acqua all'arsenico trovata in alcuni acquedotti del Lazio e le patologie tumorali segnalate dalla Ue che ha messo al bando le concentrazioni superiori ai 10 microgrammi per litro della sostanza tossica. E' la prima decisione presa dall'«unità di crisi» convocata dall'assessore regionale all'Ambiente Marco Mattei.

L'inchiesta su acque e salute sarà coordinata dal Dipartimento regionale di Epidemiologia dell'Asl Rm E e vedrà la collaborazione dei Servizi di prevenzione delle aziende sanitarie delle province di Roma, Viterbo e Latina.



#### NOTIZIE CORRELATE

Arsenico: il Codacons chiede i danni (26 dic 10) Acque all'arsenico: feste a secco e arrivano i piazzisti di depuratori (25 dic 10)

Acque all'arsenico: il Cdm dichiara l'emergenza per 20 comuni (19 dic 10)

Guarda i dati dei prelievi del 13/12 di Differenzia-ti

- Arsenico: multe alle aziende agroalimentari (17 dic '10)
- Anche Vitorchiano vieta acqua all'arsenico (28 nov 10)
- L'alt ai Castelli: 50 mila senza potabile (26 nov 10)

Il documento: l'intimazione di Bruxelles a Roma sulle acque all'arsenico

Viterbo, allarme arsenico nell'acqua: "Abbiamo paura per i nostri figli"

Nei Comuni di tutta la Tuscia ordinanze di divieto di bere dal rubinetto. Il sindaco di Viterbo: "La Regione ha perso tempo dal 2005". La promessa: "Investimenti per 36 milioni". Intanto partono le segnalazioni all'Authority: "Bollette aumentate e tariffa piena"

di Francesco Maria Borrelli | 26 aprile 2013

### Arsenic contaminated water ... in Italy

- Lazio Region: 128 municipalities with As > 50µg/l.
- Campania Region: Isola d'Ischia and Campi Flegrei As>100µg/l. (Collivignarelli et al., 2011)



## Arsenic removal from water: state of art

## **Processes and approaches**

- "Separation" processes
  - Coagulation/filtration; ion exchange; adsorption;
- Oxidation (conversion of As(III) to As(V))
  - Chlorine, ozone, hydrogen peroxide, potassium permanganate
- Pre-oxidation/separation
  - As(III) is oxidated to As(V), which can be more easily removed by a separation process.

## Arsenic removal from water: state of art

## Drawbacks of conventional processes/approaches

- Drawbacks
  - ✓ Use of chemicals (toxic residuals)
  - Sludge production (coagulation, precipitation)
  - High energy consumption (ozone generation)
  - ✓ Poor efficiency in As(III) removal (e.g., adsorption)
  - ✓ Formation of oxidation/disinfection by products (DBPs)
- New process
  - Photocatalytic oxidation and subsequent adsoprtion (no sludge production, no DBPs formation, high efficiency)

# As(III) oxidation to As(V) by photocatalysis: experimental results

New photocatalyst (MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)



Vaiano et al., 2014, Appl. Cat. B, 160-161 (2014) 247-253

# As(III) oxidation to As(V) by photocatalysis: experimental results

New photocatalyst (MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)



Vaiano et al., 2014, Appl. Cat. B, 160–161 (2014) 247–253

# As(III) oxidation to As(V) by photocatalysis: experimental results

New photocatalyst (MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), real drinking water and comparison between 2 different reactors



As(III)= 5 mg/L 9.8% MoO<sub>3</sub>: 0.3 g/L

pyrex cylindrical reactor (ID=2.5 cm; height=18 cm) with an air distributor device Light source: strip of 30 UV-LEDs (nominal power 10 W), wavelength emission in the range 375–380 nm (1.5 Wm<sup>-2</sup>) (**R2 system**)

Iervolino et al., 2015, J. Chem. Tech. Biotech., in press, DOI 10.1002/jctb.4581

# As(V) removal by adsorption: experimental results

Comparison among different adsorbents



As(V) =5 mg/l Solution volume: 100 ml Adsorption time: 1h Adsorbent amount: 0.1g

Iervolino et al., 2015, J. Chem. Tech. Biotech., in press, DOI 10.1002/jctb.4581

## Conclusions

- MoOx/TiO<sub>2</sub> is a really effective photocatalyst to oxidize As(III) to As(V) (100% of As(III) oxidized after 120 min irradiation time) in drinking water;
- UV LED irradiation (96% of As(III) oxidized after 120 min irradiation time) is really effective as light source;
- Most important, this photocatalyst did not adsorb As(V), which was completely released into the solution, thus preserving its surface activity, and consequently drastically reducing operating costs related to catalyst reactivation;
- Subsequently, As(V) produced by the photocatalytic reaction can be effectively and totally removed through adsorption treatment with γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90% removal after 10 min treatment).

## Next steps

- Immobilization of the photocatalyst on a suitable support
- Evaluation of the photoactivity of the supported photocatalyst
- Design of a suitable photo-reactor