

FIQ

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL
LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

UNL

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del grado académico de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

Título de la Tesis:

**ESTUDIO DE PROCESOS AVANZADOS PARA LA OXIDACIÓN Y
POSTERIOR REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA. APLICACIÓN DEL
PROCESO UV/H₂O₂**

Autora:

LIC. MAIA RAQUEL LESCO

Institución donde se realizó:

**Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)
(UNL-CONICET)**

Director:

Dr. Rodolfo Juan Brandi

Co-Directora:

Dra. Cristina Susana Zalazar

Miembros del Jurado:

**Dra. María Marta Fidalgo de Cortalezzi
Dr. Fernando Sebastián García Einschlag
Dra. Mirna Sigrist**

Año de presentación:

2013

A mis padres

*“El secreto del éxito es la constancia en el propósito”
Benjamín Disraelí*

AGRADECIMIENTOS

A Rodolfo, por su orientación y dedicación a lo largo de todo este trabajo de investigación, por brindarme toda su experiencia y conocimientos, por su calidad humana y profesional.

A Cristina, por su ayuda y guía en este trabajo, por su siempre excelente predisposición cada vez que lo necesité, por haberme iniciado en este camino, por su comprensión, afecto y contención, por hacerme ver siempre el lado bueno que tienen todas las cosas.

A los miembros del jurado, por el interés en la evaluación de la presente tesis.

A todos los integrantes del Grupo Ingeniería de los Fotorreactores, especialmente a Eduardo y Antonio, por su colaboración, apoyo y calidez humana.

A Susana, por su valiosa colaboración en las determinaciones analíticas, por ayudarme y apoyarme cada vez que lo necesité.

A mis compañeras becarias, con las cuales fuimos construyendo una hermosa amistad, por todos los momentos compartidos, por su contención, apoyo y colaboración diaria.

A mi familia, por ese amor incondicional, por acompañarme siempre en todos los momentos de mi vida y por su paciencia y comprensión durante todos estos años.

A mis amigas del alma, por su invaluable amistad, por caminar conmigo hace tantos años, compartir buenos y malos momentos y estar siempre a mi lado.

Al personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y del Centro Científico Tecnológico (ex CERIDE).

Al CONICET, la UNL y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANCyP) por el apoyo financiero.

Muchísimas gracias a todas aquellas personas que de alguna u otra manera colaboraron con este trabajo de tesis y comparten conmigo hoy, la alegría de que este momento haya llegado.

RESUMEN

La contaminación con arsénico ha sido identificada como uno de los problemas sanitarios más importantes a nivel mundial debido a que este metaloide, se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente y está presente en las fuentes de agua para consumo. Esta problemática, se encuentra asociada mayoritariamente a factores naturales de origen geológico y en menor medida a actividades humanas. La exposición puede traer como consecuencia una gran variedad de problemas de salud, incluyendo varias formas de cáncer, lesiones en la piel, enfermedades cardiovasculares y diabetes. La EPA ha reducido el máximo nivel del contaminante en agua para consumo de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$ como consecuencia de su alta toxicidad. De allí surge la gran importancia del estudio y desarrollo de métodos y tecnologías cada vez más eficientes para su completa remoción.

En la presente tesis, se estudia el proceso que combina radiación UV y peróxido de hidrógeno para la oxidación de arsénico en agua y la aplicación de una tecnología eficiente para su posterior remoción.

En la primera parte de este trabajo de tesis, se describió el proceso UV/H₂O₂ aplicado para la oxidación de arsénico en agua, detallando las condiciones operativas utilizadas y el dispositivo experimental empleado. Además, se realizaron experiencias en las cuales se estudiaron las diferentes variables que afectan el proceso (concentración inicial de H₂O₂ y velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor) discutiendo los resultados obtenidos. La tecnología oxidativa se llevó a cabo utilizando aguas reales para verificar la aplicabilidad y eficacia del mismo. A continuación, se desarrolló un modelo cinético para el proceso oxidativo, basado en un esquema de reacción que surge del estudio de la bibliografía y la evidencia experimental. Se obtuvieron las expresiones cinéticas completas que muestran la evolución de las

especies de As (III) y H_2O_2 en el tiempo incluyendo las velocidades de reacción con y sin radiación. Se obtuvieron los parámetros cinéticos correspondientes a partir del modelo, a través de una regresión no lineal de mínimos cuadrados. Se estudió luego, la utilización de un modelo simplificado, despreciando las reacciones que ocurren sin radiación comparándolo con el modelo completo. Además, se discutió la factibilidad del proceso de acuerdo a los parámetros cinéticos estimados.

En la parte final del trabajo, se analizó la aplicación del proceso de remoción de arsénico en agua, particularmente del proceso de adsorción, evaluando distintos tipos de adsorbentes comerciales (dióxido de titanio, hidróxido de hierro granular y alúmina activada). Se obtuvieron datos de adsorción y las curvas de ruptura para cada uno de ellos. Además, se aplicaron diferentes modelos para representar los datos de adsorción (isotermas) y las curvas de ruptura. Se estudió por último, el proceso combinado de oxidación – adsorción. Para tal fin, se diseñó una columna rellena con los adsorbentes seleccionados. A esta columna, se le acopló un reactor anular continuo con reciclo de mayores dimensiones al reactor utilizado en el estudio cinético, para llevar a cabo el proceso oxidativo. Se realizaron experiencias en este dispositivo fijando la concentración inicial de H_2O_2 y de As total, variando la relación de las especies presentes de As (III) / As (V). Por último, se modeló el reactor anular y se compararon los resultados experimentales de oxidación con los predichos por el modelo utilizando los parámetros cinéticos determinados previamente obteniendo resultados satisfactorios.

De acuerdo a los resultados alcanzados pudo comprobarse que la tecnología UV/ H_2O_2 puede ser un proceso viable para oxidar el As (III) presente en aguas naturales. Además, se demuestra también, que la tecnología combinada propuesta (oxidación – adsorción) puede ser factible y eficiente para la remoción de arsénico en agua a pequeña y mediana escala.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 La contaminación ambiental.....	2
1.2 Problemática del agua.....	2
1.3 Contaminación de las aguas.....	6
1.4 Tecnologías de remoción de contaminantes en agua.....	7
1.5 El arsénico como contaminante.....	9
1.5.1 Origen.....	9
1.5.2 Contaminación en aguas naturales y subterráneas.....	10
1.5.2.1 Diferentes especies arsenicales.....	10
1.5.2.2 Efectos y toxicidad.....	12
1.6 Remediación de aguas contaminadas con arsénico.....	13
1.6.1 Tratamientos previos de oxidación.....	13
1.6.1.1 Procesos convencionales vs. procesos avanzados.....	13
1.6.1.2 El proceso UV/H ₂ O ₂	15
1.6.2 Tecnologías de remoción.....	16
1.7 Objetivos generales y metodología de trabajo empleada.....	18
1.7.1 Objetivos generales.....	18
1.7.2 Metodología de trabajo empleada.....	19
2. OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DE ARSÉNICO EN AGUA	21
2.1 Dispositivo experimental.....	22
2.1.1 Reactor.....	22
2.1.2 Sistema de reciclo.....	22
2.2 Procedimiento y condiciones experimentales.....	24

2.2.1	Operación del dispositivo.....	26
2.2.2	Tratamiento de las muestras.....	26
2.3	Técnicas Analíticas.....	27
2.3.1	Medición de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor. Actinometría.....	27
2.3.2	Especiación As (III) / As (V).....	28
2.3.3	Determinación de As (III).....	29
2.3.4	Determinación de H ₂ O ₂	30
2.4	Resultados.....	31
2.4.1	Experiencias preliminares.....	31
2.4.2	Efecto de la concentración inicial de H ₂ O ₂	33
2.4.3	Efecto de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor.....	37
2.5	Ensayos con aguas reales.....	39
3.	MODELO CINÉTICO.....	43
3.1	Esquema de reacción.....	44
3.1.1	Especies de arsénico presentes.....	44
3.1.2	Descripción de las etapas de reacción.....	45
3.2	Ecuaciones cinéticas.....	46
3.2.1	Reacciones oscuras.....	47
3.2.2	Reacciones fotoactivadas.....	48
3.3	Balance de radiación.....	50
3.4	Balance de masa.....	51
3.5	Estimación de los parámetros del modelo.....	52

3.5.1	Reacciones oscuras.....	54
3.5.1.1	En ausencia de radiación UV y H ₂ O ₂	54
3.5.1.2	En ausencia de radiación UV y adicionando H ₂ O ₂	56
3.5.2	Proceso UV/H ₂ O ₂ (modelo completo).....	58
3.6	Modelo simplificado.....	64
3.7	Comparación de los resultados obtenidos a través de los modelos completo y simplificado.....	64
3.8	Factibilidad y eficiencia del proceso.....	67
4.	REMOCIÓN FISICOQUÍMICA DE ARSÉNICO EN AGUA.....	70
4.1	Selección del proceso de remoción.....	71
4.1.1	Adsorción.....	71
4.1.2	Mecanismos de adsorción. Adsorbentes ensayados.....	72
4.2	Dispositivos experimentales y procedimiento.....	75
4.2.1	Ensayos batch.....	75
4.2.2	Ensayos en mini columnas.....	76
4.3	Isotermas de adsorción.....	77
4.3.1	Clasificación general.....	77
4.3.2	Modelos de Langmuir y Freundlich.....	78
4.4	Curvas de ruptura.....	80
4.4.1	Modelos matemáticos de curva de ruptura.....	82
4.5	Resultados.....	85
4.5.1	Isotermas de adsorción.....	85
4.5.2	Curvas de ruptura.....	87
4.5.2.1	Modelización.....	89

5. PROCESO ACOPLADO DE OXIDACIÓN – ADSORCIÓN	94
5.1 Dispositivo experimental	95
5.1.1 Reactor.....	95
5.1.2 Sistema acoplado	96
5.2 Procedimiento experimental.....	98
5.2.1 Operación del dispositivo.....	99
5.2.2 Tratamiento de las muestras.....	100
5.3 Modelado del dispositivo combinado.....	100
5.3.1 Reactor.....	100
5.3.1.1 Balance de masa.....	100
5.3.1.2 Balance de radiación	103
5.3.2 Diseño de columna de adsorción.....	107
5.4 Resultados.....	110
5.4.1 Efecto de variación de la concertación inicial As (III) / As (V).....	110
5.4.2 Comparación de los datos experimentales con las predicciones del modelo para el reactor.....	111
5.4.3 Datos obtenidos a la salida de la columna de adsorción	112
5.5 Adsorción de peróxido de hidrógeno en TiO ₂ y HGG.....	113
5.5.1 Comparación curvas de ruptura en ausencia y presencia de peróxido.....	114
5.6 Ensayos con aguas reales.....	116
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	120
Conclusiones generales.....	120
Perspectivas futuras.....	122

APÉNDICE I	124
APÉNDICE II	125
APÉNDICE III	128
APÉNDICE IV	129
NOMENCLATURA	131
BIBLIOGRAFÍA	135

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Zonas más afectadas por la escasez de agua.....	4
Figura 1.2. Rango de aplicación de diferentes PAOs y otros tratamientos	9
Figura 1.3. Distintas especies arsenicales.....	10
Figura 1.4. Curvas de especiación de arsénico en función del pH.....	11

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Fotografía del reactor irradiado	22
Figura 2.2. Esquema del dispositivo experimental.....	23
Figura 2.3. Fotografía del dispositivo experimental	24
Figura 2.4. Esquema de procesamiento de muestras.....	27
Figura 2.5. Concentración de As (III) vs. tiempo de reacción utilizando diferentes condiciones.....	32
Figura 2.6. Conversión de As (III) vs. relación molar inicial.....	35
Figura 2.7. Evolución de la concentración de As (III) utilizando diferentes concentraciones de H ₂ O ₂	36
Figura 2.8. Evolución de la concentración de As (III) utilizando diferentes concentraciones de H ₂ O ₂	36
Figura 2.9. Oxidación de As (III). Evolución de las concentraciones de As (III), H ₂ O ₂ y el pH en función del tiempo.....	37
Figura 2.10. Efecto de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor en la conversión de As (III).....	38
Figura 2.11. Oxidación de As (III) en agua subterránea. Evolución de las concentraciones de As (III), H ₂ O ₂ y el pH en función del tiempo.....	40

Figura 2.12. Comparación de las conversiones obtenidas utilizando agua ultrapura y agua subterránea.....	41
--	----

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Procedimiento para estimación de parámetros.....	53
---	----

Figura 3.2. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H ₂ O ₂ para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 1 mg/L.....	60
---	----

Figura 3.3. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H ₂ O ₂ para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 2 mg/L.....	61
---	----

Figura 3.4. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H ₂ O ₂ para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 3 mg/L.....	61
---	----

Figura 3.5. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H ₂ O ₂ para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 10 mg/L.....	62
--	----

Figura 3.6. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H ₂ O ₂ para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 20 mg/L.....	62
--	----

Figura 3.7. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H ₂ O ₂ para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 30 mg/L.....	63
--	----

Figura 3.8. Concentraciones experimentales vs. concentraciones simuladas de As (III). Modelo completo y simplificado.....	65
---	----

Figura 3.9. Concentraciones experimentales vs. concentraciones simuladas de H ₂ O ₂ . Modelo completo y simplificado.....	66
---	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Adsorbentes comerciales ensayados.....	74
---	----

Figura 4.2. Fotografía del equipo Jar Test utilizado.....	76
--	----

Figura 4.3. Fotografía de columnas de vidrio utilizadas.....	76
Figura 4.4. Clasificación general de las isothermas.....	78
Figura 4.5. Esquema de curva de ruptura mostrando la zona de transferencia de masa (MTZ).....	81
Figura 4.6. Datos experimentales de adsorción de As (III) y As (V) para TiO ₂ . Modelos de Langmuir y Freundlich.....	86
Figura 4.7. Datos experimentales de adsorción de As (III) y As (V) para HGG. Modelos de Langmuir y Freundlich.....	86
Figura 4.8. Datos experimentales de adsorción de As (III) y As (V) para AA. Modelos de Langmuir y Freundlich.....	87
Figura 4.9. Curvas de ruptura de As (III) para TiO ₂ , HGG y AA.....	88
Figura 4.10. Curvas de ruptura de As (V) para TiO ₂ , HGG y AA.....	88
Figura 4.11. Datos experimentales de curvas de ruptura de As (III) y As (V) para TiO ₂ . Modelo de Clark.....	91
Figura 4.12. Datos experimentales de curvas de ruptura de As (III) y As (V) para HHG. Modelo de Bohart-Adams.....	92
Figura 4.13. Datos experimentales de curvas de ruptura de As (III) y As (V) para AA. Modelo de Bohart-Adams.....	92

CAPÍTULO 5

Figura 5.1. Fotografía del reactor anular.....	95
Figura 5.2. Fotografía del sistema acoplado reactor-columnas.....	96
Figura 5.3. Esquema del dispositivo experimental.....	97
Figura 5.4. Fotografía del dispositivo experimental.....	98
Figura 5.5. Esquema detallado del dispositivo diseñado.....	101

Figura 5.6. Diagrama esquemático de la fuente tridimensional con un modelo de emisión volumétrica.....	104
Figura 5.7. Esquema de columna a escala laboratorio / Fotografía de la misma....	108
Figura 5.8. Evolución de la concentración de As (III) en el tiempo a la salida del reactor para diferentes relaciones de As (III) / As (V).....	110
Figura 5.9. Evolución de la concentración de H ₂ O ₂ en el tiempo a la salida del reactor para diferentes relaciones de As (III) / As (V).....	111
Figura 5.10. Curvas de ruptura de As (V) en presencia y ausencia de H ₂ O ₂	115
Figura 5.11. Comparación de las conversiones de As (III) obtenidas utilizando agua ultrapura y agua real a la salida del reactor.....	118

APÉNDICE II

Figura AII.1. Corridas actinométricas.....	127
---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Condiciones experimentales.....	25
Tabla 2.2. Condiciones operativas equipo Absorción Atómica.....	30
Tabla 2.3. Características fisicoquímicas del agua subterránea.....	39

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Esquema de reacción.....	44
Tabla 3.2. Velocidades de reacción.....	50
Tabla 3.3. Parámetro estimado para la oxidación de As (III) mediante H ₂ O ₂ y valores publicados.....	58
Tabla 3.4. Parámetro estimado para la oxidación de As (III) (ataque del hidroxilo) y valores publicados.....	59

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Propiedades físicas de los adsorbentes ensayados.....	75
Tabla 4.2. Condiciones experimentales de los ensayos en mini columnas	77
Tabla 4.3. Parámetros de adsorción de As (III) y As (V) de los distintos adsorbentes ensayados.....	85
Tabla 4.4. Parámetros predichos a partir del modelo de Clark de As (III) y As (V) para el adsorbente TiO ₂	90
Tabla 4.5. Parámetros predichos a partir del modelo de B-A de As (III) y As (V) para los adsorbentes HHG y AA.....	90

CAPÍTULO 5

Tabla 5.1. Características del reactor	96
Tabla 5.2. Condiciones experimentales	99
Tabla 5.3. Parámetros de diseño de columna de adsorción	108
Tabla 5.4. Condiciones de funcionamiento y operación de columna de adsorción	109
Tabla 5.5. Datos experimentales y predicciones del modelo para la reacción de oxidación en el reactor anular	112
Tabla 5.6. Características fisicoquímicas del agua subterránea	117

APÉNDICE I

Tabla AI.1. Esquema de las experiencias realizadas	124
---	-----

APÉNDICE II

Tabla AII.1. Distintos valores de velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor	127
---	-----

APÉNDICE III

Tabla AIII.1. Cifras de mérito para la determinación de As mediante EAA utilizando horno de grafito	128
--	-----

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se pretende introducir algunos conceptos acerca de la contaminación ambiental, la problemática respecto a la escasez de agua a nivel mundial como así también las tecnologías de remoción existentes para diversos contaminantes en agua. Además se detalla la química, origen, y toxicidad del arsénico, metaloide objeto de estudio, contaminante presente en aguas naturales y subterráneas. Por otro lado, se hace una revisión de las tecnologías de remediación de arsénico en agua: procesos convencionales y avanzados utilizados para la oxidación y aquellos orientados directamente a la remoción del contaminante, haciendo especial énfasis en el proceso oxidativo UV/H₂O₂ y la adsorción como tecnología de remoción. Finalmente se exponen los objetivos generales de la tesis y la metodología de trabajo empleada.

1.1 La contaminación ambiental

La contaminación ambiental de suelos, agua o aire, puede ser de origen natural (erupciones volcánicas, erosiones, emisiones biológicas), pero fundamentalmente se debe a actividades antropogénicas, en particular a las productivas, por ejemplo, las relacionadas con la generación de energía (incluyendo la explotación de los recursos naturales), la industria en general o la agricultura. Sin embargo, también pueden causar contaminación las actividades no productivas, como las que se realizan dentro del hogar o las asociadas con el transporte o los servicios. Además, puede ser consecuencia de procesos sociales como el crecimiento demográfico, los movimientos migratorios y la urbanización. Una causa adicional son los patrones culturales, en particular, los asociados con la economía de consumo.

Actualmente, los múltiples orígenes y fuentes existentes de contaminación causan trastornos ambientales y daños a la salud, no solo locales, sino también regionales y globales. Es por esto, que la prevención y control de la contaminación ambiental es una de las principales responsabilidades y preocupaciones del hombre moderno. En los últimos años, se han registrado un número significativo de investigaciones para la prevención de dicha contaminación. La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación del ambiente de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, que complementen a las tecnologías convencionales.

1.2 Problemática del agua

La escasez de agua está surgiendo como uno de los problemas más críticos de los recursos naturales que enfrenta la humanidad. Perjudica el desenvolvimiento de las actividades económicas, el equilibrio de los ecosistemas, la supervivencia de los seres

vivos y el bienestar de las poblaciones. Muy poca agua es utilizada para el consumo del hombre, ya que: el 90 % es agua de mar, el 2 % se encuentra en forma de hielo, y sólo el 1 % de toda el agua del planeta es dulce y accesible para el hombre, encontrándose en ríos, lagos y mantos subterráneos. Además, el agua tal como se encuentra en la naturaleza, para ser utilizada sin riesgo para el consumo humano, requiere ser tratada para eliminar las partículas y organismos que pueden ser dañinos para la salud.

Muchos habitantes de los países en desarrollo sufren enfermedades provocadas, directa o indirectamente, por el consumo de agua o alimentos contaminados, o por los organismos causantes de enfermedades que se desarrollan en el agua. Con suministros suficientes de agua potable y saneamiento adecuado, la incidencia de algunas enfermedades y la muerte podrían reducirse hasta un 75% (Fuente: <http://www.ecojoven.com/tres/10/acuiferos.html>).

La provisión de agua dulce está disminuyendo a nivel mundial. Una persona de cada cinco ya no tiene acceso al agua potable. Casi una de cada tres no dispone de medios de saneamiento adecuados. En la Figura 1.1 pueden observarse las zonas más golpeadas por la escasez de agua (acuífero de Agallala, Ciudad de México, Altiplano, Chaco, Cataluña, África Occidental, Cuenca de Zambeze, el Nilo, Medio Oriente, Turquía, Mar de Aral, el Ganges, Río Amarillo y el Sur de Australia).

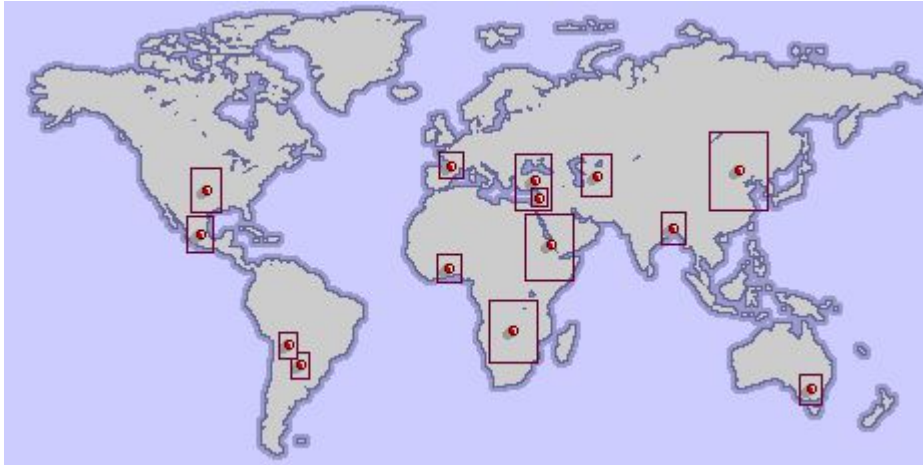


Figura 1.1. Zonas más afectadas por la escasez de agua

(Figura extraída de <http://www.bbc.co.uk/spanish/especiales/agua/default.stm>)

En algunas zonas, la extracción del agua ha tenido consecuencias devastadoras en el ambiente. Las capas freáticas de muchas regiones del mundo se reducen constantemente y algunos ríos, como el Colorado en los Estados Unidos y el Amarillo en China, se secan con frecuencia antes de llegar al mar. En China, las capas freáticas acuíferas del norte han descendido treinta y siete metros en treinta años y desde 1990 desciende un metro y medio cada año. El mar interior de Aral, en Asia Central, ya ha perdido la mitad de su extensión. El lago Chad era hace tiempo el sexto lago más grande del mundo, en la actualidad ha perdido casi el 90% de su superficie.

Las actividades humanas generan escasez de agua de tres maneras: por el crecimiento de la población, por la utilización errónea del agua y por la falta de equidad en el acceso a ella (Homer-Dixon *et al.*, 1993). Además, a estas causas hay que sumarle la contaminación (la cual se ha incrementado al mismo ritmo que el desarrollo industrial) tanto de las aguas superficiales como de las subterráneas. También debe tenerse en cuenta la falta de inversiones en sistemas de agua como así también su mantenimiento inadecuado. En la mayoría de las regiones, el problema no es la falta de agua dulce potable sino, la mala gestión y distribución de los recursos hídricos y sus

métodos. La mayor parte del agua dulce se utiliza para la agricultura, mientras que una cantidad sustancial se pierde en el proceso de riego. La mayoría de los sistemas de riego funcionan de manera ineficiente, por lo que se pierde aproximadamente el 60% del agua que se extrae, que se evapora o vuelve al cauce de los ríos o a los acuíferos subterráneos (FAO, 1990). Aunque ciertas pérdidas son inevitables, con frecuencia el agua en exceso se vuelve a filtrar en el terreno, provocando anegamiento y salinidad. Una cuarta parte de todas las tierras regadas de los países en desarrollo está afectada por grados variables de salinización. Además, el agua estancada y el drenaje insuficiente del riego elevan la incidencia de las enfermedades de origen hídrico, causando sufrimiento humano y mayores gastos en salud (FAO, 1993). Casi la mitad del agua de los sistemas de suministro de agua potable de los países en desarrollo se pierde por filtraciones, conexiones ilícitas y vandalismo. A medida que la población crece y aumentan los ingresos se necesita más agua, que se transforma en un elemento esencial para el desarrollo.

Este recurso es un bien tan necesario que podría pasar a ser objeto de peleas políticas, si se lo observa sólo como un negocio: represas, canales de irrigación, tecnologías de purificación y de desalinización, sistemas de alcantarillado y tratamientos de aguas residuales. No debe olvidarse el embotellamiento del agua, puesto que durante la última década, las ventas han aumentado de manera considerable hasta convertirse en una industria de unos 100.000 millones de dólares (UNESCO, 2006). A la par del aumento de la demanda de este líquido vital, las negociaciones sobre la asignación y administración de los recursos del agua son cada vez más comunes y necesarias.

1.3 Contaminación de las aguas

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades antropogénicas (como se ha mencionado en la Sección 1.1). En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las aguas. Por otro lado, la contaminación natural consiste en la presencia de determinadas sustancias en el agua sin que intervenga la acción humana. A través del ciclo del agua, la misma puede entrar en contacto con ciertos contaminantes presentes en la atmósfera y en el suelo.

Entre los contaminantes más importantes que podemos encontrar en el agua, los mismos pueden clasificarse de la siguiente manera:

- **Microorganismos patógenos:** son los diferentes tipos de bacterias, virus, protozoos y otros organismos que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, gastroenteritis diversas, hepatitis, etc. En los países en vías de desarrollo las enfermedades producidas por estos patógenos son uno de los motivos más importantes de muerte prematura, sobre todo de niños.
- **Desechos orgánicos:** son el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno.
- **Sustancias químicas inorgánicas tóxicas y nutrientes vegetales inorgánicos:** en este grupo podemos nombrar al arsénico, mercurio, plomo, nitratos y fosfatos, entre otros.
- **Compuestos orgánicos:** petróleo, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, los cuales pueden estar presentes en el agua y permanecer en ella largos períodos de

tiempo por ser moléculas de estructura muy compleja, las cuales son muy difíciles de degradar por los microorganismos presentes en el agua.

- Sedimentos y materiales suspendidos, muchas veces arrastrados por el suelo.
- Sustancias radiactivas: isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y, a veces, se pueden ir acumulando.

1.4 Tecnologías de remoción de contaminantes en agua

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por las plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes o por tratamientos químicos convencionales (utilización de oxidantes como el cloro, cloramina, permanganato de potasio). Estos procedimientos pueden resultar inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). La mayoría de ellos pueden aplicarse a la remediación, detoxificación de aguas, generalmente a mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los mismos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^{\bullet}). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía.

Entre sus principales ventajas podemos citar algunas:

- No solo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (niveles de $\mu\text{g/L}$).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración).
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales.

En general, los PAOs son más adecuados para tratar caudales o volúmenes pequeños y medianos y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistente a los tratamientos convencionales. La elección de la técnica debe hacerse en base a su efectividad y su costo. La efectividad de cada una de las técnicas depende de la naturaleza de los contaminantes y el costo está fuertemente determinado por el equipamiento necesario, la energía requerida y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las sustancias empleadas en el proceso (Domènech *et al.*, 2004a).

Los PAOs pueden clasificarse en procesos no fotoquímicos ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (fenton), oxidación electroquímica, WAO (oxidación en aire húmedo), entre otros) y procesos fotoquímicos ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , UV/TiO_2 (fotocatálisis heterogénea), $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (foto fenton), VUV (fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío), entre

otros). Usualmente, la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de los PAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. Existen trabajos de revisión excelentes como el de Litter y Quici (2010), donde se presentan todas las técnicas aplicables al tratamiento de agua, tanto PAOs, combinación de ellos o combinación de ellos con procesos convencionales.

En la Figura 1.2 podemos observar los rangos de aplicación de los distintos PAOs, así como de otros tratamientos según la concentración de carbono orgánico total (COT) que presentan las aguas objeto de tratamiento (Forero *et al.* 2005).

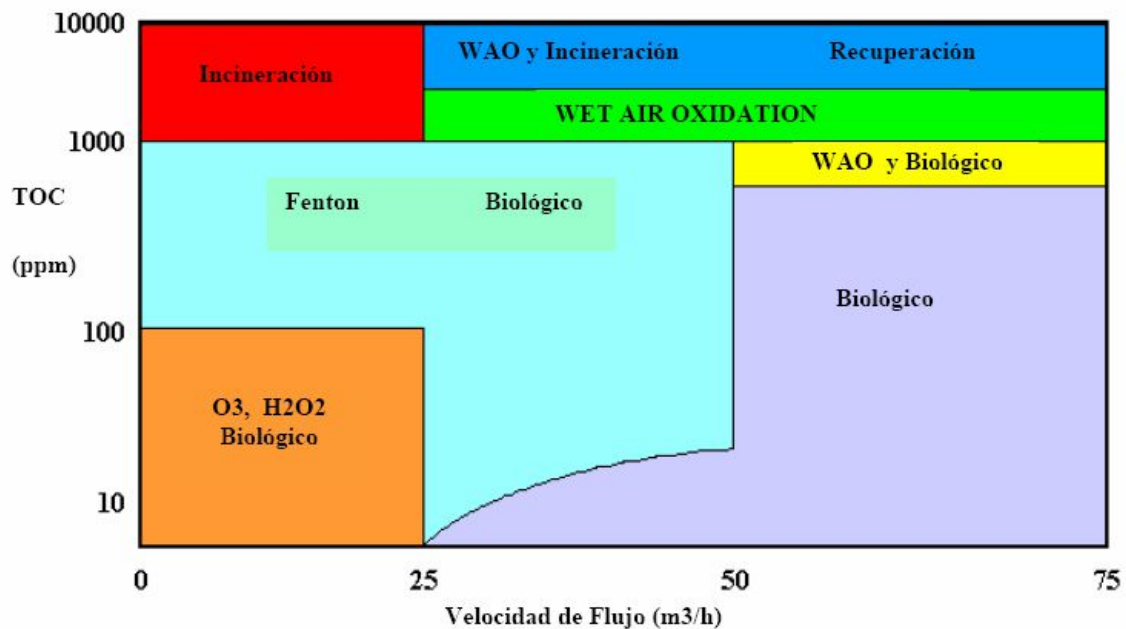


Figura 1.2. Rango de aplicación de diferentes PAOs y otros tratamientos

1.5 El arsénico como contaminante

1.5.1 Origen

El arsénico es un metaloide que forma parte de una gran variedad de compuestos que están naturalmente presentes en toda la corteza terrestre. Se encuentra ampliamente distribuido y es principalmente transportado en el ambiente por el agua. Es un constituyente de más de 245 minerales y además de esta fuente natural, generalmente

asociada a procesos geológicos (como la meteorización a partir de rocas parenterales o emisiones volcánicas), la contaminación en agua y suelo es producto de actividades antropogénicas como lo son la minería, fundición de metales, uso como conservantes en la industria de la madera, entre otros (Bissen y Frimmel, 2003a; Bissen y Frimmel, 2003b).

1.5.2 Contaminación en aguas naturales y subterráneas

1.5.2.1 Diferentes especies arsenicales

En la Figura 1.3, se observan las estructuras de algunos compuestos arsenicales existentes.

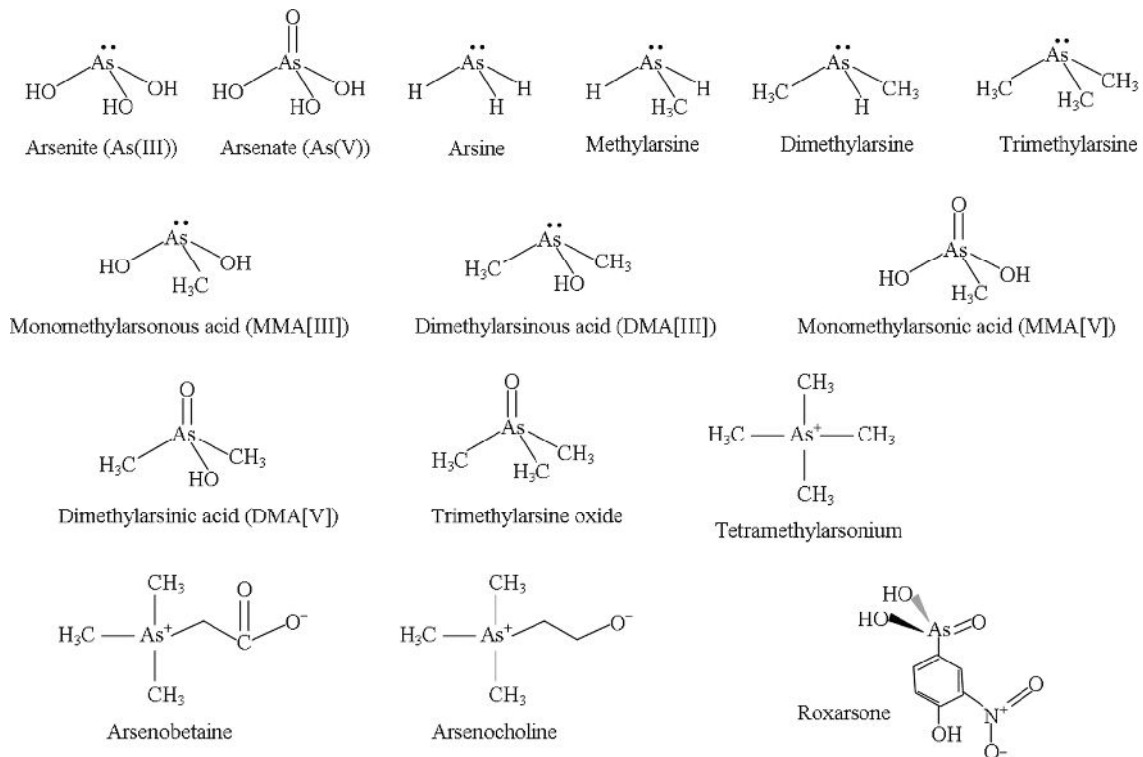


Figura 1.3. Distintas especies arsenicales (Henke, 2009)

El arsénico en aguas naturales se encuentra fundamentalmente en su forma +3 y +5. As^{+3} y As^{+5} generalmente se combinan con el oxígeno formando arsenito inorgánico (forma inorgánica del As (III)) y arseniato (forma inorgánica del As (V)) respectivamente. El As (III) existe en aguas subterráneas con poco contenido de

oxígeno (ambientes reductores). Dependiendo del pH, el As (III) existe fundamentalmente como H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y/o AsO_3^{3-} . El As (V) es más comunmente encontrando en aguas con alto contenido de oxígeno (ambientes oxidantes), en donde existen las especies H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- y/o AsO_4^{3-} dependiendo de las condiciones de pH. En la Figuras 1.3 (a), (b) se observan las diferentes especies de As (III) y As (V) respectivamente en función del pH (curvas de especiación).

En aguas ricas en sulfuros con bajo contenido de oxígeno, el azufre puede sustituir uno o más oxígenos para formar especies tioarsenicales entre las cuales se pueden nombrar: $\text{HAs}_3\text{S}_6^{2-}$, $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6^0$, $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S}^-$ y $\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^-$.

Existen también compuestos organoarsenicales en el agua subterránea, pero los mismos rara vez están en proporciones mayores al 1%. Entre ellos podemos nombrar a los metil arsenatos (ácido dimetil arsénico DMA (V), ácido mono metil arsénico MMA (V)). Los mismos pueden encontrarse en agua, sedimentos, rocas, suelos, pero principalmente se encuentran en materiales geológicos ricos en carbono. De todas maneras su concentración es alta en muestras biológicas, incluyendo algas, plantas, etc.

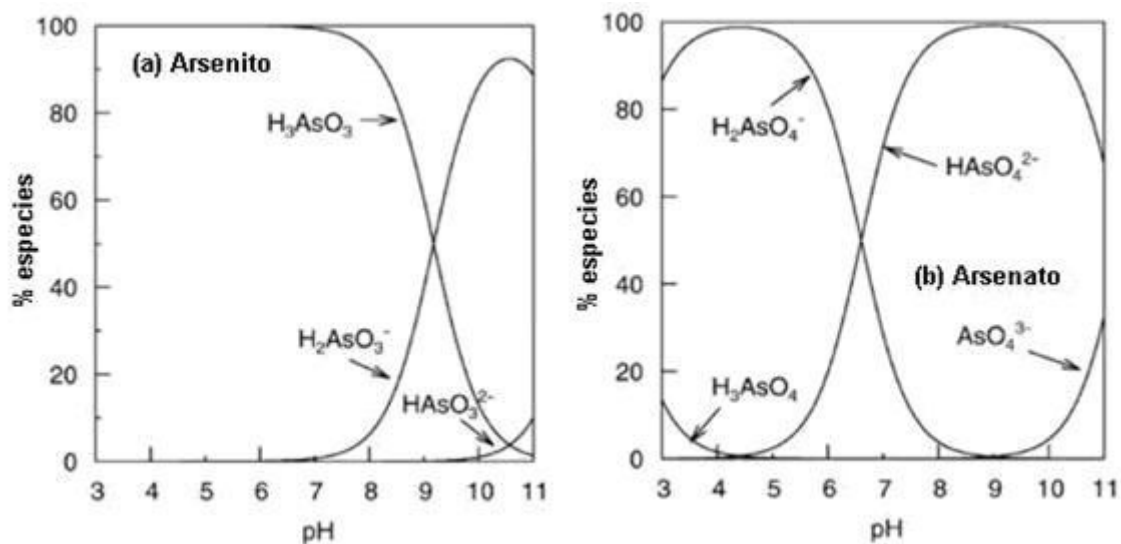


Figura 1.3. Curvas de especiación de arsénico en función del pH (a) As (III); (b) As (V)

(Smedley y Kinniburgh, 2002)

1.5.2.2 Efectos y toxicidad

La contaminación con arsénico en los acuíferos de agua de bebida es uno de los problemas ambientales más preocupantes que debe enfrentar la humanidad. Más de 100 millones de personas pueden estar en riesgo utilizando agua subterránea contaminada (Henke, 2009). Se han informado casos de intoxicación crónica en el hombre en países como Argentina, Chile, México, Bangladesh, China, Hungría, Estados Unidos, India, Taiwán, Tailandia y Reino Unido, entre otros (Rigoni, 2008).

La exposición humana al arsénico ambiental puede ocurrir a través de alimentos, el agua para consumo o el aire. También ocurre por ingestión de tierra y polvo, especialmente en los niños. Puede ocurrir exposición de la piel al arsénico presente en agua o tierra, pero la potencial absorción dérmica, de 1% o menos, es de bastante menor trascendencia que la que ocurre a través de las vías digestiva y respiratoria, en donde es de 80% y 35% respectivamente. La principal vía de acceso del arsénico al organismo es la digestiva a través del agua y los alimentos (Corey *et al.*, 2005). La exposición a través de la ingesta de agua de bebida origina diferentes patologías y produce serios efectos para la salud humana. Estos efectos dependen directamente de la dosis a la cual se estuvo expuesto y al tiempo de exposición. La presencia de arsénico a ciertas concentraciones, junto a la exposición prolongada y continua produce acumulación en el organismo y provoca intoxicaciones crónicas, causando manifestaciones dermatológicas y viscerales denominadas hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Entre sus efectos se destacan lesiones y cáncer de piel, cáncer de vejiga, riñón e hígado. Debido a los efectos nocivos producidos por el arsénico en la salud, el mismo es considerado por la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) como un tóxico clase A (USEPA, 2002). Además, tanto la USEPA como la OMS recientemente han reducido el máximo nivel permisible del contaminante en agua para

consumo de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$. El arsenito (As (III)) es la especie soluble mas tóxica presente en el agua, el arseniato (As (V)) tiene menor toxicidad, mientras que las especies orgánicas son mucho menos tóxicas (Li *et al.*, 1995).

1.6 Remediación de aguas contaminadas con arsénico

1.6.1 Tratamientos previos de oxidación

1.6.1.1 Procesos convencionales vs. procesos avanzados

Como se mencionó anteriormente, en agua subterránea, las especies de arsénico inorgánico arseniato (As V) y arsenito (As III) son las más abundantes. Esta última tiene mayor movilidad y por lo tanto, es más difícil de remover utilizando los procesos de coagulación, adsorción y ósmosis inversa, entre otros. Es por esta razón, que es de gran importancia una etapa de oxidación previa para obtener buenos rendimientos en la remoción del contaminante. En el trabajo publicado por Sigrist y Beldoménico (2004), se detalla que más del 36 % del arsénico total encontrado (cuyo rango de concentraciones fue de 30 a 308 $\mu\text{g/L}$) en el agua subterránea de la región oeste de la provincia de Santa Fe se encuentra en su forma trivalente.

El arsénico puede ser oxidado tanto por procesos convencionales como por Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Dentro de los procesos convencionales, en bibliografía encontramos algunos oxidantes que son los más utilizados: Cl_2 , ClO_2 , NH_2Cl , O_3 , H_2O_2 , MnO_4^- , FeO_4^{2-} (Frank y Clifford, 1986; Kim y Nriagu, 1999; Pettine *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2003; Ghurye *et al.*, 2004; Vasudevan *et al.*, 2006; Dodd *et al.*, 2006; Sharma V., 2007; Lee *et al.*, 2011; entre otros).

En tanto, los PAOs incluyen los procesos: UV/ H_2O_2 (Sorlini *et al.*, 2010; Lescano *et al.*, 2011, Lescano *et al.*, 2012; entre otros), UV/complejos de Fe (III) (Emett y Khoe, 2001; Zaw y Emett., 2002; entre otros), Fe(II)/ H_2O_2 (fenton) (Hug y Leupin, 2003; entre

otros) , UV/Fe(II)/H₂O₂ (foto fenton) (Balarama Krishna *et al.*, 2001; entre otros), UV/TiO₂ (Bissen *et al.*, 2001; Lee y Choi, 2002; Ferguson *et al.*, 2005; entre otros).

Los trabajos anteriormente citados en los cuales se aplican PAOs muestran mayor eficiencia además de ser más convenientes que los métodos convencionales para oxidar el arsénico (III) en agua ya que no generan subproductos indeseables o tóxicos.

Zaw y Emett (2002), investigaron acerca de los procesos UV/hierro y UV/sulfito obteniendo buenas eficiencias de oxidación con posibilidad de aplicar luego técnicas fisicoquímicas de remoción. Emett y Khoe (2001), demuestran que la velocidad de oxidación de As (III) a As (V) se ve incrementada por el oxígeno en presencia de Fe²⁺ disuelto, irradiando el agua con radiación UV cercano. Hug y Leupin (2003), estudiaron la oxidación de soluciones de As (III) mediante oxígeno disuelto y peróxido de hidrógeno, en presencia de Fe²⁺ y Fe³⁺, obteniendo resultados satisfactorios y estudiando fundamentalmente la cinética de la oxidación. También es muy estudiado el proceso foto fenton (Balarama Krishna *et al.*, 2001) que utiliza Fe²⁺/H₂O₂ en presencia de radiación UV. Sorlini *et al.* (2010), describen la efectividad del proceso UV/H₂O₂ para tratar muestras de agua partiendo de una concentración inicial de 0,1 mg/L As (III) y 5 mg/L de H₂O₂. Por otra parte, Bissen *et al.*, (2001) observaron que en pocos minutos ocurre el proceso de oxidación utilizando fotocatalisis heterogénea (suspensiones acuosas de TiO₂ usando un simulador solar el cual emite radiación en el rango del UV y Visible). Lee y Choi (2002), Ferguson *et al.*, (2005) estudiaron también el proceso fotocatalítico en suspensiones acuosas de TiO₂ demostrando su alta eficiencia, analizando las principales variables que afectan el proceso y estudiando también la cinética del proceso. Además, se encontraron trabajos donde se compara la eficiencia de los distintos tipos de procesos: Yang *et al.*, (1999) estudiaron las reacciones fotocatalíticas para la oxidación de As (III) a As (V) utilizando una lámpara de mercurio

de presión media de 400 W con una concentración de As (III) de 40 mg/L, comentando que este proceso no es tan sencillo y eficiente como si lo es el proceso homogéneo (UV/H₂O₂); Bissen y Frimmel, (2003b); Sharma y Sohn, (2009), revisan los procesos de oxidación utilizados hasta el momento (químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos).

1.6.1.2 El proceso UV/H₂O₂

El estudio bibliográfico realizado, demuestra que la oxidación de As (III) aplicando fotocatálisis heterogénea (UV/TiO₂), procesos UV/complejos de Fe (III), fenton y foto fenton ha sido ampliamente estudiada. Surge la necesidad entonces, del estudio del proceso UV/H₂O₂, fundamentalmente de las principales variables que afectan el mismo y de la cinética de reacción.

El mecanismo para la fotólisis del peróxido de hidrógeno se basa en la ruptura del enlace entre oxígenos por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo (altamente oxidantes):



En exceso de peróxido de hidrógeno y con altas concentraciones de OH[•], tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la reacción. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂, para evitar un exceso que podría retardar así la oxidación.

El proceso fotoquímico UV/H₂O₂ ofrece grandes ventajas frente a los demás procesos avanzados de oxidación: el oxidante es comercialmente accesible, puede almacenarse en el lugar (con los recaudos necesarios), posee solubilidad infinita en agua y como ya se ha mencionado, es una fuente efectiva de OH[•], produciendo 2 OH[•] por cada H₂O₂. Además, la inversión de capital es mínima y la operación es simple. Este método es uno de los PAOs más antiguos, y ha sido muy estudiado y utilizado para la remoción de contaminantes orgánicos tanto aromáticos como alifáticos (cetonas,

aminas, alquenos clorados, nitrocompuestos, etc.) presentes en agua y efluentes industriales (Liao y Gurol, 1995; Stefan *et al.*, 1996; García Einschlag *et al.*, 2002a; García Einschlag *et al.*, 2002b; Sharpless y Linden, 2003; Li *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2008). Sin embargo, no ocurre lo mismo con el estudio de la transformación de iones metálicos en especies de menor toxicidad o más fácilmente separables mediante este proceso. Los metales o metaloides como por ejemplo el arsénico, tienen tiempos de vida infinitos y los métodos químicos o biológicos para su tratamiento presentan severas restricciones o son prohibitivos por su alto costo (Domènech *et al.*, 2004b).

1.6.2 Tecnologías de remoción

Dependiendo del pH, las condiciones redox, la temperatura y otras propiedades de las soluciones acuosas, el arsénico disuelto puede precipitar o coprecipitar. Además, el arsénico puede adsorberse en distintos materiales sólidos. En el último tiempo las operaciones de adsorción, intercambio iónico, precipitación y coprecipitación han sido objeto de numerosas investigaciones para estudiar sus posibles aplicaciones en el tratamiento de agua con alto contenido de arsénico (Henke, 2009).

Se han estudiado diferentes materiales convencionales como adsorbentes como lo son diferentes tipos de dióxido de titanio, carbón activado, óxidos/hidróxidos de hierro, magnesio y aluminio. Valores de pH por debajo del punto isoeléctrico del sólido (es decir el pH de la solución acuosa en contacto con el sólido cuando el mismo tiene carga neta igual a cero), dan como resultado una carga neta positiva en la superficie. Los abundantes grupos OH_2^+ presentes son los responsables de las cargas netas positivas. Estas cargas positivas pueden atraer y adsorber el As (V). Por arriba de este punto isoeléctrico, la carga sobre la superficie se vuelve negativa, disminuyendo así la adsorción del As (V). Es decir, a pH más elevados, existe menor disponibilidad de protones y las superficies con un exceso de iones O^- son las más comúnmente

encontradas. De todas maneras, pueden existir algunas zonas de cargas positivas residuales que pueden estar presentes y atraer algunos iones As (V). Debido a lo expuesto anteriormente, por la carga neutra del As (III) (a pH natural), el mismo se adsorbe en menor medida que el As (V). Es por esto que, como ya se ha expresado en forma reiterada en este capítulo, resulta de vital importancia un tratamiento oxidativo previo para lograr buenos rendimientos y eficiencias en la remoción del contaminante.

Existen muchas publicaciones que discuten las principales tecnologías de remoción de arsénico en agua. Puede citarse el trabajo de revisión de Mohan y Pittman (2007), el cual detalla las diferentes tecnologías de remoción de arsénico en agua mostrando sus ventajas y desventajas. Entre los procesos se pueden nombrar: oxidación/precipitación, coagulación/electrocoagulación/precipitación, adsorción y técnicas de intercambio iónico, tecnologías de membrana (ósmosis inversa, nanofiltración, electrodiálisis), entre otras. Principalmente han revisado trabajos de adsorción con carbón activado comerciales, sintéticos, adsorbentes naturales de bajo costo y otros adsorbentes comerciales. Por otra parte, Fu y Wang (2011), estudiaron también diferentes tecnologías para la remoción de metales pesados incluyendo al arsénico. Ambos trabajos de revisión coinciden en que los procesos de intercambio iónico y adsorción son los más ampliamente usados para remover el arsénico del agua. Más precisamente el proceso de adsorción utilizando adsorbentes de bajo costo y bioadsorbentes, se lo reconoce como uno de los procesos más económicos y efectivos para remover arsénico a bajas concentraciones. Siguiendo esta línea de búsqueda de adsorbentes de bajo costo, se encuentran los trabajos de Sabbatini *et al.*, (2009 y 2010), en los cuales se detalla la síntesis de materiales novedosos, económicos, que consisten en nanopartículas de óxido de hierro depositadas en tubos de alúmina porosos, constituyendo así membranas cerámicas para la remoción de arsénico en agua. Además, también podemos citar un

trabajo de revisión muy interesante de Litter *et al.* (2010), en donde se presentan todas las técnicas aplicables al tratamiento de agua, tanto las convencionales como las emergentes. Se hace especial énfasis en métodos económicos como lo son el uso de adsorbentes naturales baratos, tecnologías basadas en luz solar o tratamientos biológicos como una manera de remediar la contaminación de arsénico en agua, encontrada en las poblaciones más pobres y aisladas de regiones de América Latina.

Por último, cabe destacar que en algunas publicaciones encontradas, se detalla la combinación de los procesos de oxidación y adsorción para la remoción de arsénico en agua. Son trabajos experimentales, en donde se proponen estos procesos combinados empleando técnicas de fenton y hierro cero valente (Balarama Krishna *et al.*, 2001), técnicas UV/TiO₂ combinadas con alúmina activada y carbón activado (Nakajima *et al.*, 2005), procesos UV/TiO₂ y foto fenton combinados con el uso de alúmina activada (Yoon y Lee, 2007). Los mismos, demuestran la eficiencia de los distintos procesos y la influencia de las condiciones de operación (pH, presencia de otros iones, etc.). Esta línea de procesos combinados no ha sido explorada completamente y resulta muy atractiva aprovechando la alta capacidad oxidativa de los PAOs anteriormente descritos, teniendo en cuenta al proceso de adsorción como una metodología eficiente de bajo costo.

1.7 Objetivos generales y metodología de trabajo empleada

1.7.1 Objetivos generales

El objetivo general de esta tesis es el estudio y desarrollo de un método eficiente de remoción de arsénico en agua, consistente en un proceso de pre-oxidación, que combina radiación UV y peróxido de hidrógeno y un proceso fisicoquímico acoplado, para su posterior remoción.

1.7.2 Metodología empleada

En cuanto al desarrollo del trabajo de tesis, en el Capítulo 2, se presenta el proceso UV/H₂O₂ para la oxidación de arsénico en agua. Se diseña y adapta un reactor cilíndrico a escala laboratorio discontinuo para llevar a cabo el proceso propuesto. Luego, se seleccionan las técnicas analíticas de cuantificación del contaminante y de otras especies indicadoras del avance de la reacción. Se realiza además la puesta a punto de las mismas. Los ensayos experimentales preliminares comprenden corridas (i) con radiación UV solamente, (ii) con el peróxido de hidrógeno solo para determinar la existencia o no de reacciones oscuras, (iii) la determinación experimental de las condiciones de contorno para la solución de la ecuación de transporte radiativo (RTE) en el reactor (mediante las técnicas actinométricas). Por último, en este capítulo se llevan a cabo ensayos experimentales del proceso completo UV/H₂O₂ y se estudian las variables que afectan el proceso de oxidación de arsénico, empleando distintas velocidades espectrales de fluencia de fotones en las ventanas del reactor (colocando filtros neutros en cada una de las ventanas del reactor) y variando la concentración inicial del peróxido de hidrógeno para establecer las condiciones experimentales de mayor oxidación. Para cada caso particular es necesario establecer esa concentración o rango de concentraciones de H₂O₂ que hacen que el proceso sea más eficaz.

En el Capítulo 3, se realiza el modelado de la reacción de oxidación del contaminante en agua, empleando el proceso UV/H₂O₂. Esta etapa comprende el desarrollo del modelo cinético para la oxidación de As (III) a partir del esquema de reacción extraído de las búsquedas bibliográficas realizadas y las observaciones experimentales obtenidas. Luego, se lleva a cabo el modelado del reactor fotoquímico a escala laboratorio. Este modelado comprende: (i) la adopción de la configuración y modo de operación del fotorreactor, (ii) el modelo del campo de radiación dentro del

reactor, (iii) el planteo y la resolución del balance de materia dentro del reactor incorporando la resolución del campo de radiación y las expresiones cinéticas obtenidas en la etapa anterior. Luego, se presentan los parámetros cinéticos obtenidos para el modelo propuesto. Esta etapa está comprendida por el análisis de las experiencias realizadas (en donde se siguió la evolución de la concentración del contaminante y el peróxido de hidrógeno en el tiempo) y la obtención de los parámetros cinéticos mediante un programa computacional de optimización, que minimiza la suma de los errores cuadráticos entre las concentraciones obtenidas experimentalmente y las obtenidas mediante el modelo del reactor.

En el Capítulo 4, se selecciona un proceso fisicoquímico de remoción eficiente y de bajo costo que pueda acoplarse al proceso de oxidación antes estudiado. Se presentan diferentes materiales a ensayar, seleccionando los más eficientes en la remoción de As (V). Se realizan las curvas de ruptura e isothermas de adsorción para cada uno de los adsorbentes.

En el Capítulo 5, se construye un dispositivo para la remoción de arsénico. Se diseña una columna de adsorción y un reactor de mayor tamaño y diferente geometría al reactor a escala laboratorio previamente diseñado (acoplamiento reactor - columna). Además, se realizan corridas experimentales en este equipo combinado variando las relaciones de As (III) / As (V) fijando la concentración de H_2O_2 y la velocidad espectral de fluencia de fotones en la pared interna del reactor. Se lleva a cabo, por último, el modelado del reactor de mayores dimensiones y se comparan los resultados experimentales con aquellos provenientes del modelo, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos a partir del reactor cilíndrico a escala laboratorio (Capítulo 3).

CAPÍTULO 2. OXIDACIÓN
FOTOQUÍMICA DE ARSÉNICO
EN AGUA

CAPÍTULO 2. OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DE ARSÉNICO EN AGUA

En este capítulo se describe el proceso avanzado (UV/H₂O₂) para la oxidación de arsénico en agua. Se detallan las condiciones operativas y el funcionamiento del dispositivo experimental. Además, se realizan ensayos estudiando las principales variables que intervienen (o afectan) en el proceso buscando las mejores condiciones para llevar a cabo la oxidación. Se muestran y discuten los resultados obtenidos. Por último, el proceso oxidativo es llevado a cabo utilizando muestras de agua reales para demostrar la factibilidad de la aplicación de la tecnología UV/H₂O₂ comprobando así su eficacia para el tratamiento de aguas con alto contenido de As (III).

2.1 Dispositivo experimental

2.1.1 Reactor

El fotorreactor donde se llevaron a cabo las experiencias se construyó utilizando un cilindro de Teflón[®] de 110 cm³ de volumen con ventanas desmontables en las cuales se fijan placas circulares de cuarzo por donde ingresa la radiación, proveniente de dos lámparas germicidas tubulares marca Heraeus ($\lambda = 254$ nm) (Figura 2.1). Las mismas tienen una potencia de entrada de 40 W cada una (potencia de salida igual a 16 W = 3.4×10^{-5} Einstein/s). Están montadas en los ejes focales de reflectores parabólicos (aluminio con tratamiento Alzac[®]). Cada ventana permite la interposición de un obturador (pieza metálica cuadrada) para bloquear el pasaje de luz cuando sea necesario y de filtros para llevar a cabo experiencias a diferentes velocidades espectrales de fluencia de fotones en las ventanas del reactor ($E_{p,o,w}^{\lambda}$).

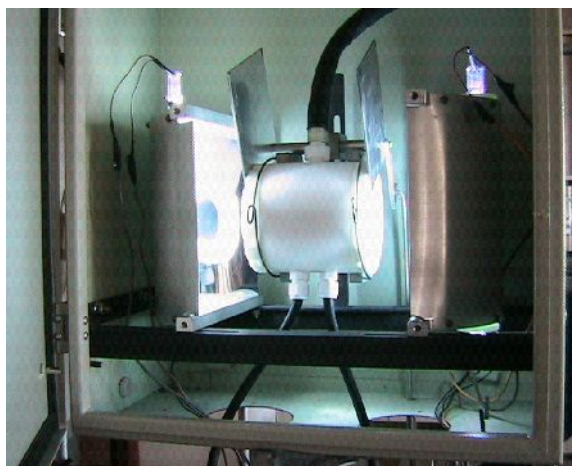


Figura 2.1. Fotografía del reactor irradiado

2.1.2 Sistema de reciclo

El reactor forma parte de un sistema en reciclo que incluye un refrigerante conectado a un baño termostático para mantener constante la temperatura (20°C), un tanque de vidrio de 2 L de capacidad con mezclador mecánico (con salida para muestreo,

registro de temperatura, pH y oxígeno disuelto) y una bomba centrífuga de vidrio para recircular (QVF ST 16 3HS). El reactor opera utilizando un alto caudal de recirculación para asegurar un buen mezclado dentro del mismo ($Q = 50 \text{ cm}^3/\text{s}$). El volumen total del sistema es de 2000 cm^3 . En todas las conexiones se usa Tygon®. Todo el sistema se encuentra protegido de fuentes externas de luz. En la Figura 2.2 puede observarse un esquema del dispositivo utilizado mientras que en la Figura 2.3 se presenta una fotografía del sistema completo.

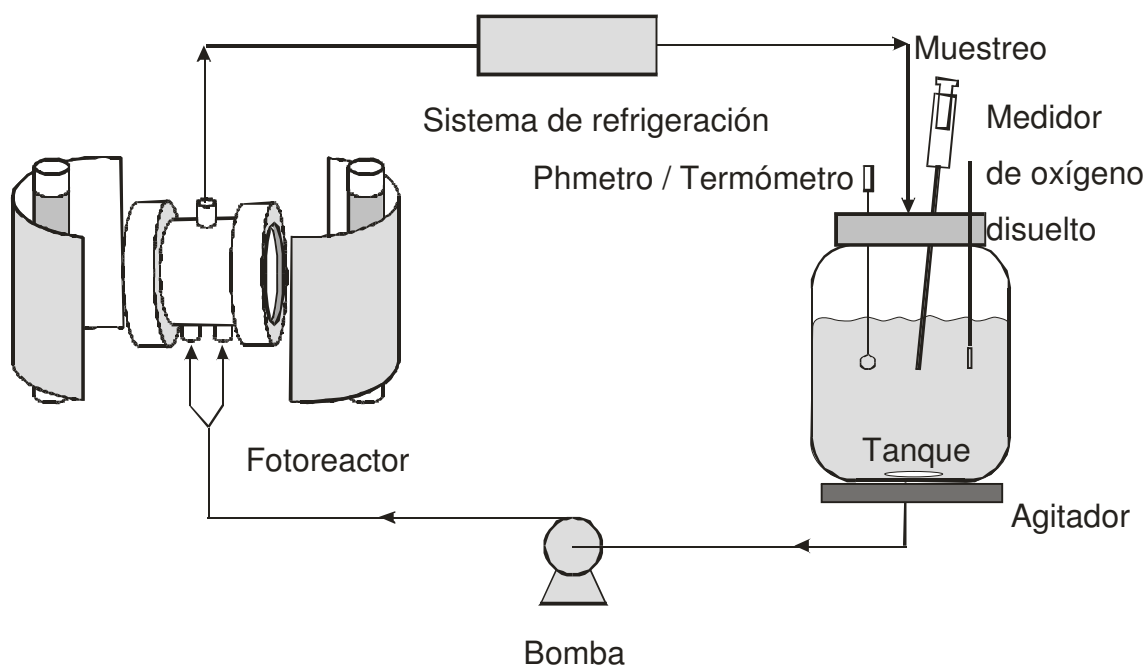


Figura 2.2. Esquema del dispositivo experimental



Figura 2.3. Fotografía del dispositivo experimental

2.2 Procedimiento y condiciones experimentales

Se preparó una solución stock de As (III) de 1000 mg/L disolviendo dioxoarsenito de sodio (AsNaO_2 , ≥ 99 %, Sigma-Aldrich p.a.) en agua ultrapura. Por otro lado, se preparó un solución stock de H_2O_2 de 500 mg/L a partir de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % p/v (30 % p/v, Ciccarelli p.a.). Se prepararon diariamente las soluciones diluidas de As (III) y H_2O_2 de acuerdo a las concentraciones requeridas para cada ensayo experimental a partir de las soluciones stock. El agua ultrapura utilizada (0,055 S/cm) para realizar todas las diluciones se obtuvo a partir de un sistema de purificación OSMOION™.

Las experiencias se realizaron variando la concentración de peróxido de hidrógeno y la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor, empleando una única concentración inicial de As (III). El pH y la concentración de oxígeno disuelto se controlaron durante toda la reacción con un peachimetro portátil Hanna modelo HI 98127 y un medidor de oxígeno (Orion 830 A) respectivamente. El pH inicial para todos los ensayos, al igual que el oxígeno disuelto, fue medido luego de preparada la solución de corrida a colocar en el tanque, para así poder trabajar con el valor de pH que se encuentra naturalmente en el agua. Los detalles de las condiciones operativas se describen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales

Variable y unidades	Valor
Concentración inicial de As (III) (µg/L)	200
Concentración inicial de peróxido de hidrógeno (mg/L)	0 – 30
Velocidad de fluencia espectral de fotones en las ventanas del reactor: $E_{p,o,w}^{\lambda}$ (Einstein/cm ² s) × 10 ⁹ :	
- Lámp. Heraeus 40 W (100%)	22,4
- Lámp. Heraeus 40 W (con filtro) (43%)	9,8
- Lámp. Heraeus 40W (con filtro) (18%)	4,1
Oxígeno disuelto (mg/L)	8,5 – 8,7
Tiempo de reacción (min)	5, 30
pH inicial (natural)	5,6 – 6,7

En el Apéndice I, se observa un esquema de las experiencias realizadas, mostrando con mayor detalle las condiciones experimentales para cada una de ellas.

Todo el material de vidrio utilizado para realizar los ensayos se dejó por 24 horas en solución de HNO₃ al 10%, enjuagándolo luego 2 veces con agua ultrapura. Esta operación es fuertemente recomendada en varias publicaciones (Michon *et al.*, 2007; Yebra-Biurrun *et al.*, 1995) debido que el arsénico se encuentra a nivel de trazas y se debe asegurar una completa y correcta limpieza del material para evitar contaminación de las muestras.

2.2.1 Operación del dispositivo

Cada corrida se llevó a cabo de la siguiente manera: se encienden las lámparas durante 30 minutos mientras los obturadores permanecen bajos (bloqueando el pasaje de luz). Luego de este tiempo, se coloca la solución de trabajo en el reactor conteniendo la concentración de As (III) y H₂O₂ deseada y se enciende la bomba para comenzar a recircular el fluido. Una vez que las lámparas, las concentraciones y la temperatura alcanzan el estado estacionario se quitan los obturadores de las ventanas del reactor iniciando así la reacción, indicando a este tiempo como $t = 0$. El objetivo de este procedimiento inicial es el de alcanzar la estabilidad térmica y eléctrica del sistema antes de que la reacción comience. La concentración inicial de la mezcla se midió a $t = 0$ y se realizó luego la toma de muestra (25 mL) a intervalos regulares de tiempo de acuerdo a cada ensayo.

Inmediatamente después de de cada corrida se lavó cuidadosamente todo el sistema. Debe tenerse en cuenta que, debido al equipamiento que se utiliza en este trabajo (un tanque con reciclo), el tiempo total de reacción no representa el tiempo efectivo correspondiente al tiempo de irradiación del volumen de reacción. Por lo tanto, se deberá tener en cuenta una relación entre el volumen del fotoreactor sobre el volumen total ($V_R/V_T = 0,055$).

2.2.2 Tratamiento de las muestras

A partir del volumen extraído en los diferentes intervalos de tiempo de cada una de las corridas experimentales se destinan (i) entre 1 y 15 mL para la determinación de la concentración de H₂O₂ mediante método colorimétrico, (ii) 5 mL para realizar la especiación As (III) / As (V) y posterior determinación de As (III) mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), ya que la misma cuantifica el As total presente, no diferencia entre As (V) y As (III). Previa a esta determinación y posterior al

procedimiento de especiación, a cada muestra se le adicionaron unos microlitros de una solución de 10 mg/L de catalasa (catalasa de hígado bovino, 2195 U/mg Fluka: 1 unidad descompone 1 $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2/\text{min}$ a pH 7,0 a 25°C) para descomponer el peróxido de hidrógeno remanente y detener así la posible reacción con el H_2O_2 . Por lo tanto, la concentración de As (V) fue calculada por diferencia entre el As (III) y el As total (medición a $t = 0$).

El esquema de procesamiento de las muestra se ilustra en la Figura 2.4.

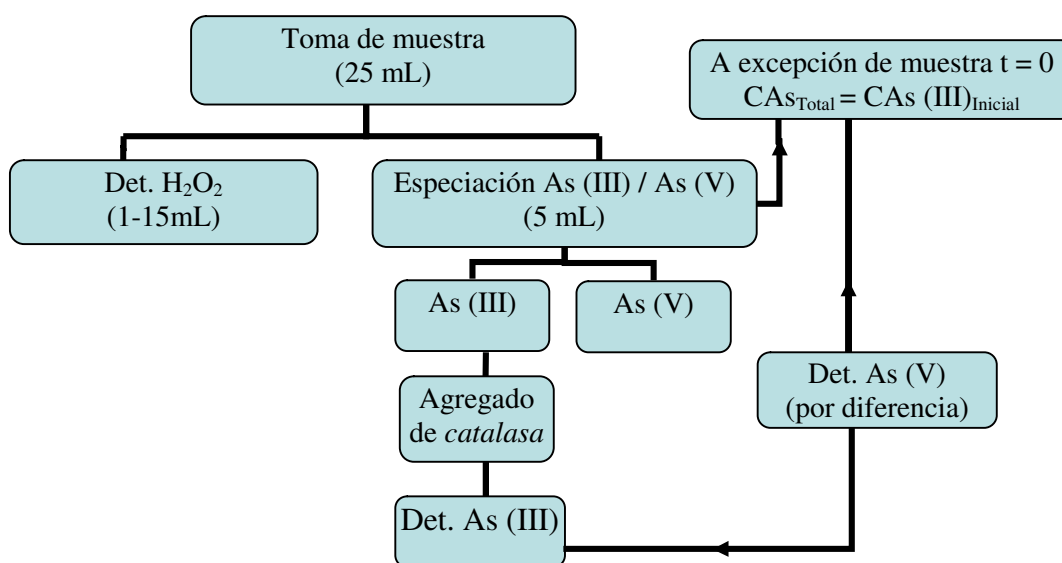


Figura 2.4. Esquema de procesamiento de muestras

2.3 Técnicas Analíticas

2.3.1 Medición de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor. Actinometría.

Para realizar las mediciones de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor se utilizó una técnica actinometría de ferrioxalato de potasio basada en Murov *et al.*, (1993).

En este trabajo se emplea como actinómetro ferrioxalato de potasio, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 0,02 M. El principio de la técnica es el siguiente: los fotones provocan la reacción

fotoquímica de reducción del ión férrico a ión ferroso y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono tal como se muestra en la ecuación:



El catión ferroso producido, forma un complejo con la fenantrolina que se cuantifica espectrofotométricamente a 510 nm. Para bajas conversiones de reactivo (Fe^{+3}), la pendiente de la recta que resulta de graficar los datos experimentales de la concentración de ferroso ($C_{Fe^{+2}}$) versus el tiempo de reacción (t), es el dato que se necesita para incorporarlo al modelo de interpretación. El desarrollo de esta técnica así como el modelo que se utiliza para la interpretación de los datos se explica detalladamente en el Apéndice II.

2.3.2 Especiación As (III) / As (V)

El procedimiento de especiación se llevó a cabo utilizando resinas de intercambio aniónico fuerte (SAX) empaquetadas en columnas Bond Elut de 10 mL de capacidad (Varian, Harbour City, USA) con grupo funcional trimetilaminopropil (forma cloruro), cantidad de sorbente 500 mg. Las resinas se acondicionaron con 1 mL de metanol (Sintorgan, grado HPLC) y se lavaron con 2 mL de agua ultrapura previo a las experiencias de especiación. Se hizo pasar una alícuota de 5 mL de muestra quedando el As (V) retenido, mientras que el As (III) se colectó para su posterior determinación mediante EAA. Se mantuvo un caudal constante de 1 mL/min. Para verificar la eficiencia de la separación, se prepararon distintas soluciones de concentración fija de As total (200 μ g/L), variando las relaciones de As (III) / As (V). Se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Para eluir el As (V) retenido en la columna se utilizaron 5 mL de una solución de HCl 1 N. Los resultados obtenidos indican que es posible la especiación incluso a bajas concentraciones obteniendo valores de recuperación razonables que varían entre 98 – 102%. La elección del material de los

cartuchos y la adaptación de la técnica se basó en diferentes trabajos encontrados en bibliografía que aportan lineamientos generales para el método de extracción en fase sólida (Smichowsky *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2003; Dietz *et al.*, 2007; Van Hedegaard *et al.*, 2009; Sigrist, 2009; Vieira *et al.*, 2009; entre otros).

2.3.3 Determinación de As (III)

La concentración de As (III), se determinó mediante EAA luego de realizada la separación de especies. El fundamento de esta técnica es la medición de la radiación absorbida a una determinada longitud de onda de los átomos libres en su estado fundamental, los cuales pasan desde un estado energético inferior a otro superior. Al hacer incidir la radiación a través de la muestra, los átomos absorberán parte de la energía emitida. La diferencia entre la energía incidente y la transmitida se colecta en el detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento.

Para las mediciones de absorción se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 800 equipado con horno de grafito (HG) Perkin Elmer Modelo TGHA, muestreador automático modelo AS 800 y corrector de efecto Zeeman longitudinal. Se utilizó una lámpara de descarga sin electrodos (EDL) como fuente de radiación y el arsénico fue medido a $\lambda = 193,7$ nm. Se utilizaron tubos de grafito recubiertos de carbono pirolítico con plataforma L'vov de grafito también recubierta con carbono pirolítico. El volumen de inyección fue de 15 μ g de muestra seguido de 5 μ g de modificador orgánico (5 μ g Pd+ 3 μ g Mg (NO₃)₂). La señal atómica fue medida en el modo área de pico y cada análisis se repitió tres veces para obtener un valor medio y su desviación estándar relativa (%RSD). La técnica utilizada fue adaptada del método EPA 200.9 (1994). Se consultaron también adaptaciones al método para el metaloide arsénico en particular realizadas por Hergenreder (2005).

Las condiciones operativas se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones operativas equipo Absorción Atómica

Operaciones	Temperatura (°C)
Secado 1	110
Secado 2	130
Pirólisis	1200
Atomización	2000
Limpieza	2450

Antes de comenzar con el análisis de las muestras, se realizó un estudio de performance del método empleado a través de la realización de una curva de calibrado y el cálculo del límite de detección (LD, mínima concentración detectable por el método) y límite de cuantificación (LQ, mínima concentración cuantificable de manera confiable) correspondientes. El mismo se detalla en el Apéndice III.

2.3.4 Determinación de H₂O₂

La concentración de peróxido de hidrógeno fue medida espectrofotométricamente de acuerdo a Allen *et al.* (1952).

Los reactivos para la determinación se preparan mezclando volúmenes iguales de:

- 1 solución conteniendo 2 g de NaOH; 66 g de KI; 0,2 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·H₂O en 1 L de H₂O destilada (solución A)
- 2 solución conteniendo 20 g de ftalato ácido de potasio en 1 L de H₂O destilada (solución B).

La solución alcalina de ioduro es estable, pero el ioduro es lentamente oxidado por oxígeno disuelto al pH del reactivo mezclado, donde el peróxido reacciona rápidamente con ioduro en la presencia del catalizador molibdato como se describe a continuación:



La solución conteniendo I₂ es de color amarillo claro, lo cual hace posible su determinación colorimétrica.

Se colocan entre 1 y 15 mL de muestra (dependiendo de la concentración estimada de H₂O₂) en un matraz aforado color caramelo de 50 mL. Se adicionan luego 25 mL de la solución A+B, enrasando a 50 mL. Las muestras se analizaron empleando un espectrofotómetro de doble haz UV-VISIBLE CARY 100 Bio leyendo las absorbancias a $\lambda = 350$ nm utilizando celdas de cuarzo de paso 1 cm.

Antes de comenzar con el análisis de las muestras, se realizó una curva de calibrado y el cálculo del límite de detección (LD, mínima concentración detectable por el método) y límite de cuantificación (LQ, mínima concentración cuantificable de manera confiable) correspondientes. Los detalles se muestran en el Apéndice IV.

2.4 Resultados

2.4.1 Experiencias preliminares

Las experiencias preliminares se llevaron a cabo para estudiar el efecto del H₂O₂ y la radiación UVC de manera individual. Algunas de ellas se muestran en la Figura 2.5. La primera corrida se llevo a cabo empleando concentraciones de 200 μ g/L y 3 mg/L de As (III) y H₂O₂ respectivamente, sin utilizar radiación UV. Luego de 15 minutos de reciclo, se obtuvo un rendimiento de oxidación del 12%. Además también se realizó un experiencia en las mismas condiciones pero utilizando una concentración de H₂O₂ de 4 mg/L obteniendo una conversión a los 15 minutos de 14,8 %. Una experiencia similar se llevó a cabo con una concentración de As (III) de 200 μ g/L utilizando radiación UVC (Lámparas Heraeus 40 W) sin el agregado de H₂O₂. Luego de 15 minutos, se obtuvo un rendimiento de oxidación del 12%. No se obtuvieron cambios apreciables en la concentración de As (III) luego de 15 minutos para estas experiencias.

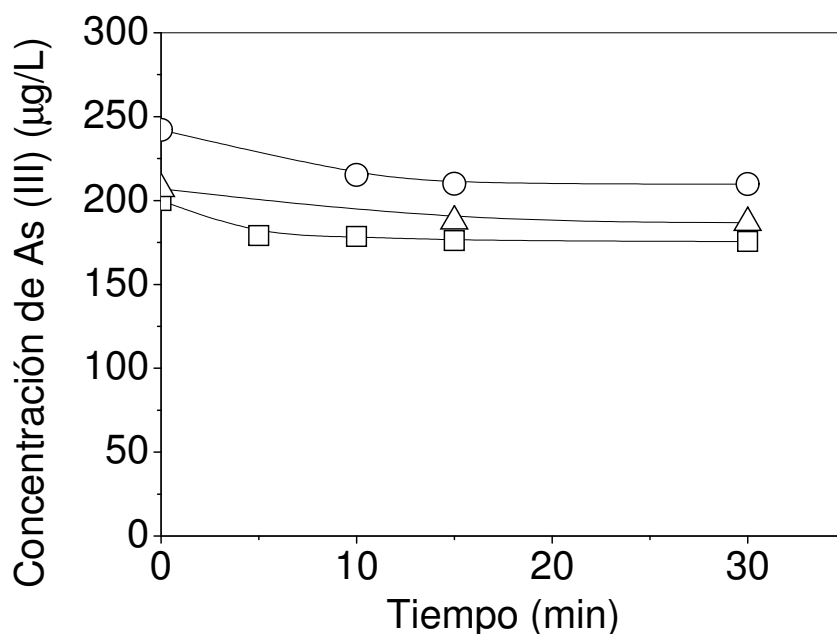


Figura 2.5. Concentración de As (III) vs. tiempo de reacción utilizando diferentes condiciones: solo H₂O₂ (3 mg/L) (○), solo UV (△), sin la presencia de H₂O₂ y UV (□).

$$C_{\text{As(III)}}^{\circ} = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Los resultados obtenidos utilizando únicamente luz UV resultan extraños ya que no existen especies de arsénico que absorban radiación a la longitud de onda empleada. La experiencia que se diseñó para estudiar este fenómeno fue realizada con una concentración de As (III) de 200 µg/L en ausencia tanto de H₂O₂ como de radiación UV. Luego de 30 minutos, se obtuvo un rendimiento del 10%. En base a estos resultados, la conversión de As (III) obtenida utilizando solamente radiación UV puede ser probablemente explicada por el efecto del O₂ disuelto presente en el medio (concentración inicial de O₂ disuelto = 8,5 mg/L). Por lo tanto, el efecto del H₂O₂ cuando actúa solo es muy bajo siendo que el O₂ logra oxidar un 10% de la concentración inicial de As (III).

El efecto directo del peróxido de hidrógeno en la oxidación del As (III) se ha reportado previamente por Yang *et al.*, (1999). Ellos encontraron que se puede obtener una completa oxidación del arsénico a pH = 9 pero usando un gran exceso de H₂O₂ respecto a la demanda estequiométrica. La reacción fue estudiada también por Pettine *et al.*, (1999), observando que la reacción es posible o favorable tanto en medios ácidos como alcalinos. Ellos encontraron que la reacción es fuertemente influenciada por el pH del medio. Incrementando el pH por arriba de 8, se observa un marcado aumento de la velocidad de reacción. Estos dos estudios demuestran o intentan explicar las bajas eficiencias observadas bajo las condiciones operativas utilizadas en este trabajo (pH 5,6 – 6,7).

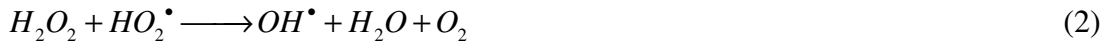
Kim y Nriagu (2001), reportaron que la oxidación de As (III) en agua con aire disuelto es posible aunque la eficiencia del proceso es muy baja. La reacción se vuelve importante solamente si se utilizan para el proceso aguas saturadas con O₂.

Por todo lo expuesto anteriormente, podemos concluir que aunque las conversiones obtenidas en los casos del O₂ disuelto y el peróxido de hidrógeno individualmente son muy bajas, ambas reacciones deben formar parte del mecanismo de reacción.

2.4.2 Efecto de la concentración inicial de H₂O₂

Evaluar el efecto del H₂O₂ es fundamental cuando se estudia este proceso ya que es conocido que para los contaminantes orgánicos, existe una concentración óptima de peróxido de hidrógeno para el proceso UV/H₂O₂ (Glaze *et al.*, 1995; Stefan *et al.*, 1996, Zalazar *et al.*, 2007b).

En el proceso UV/H₂O₂, los OH• generados van a ser susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema (Liao y Gurol, 1995):



Siendo R un contaminante genérico.

La velocidad de reacción se incrementa continuamente cuando se eleva la concentración de peróxido de hidrógeno hasta un punto en el cual se llega a un máximo, para luego empezar a decaer. La razón de este comportamiento, como se explicó en el Capítulo 1, son las reacciones competitivas que se producen cuando el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso con altas concentraciones de radicales OH^\bullet (los cuales son los principales responsables en la oxidación del As (III)). La reacción de los radicales hidroxilos formados con el propio peróxido de hidrógeno puede ser aún más importante que con el contaminante en cuestión (reacciones 1 y 6). Esto produce un efecto inhibitorio en la oxidación.

No existen razones para pensar que este efecto no puede producirse también para compuestos inorgánicos. Para cada caso particular, es necesario establecer esa concentración o rango de concentraciones de H_2O_2 que hacen que el proceso sea más eficaz. Hay que tener en cuenta además que cuanto más altas sean estas concentraciones, el proceso se vuelve más costoso y que el remanente de peróxido de hidrógeno necesita ser controlado en el efluente tratado ya que no puede ser descartado como tal.

Se realizaron varias experiencias para estudiar este efecto utilizando una concentración de As (III) de 200 $\mu\text{g/L}$ variando la relación molar, definida como $r = C_P/C_{As(III)}$ entre $r = 0$ y $r = 350$ (corresponden a concentraciones iniciales de H_2O_2 entre

0 y 30 mg/L) a temperatura y velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor constantes.

Los resultados se analizaron estudiando la conversión de As (III) a los 5 minutos para cada corrida (Figura 2.6). Puede observarse que el rango de relaciones molares para el cual se obtienen máximas conversiones de As (III) es de 159 – 247 (correspondiente con concentraciones de H₂O₂ entre 15 y 20 mg/L).

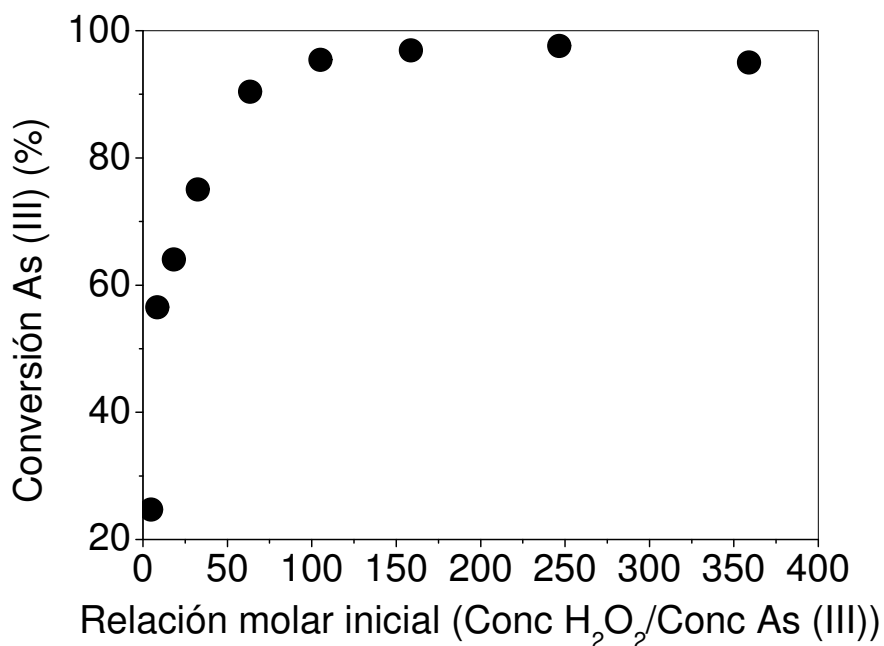


Figura 2.6. Conversión de As (III) vs. relación molar inicial

La evolución de las concentraciones de As (III) para diferentes concentraciones de H₂O₂ empleadas para tiempos de reacción de 30 y 5 minutos se muestran en las Figuras 2.7 y 2.8 respectivamente.

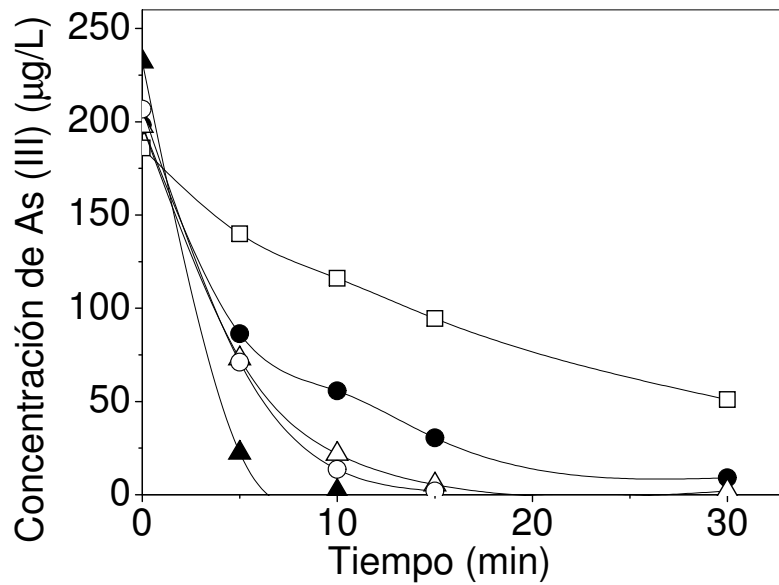


Figura 2.7. Evolución de la concentración de As (III) utilizando diferentes concentraciones de H₂O₂: 0.5 mg/L (□), 1 mg/L (●), 2 mg/L (○), 3 mg/L (△); 6 mg/L

(▲). $C_{As(III)}^{\circ} = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$. Tiempo total de reacción: 30 minutos

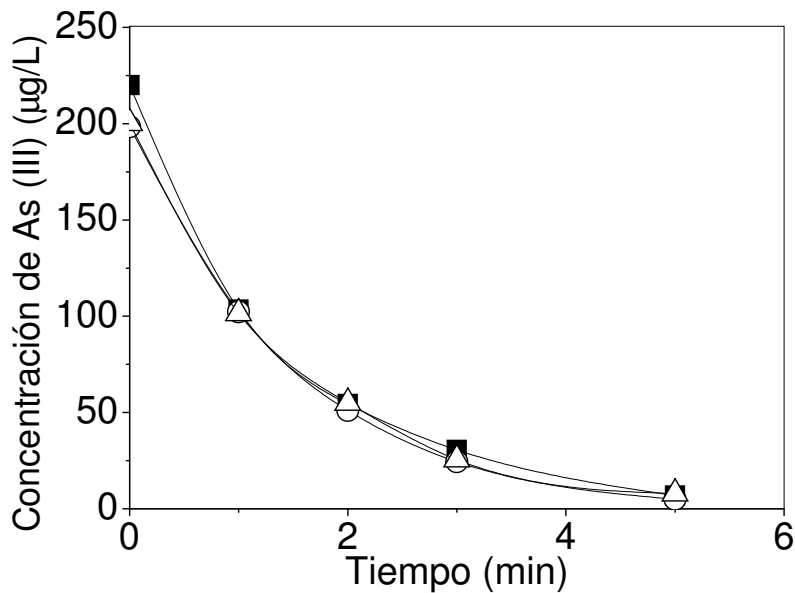


Figura 2.8. Evolución de la concentración de As (III) utilizando diferentes concentraciones de H₂O₂: 15 mg/L (▲), 20 mg/L (△), 30 mg/L (○). $C_{As(III)}^{\circ} = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Tiempo total de reacción: 5 minutos

Una corrida realizada bajo las mejores condiciones operativas (concentración de H_2O_2 de 20 mg/L) se presenta en la Figura 2.9. Puede observarse la evolución en el tiempo de las especies intervinientes en el proceso (As (III) y H_2O_2) y del pH. La conversión de As (III) fue de un 97% luego de 5 minutos bajo las condiciones experimentales utilizadas.

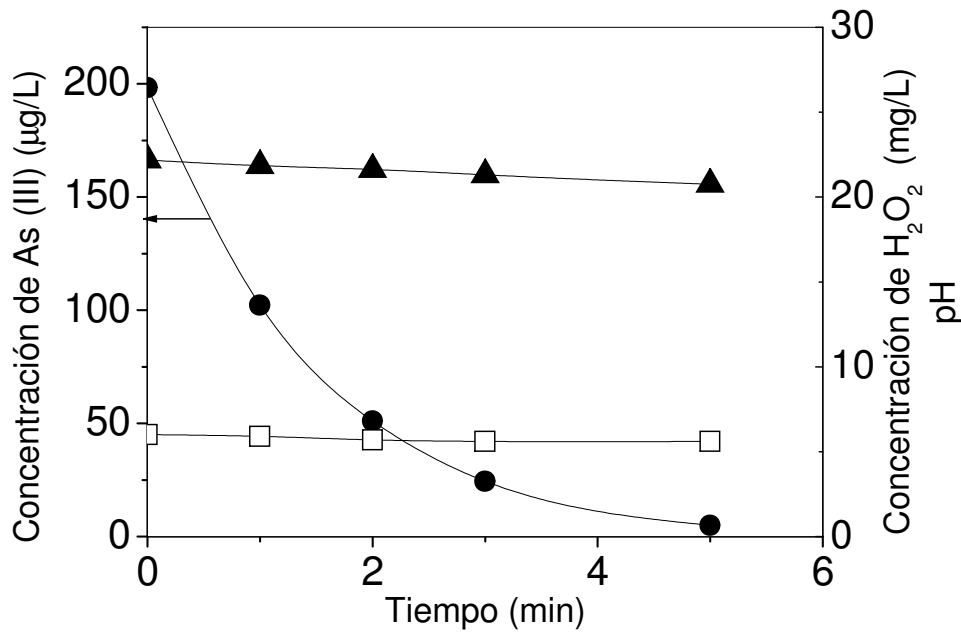


Figura 2.9. Oxidación de As (III). Evolución de las concentraciones de As (III) (),

H_2O_2 () y el pH (). $C_{As(III)}^{\circ} = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$, $C_{H_2O_2}^{\circ} = 20 \text{ mg/L}$

2.4.3 Efecto de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor

En la Figura 2.10, puede observarse la conversión de As (III) a un tiempo de reacción de 5 minutos para tres velocidades espectrales de fluencia de fotones en las ventanas del reactor diferentes ($E_{P,o,W}^{\lambda}$) y dos concentraciones iniciales de H_2O_2 . Las experiencias se realizaron utilizando una concentración de 200 µg/L de As (III), 3 mg/L y 20 mg/L de H_2O_2 . Las velocidades espectrales de fluencia de fotones en las ventanas

del reactor (cuyo cálculo fue detallado en el Apéndice II) fueron: $22,4 \times 10^{-9}$ Einstein/cm²s (dos lámparas de 40W), $9,82 \times 10^{-9}$ Einstein/cm²s y $4,11 \times 10^{-9}$ Einstein/cm²s (utilizando las mismas lámparas pero empleando filtros que permiten el pasaje del 43% y 18% de la radiación incidente respectivamente). La Figura 2.10, denota que la conversión obtenida de As (III) para ambas concentraciones de H₂O₂ se incrementa de manera lineal con la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor. Nótese que las barras correspondientes a cada concentración (para los tres niveles de radiación) se graficaron una sobre la otra para poder mostrar este incremento lineal. Estos resultados están en concordancia con las publicaciones que estudian el proceso UV/H₂O₂ para compuestos orgánicos (Glaze *et al.*, 1995; Liao y Gurol, 1995; Stefan *et al.*, 1996; Zalazar *et al.*, 2007b). Por lo tanto, esta dependencia será considerada en el desarrollo del modelo cinético.

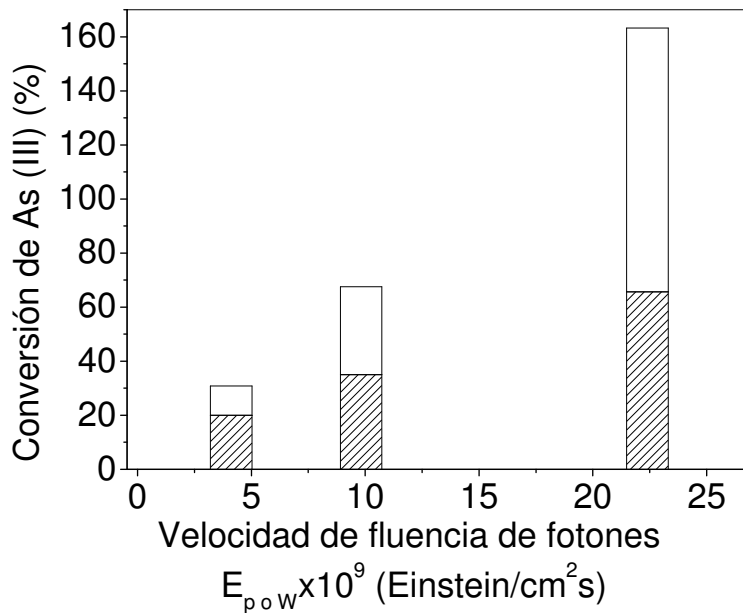


Figura 2. 10. Efecto de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor ($E_{p,o,w}^\lambda$) en la conversión de As (III). $C_{As(III)}^\circ = 200$ g/L; $C_{H_2O_2}^\circ = 3$ mg/L (▨),

$$C_{H_2O_2}^\circ = 20 \text{ mg/L ()}$$

2.5 Ensayos con aguas reales

Para evaluar la efectividad del proceso en estudio (UV/H₂O₂), la oxidación del As (III) se llevó a cabo utilizando una muestra de agua subterránea (obtenida de una bomba manual localizada en el pueblo de Angélica, Santa Fe, Argentina) a la cual se le adicionó 100 µg/L de dioxoarsenito de sodio (AsNaO₂, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich p.a.).

Las condiciones experimentales utilizadas fueron: concentración inicial de H₂O₂ = 20 mg/L, $E_{P,o,W}^{\lambda} = 22,4 \times 10^{-9}$ Einstein/cm²s, tiempo de reacción = 5 minutos. El procedimiento llevado a cabo para la oxidación en el reactor es el mismo al descrito en la sección 2.2. Las características del agua subterránea se muestran en la Tabla 2.3. Los parámetros: pH, salinidad, oxígeno disuelto, conductividad y turbidez se midieron mediante un equipo portable múltiparamétrico Horiba. El carbono orgánico total se analizó mediante un equipo Shimadzu TOC 5000 A. Los análisis de alcalinidad total, dureza total, cloruros, sulfato y fosfatos se analizaron de acuerdo a AWWA (2005).

Tabla 2.3. Características fisicoquímicas del agua subterránea

Parámetro	Valor
pH	7,6
Temperatura	20,9°C
O ₂ disuelto	6,7 mg/L
Turbidez	1
Salinidad	0,1%
Conductividad	2,7 mS/cm
Carbono Orgánico Total	3,25 mg/L
Alcalinidad Total (CaCO ₃)	920 mg/L
Cloruros (Cl ⁻)	137 mg/L
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	307 mg/L
Fosfatos (PO ₄ ³⁻)	2,3 mg/L
Dureza Total (CaCO ₃)	75 mg/L

La evolución de las concentraciones de As (III), H₂O₂ y el pH se representan en la Figura 2.11. Se observa un decaimiento exponencial del As (III). La concentración de H₂O₂ decae linealmente, mientras que el pH se mantiene constante (pH = 7,9). Este

comportamiento es el mismo que se obtuvo para agua ultrapura. La conversión de As (III) obtenida luego de un tiempo de 5 minutos fue del 77%. Se compararon las conversiones obtenidas con agua ultrapura y agua real para 5 minutos partiendo de una concentración inicial de 200 $\mu\text{g/L}$ (Figura 2.12).

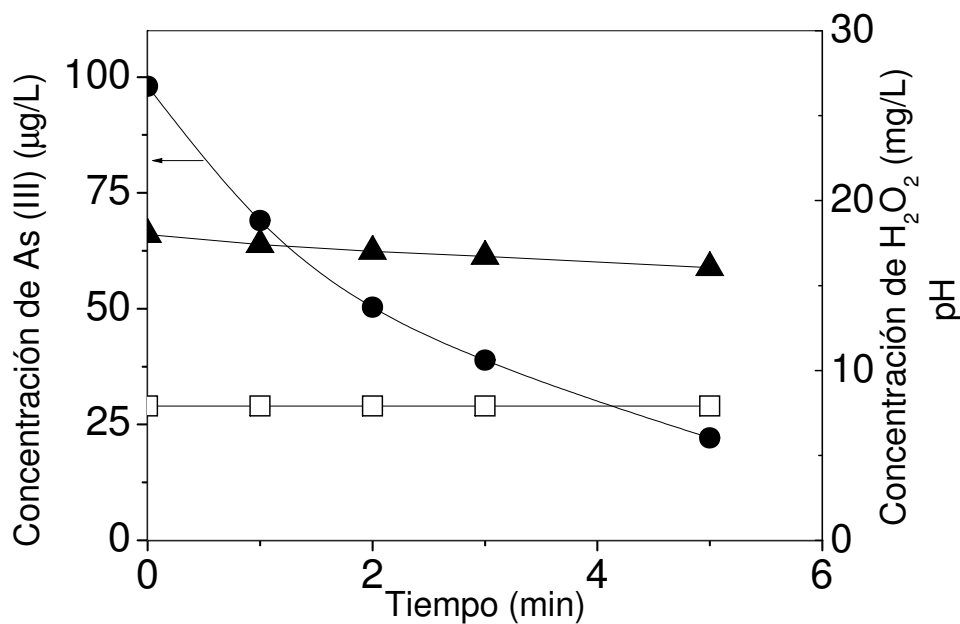


Figura 2.11. Oxidación de As (III) en agua subterránea. Evolución de las concentraciones de As (III) ($\mu\text{g/L}$), H_2O_2 (mg/L) y el pH (). $C_{\text{As(III)}}^{\circ} = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\circ} = 20 \text{ mg/L}$

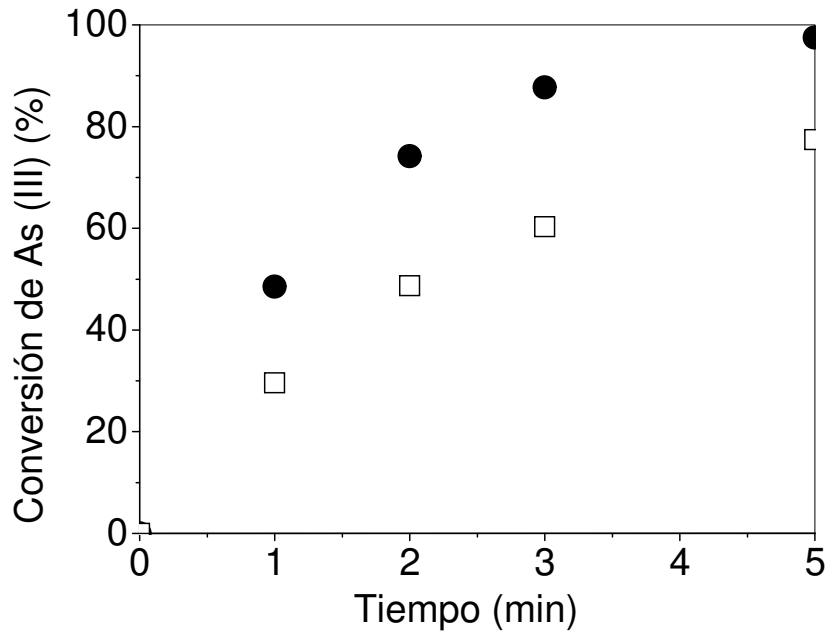
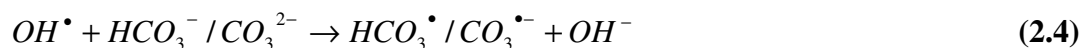


Figura 2.12. Comparación de las conversiones de As (III) obtenidas utilizando agua ultrapura (●) y agua subterránea (□). $C_{H_2O_2}^{\circ} = 20 \text{ mg/L}$

Puede observarse que la conversión para un tiempo de reacción de 5 minutos decae en un 20% en comparación con el agua ultrapura. Aparentemente, algunos de los componentes del agua subterránea utilizada afectan la actividad de los radicales hidroxilo, lo cual ha sido frecuentemente mencionado en estudios anteriores (Glaze *et al.*, 1995, Liao y Gurol, 1995; Yoon *et al.*, 2008). Estos trabajos reportan que la presencia de materia orgánica disuelta puede afectar la oxidación UV/ H_2O_2 inhibiendo el proceso debido a la absorción de luz UV. Además, las sustancias húmicas presentes pueden competir por los radicales hidroxilos formados y también pueden modificar la cadena de reacciones del proceso UV/ H_2O_2 consumiendo radicales $HO_2^{\bullet} / O_2^{\bullet-}$. En el caso de la muestra de agua subterránea utilizada para esta experiencia, el descenso en la velocidad de reacción no podría explicarse mediante este fenómeno ya que el valor de carbono orgánico total presente medido es muy bajo.

Por otro lado, los trabajos citados anteriormente también mencionan que en aguas subterráneas con alta alcalinidad, debido a la presencia de especies carbonato y bicarbonato ($HCO_3^- - CO_3^{2-}$), puede producirse una reducción en la velocidad de oxidación del contaminante objeto de estudio. Esto es debido principalmente a una competencia entre el contaminante y las especies carbonatadas por los radicales OH^\bullet .

La reacción entre estas especies y el radical hidroxilo se detalla a continuación:



Este fenómeno podría explicar el descenso en la velocidad de reacción observada entre los ensayos realizados con agua ultrapura y el realizado utilizando una muestra de agua subterránea, ya que la misma posee alta alcalinidad (920 mg/L).

Los resultados obtenidos en esta sección, indican que el proceso UV/H₂O₂ puede ser una técnica factible y eficiente para la oxidación de As (III) en aguas subterráneas aunque es necesario optimizar las condiciones experimentales como la concentración de peróxido de hidrógeno a utilizar, de acuerdo a las características fisicoquímicas propias del agua a tratar.

CAPÍTULO 3. MODELO CINÉTICO

CAPÍTULO 3. MODELO CINÉTICO

En este capítulo se desarrolla un modelo cinético para la oxidación fotoquímica (proceso UV/H₂O₂) de As (III) en agua. El mismo está basado en etapas que constituyen un mecanismo de reacción el cual surge principalmente de algunos trabajos disponibles acerca de oxidación de arsénico en agua mediante diferentes PAOs, como así también de observaciones obtenidas en las experiencias realizadas. Para la obtención de las expresiones cinéticas completas y rigurosas que describen la evolución del As (III) y el H₂O₂ en el tiempo, se incluyen tanto las velocidades de oxidación de arsénico fotoquímicas (con radiación UV) como aquellas velocidades oscuras (provenientes de reacciones que ocurren sin radiación). Posteriormente, se obtuvieron los parámetros cinéticos correspondientes a partir del modelo (que incluye el balance de radiación), el balance de materia para cada una de las especies involucradas y los datos experimentales. Se arriba también a un modelo cinético simplificado comparando los resultados obtenidos. La obtención de estos parámetros es esencial para propósitos de diseño, optimización y escalado. Por último, se discute la factibilidad y eficiencia del proceso de acuerdo a los parámetros cinéticos estimados.

3.1 Esquema de reacción

El modelo cinético propuesto para la oxidación de As (III) en agua mediante el proceso fotoquímico UV/H₂O₂ se basa en las etapas de reacción que se resumen en la Tabla 3.1, las cuales conforman el esquema cinético de reacción. Las reacciones “fotoactivadas” involucran tanto la etapa 1, como todas aquellas generadas a partir de la absorción de fotones (etapas 2 - 9). Las reacciones 10 y 11 representan etapas de reacción que ocurren a “oscuras”, es decir sin la presencia de radiación UV.

Tabla 3.1. Esquema de reacción

Nº	Constantes	Reacciones
(1)	Φ_p	$H_2O_2 \longrightarrow 2OH^\bullet$
(2)	k_2	$H_2O_2 + OH^\bullet \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$
(3)	k_3	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \longrightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$
(4)	k_4	$2OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$
(5)	k_5	$2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$
(6)	k_6	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$
(7)	k_7	$H_3AsO_3 + OH^\bullet \longrightarrow HAsO_3^{\bullet-} + H^+ + H_2O$
(8)	k_8	$H_3AsO_3 + HO_2^\bullet \longrightarrow HAsO_3^{\bullet-} + H_2O_2 + H^+$
(9)	k_9	$HAsO_3^{\bullet-} + O_2 + H_2O \longrightarrow H_2AsO_4^- + HO_2^\bullet$
(10)	k_{10}	$H_3AsO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2AsO_4^- + H^+ + H_2O$
(11)	k_{11}	$H_3AsO_3 + O_2 + H_2O \longrightarrow H_2AsO_4^- + H^+ + H_2O_2$

3.1.1 Especies de arsénico presentes

El ácido arsenioso (As (III) en su forma inorgánica) es un ácido débil que en condiciones de pH por debajo de 9,2 se encuentra en su forma neutra (H₃AsO₃) y en condiciones más alcalinas está presente en la forma de sus aniones disociados (pKa = 9,2: H₂AsO₃⁻; pKa = 12,1: HAsO₃²⁻; pKa = 13,4: AsO₃³⁻) (Drever *et al.*, 1997). Por otro lado, el ácido arsénico (As (V) en su forma inorgánica) es también un ácido débil. En condiciones de pH muy ácidas (pH ≤ 2), se encuentra en su forma neutra (H₃AsO₄) y en condiciones menos ácidas, neutras y alcalinas está presente en la forma de sus aniones

disociados ($pK_a = 2,2$: $H_2AsO_4^-$; $pK_a = 6,8$: $HAsO_4^{2-}$; $pK_a = 11,6$: AsO_4^{3-}) (Drever *et al.*, 1997). Las gráficas de especiación se mostraron en el Capítulo 1 (Figura 1.3).

La existencia de especies de As (IV) como intermediarios en la oxidación de arsénico en agua ha sido reportada en estudios previos (Daniels, 1962; Klanning *et al.*, 1989; Emmett y Khoe, 2001; Lee y Choi, 2002; Dutta *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2008; Neppolian *et al.*, 2009). Klanning *et al.* describen la presencia de diferentes especies de As (IV) en el rango de pH 2 - 13 las cuales son designadas como: $As(OH)_4$, $HAsO_3^-$ ($pK_a = 3,64$), $As(OH)_3O^-$ ($pK_a = 7,26$) y AsO_3^{2-} .

El rango de pH empleado en todas las experiencias realizadas es de 5,6 – 6,7 (a excepción del ensayo en agua subterránea). Por lo tanto, y de acuerdo a lo expuesto anteriormente, las especies inorgánicas que son consideradas por ser las más abundantes al pH estudiado en el esquema de reacción son:

- (i) H_3AsO_3 para representar As (III)
- (ii) $HAsO_3^-$ para representar As (IV)
- (iii) $H_2AsO_4^-$ para representar As (V)

3.1.2 Descripción de las etapas de reacción

El proceso de oxidación comienza mediante la absorción de radiación por parte del H_2O_2 (etapa de iniciación) generando radicales hidroxilos (OH^\bullet) (reacción 1). A continuación, como consecuencia de la fotólisis del H_2O_2 , se suceden reacciones en cadena (propagación y terminación) representadas por las reacciones 2 a 6, con constantes cinéticas conocidas y bien definidas (Buxton *et al.*, 1988; Liao y Gurol 1995; Alfano *et al.*, 2001). Los radicales hidroxilos y superóxidos (HO_2^\bullet) generados pueden oxidar al As (III), formando la especie inestable de As (IV), $HAsO_3^{\bullet-}$ (Reacciones 7 y 8). La principal especie oxidante para este tipo de procesos avanzados de oxidación ha sido objeto de controversia entre los años 2002 y 2009. Para la reacción de oxidación

que se estudia en este trabajo, muchas publicaciones propusieron a los radicales superóxidos como los principales agentes responsables de la oxidación del As (III) (Lee y Choi, 2002; Ryu y Choi, 2004). Sin embargo, estudios posteriores más detallados confirmaron que el radical hidroxilo es la especie oxidante más importante, siendo los radicales superóxidos muy poco relevantes en la transformación (Yoon *et al.*, 2009; Dutta *et al.*, 2005; Ryu y Choi, 2006). Posteriormente, la especie $HAso_3^{\bullet-}$ formada (altamente inestable) puede ser rápidamente oxidada a su forma (V) mediante oxígeno disuelto (reacción 9) (Yoon *et al.*, 2008; Kocar *et al.*, 2003).

Por otra parte también pueden ocurrir reacciones las cuales no son activadas con luz (reacciones oscuras) provocando la transformación directa de As (III) a As (V) debido a la presencia del H_2O_2 y el O_2 disuelto en el medio (reacciones 10 y 11). Existen publicaciones que respaldan esta propuesta (Pettine *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 1999; Bissen y Frimmel, 2010b) además de las evidencias experimentales obtenidas en este trabajo (Capítulo 2). El estudio cinético que se realizará en las siguientes secciones en base a este esquema de reacción, podrá indicarnos si los efectos de estas reacciones oscuras son despreciables o no respecto a las reacciones fotoactivadas sobre la velocidad global de oxidación del As (III).

3.2 Ecuaciones cinéticas

Para obtener el modelo cinético se realizan algunas suposiciones de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos y algunas referencias encontradas en bibliografía:

- (a) de acuerdo a una estimación realizada, las reacciones 3, 4 y 6 se consideran despreciables. Los resultados obtenidos incluyendo estas reacciones, no muestran diferencias significativas respecto a aquellos valores resultantes

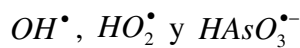
utilizando estas simplificaciones. Además existe bibliografía que respalda también esta suposición (Liao y Gurol, 2005; Zalazar *et al.*, 2007a).

(b) la reacción 8 se considera despreciable ya que el radical hidroxilo es la especie oxidante principal, teniendo los radicales superóxidos mucha menor contribución en el proceso oxidativo (Yoon y Lee, 2005).

(c) el valor de la constante cinética k_2 es tomada de bibliografía (Buxton *et al.*, 1988).

(d) el valor de Φ_P (rendimiento cuántico, valor = 0,5) es tomado de bibliografía (Maruthamuthu *et al.*, 1995).

(e) se aplica el micro estado estacionario (MEE) a los intermediarios radicalarios:



Además, el modelo asume que el O_2 está en exceso, por lo que su concentración, se incluye en dos nuevas pseudos constantes cinéticas globales denominadas k_{9g} y k_{11g} respectivamente (Moore y Pearson, 1981; Boudart, 1968).

3.2.1 Reacciones oscuras

Las etapas de reacción 10 y 11 del esquema de reacción representan la oxidación del arsénico producida solamente por la presencia de H_2O_2 y O_2 disueltos.

La velocidad de reacción entonces para los reactivos puede escribirse de la siguiente forma:

Para As (III):

$$R_{As(III)}^D = -k_{10} C_P C_{As(III)} - k_{11g} C_{As(III)} \quad (3.1)$$

Para H_2O_2 :

$$R_P^D = -k_{10} C_P C_{As(III)} + k_{11g} C_{As(III)} \quad (3.2)$$

Donde $C_{As(III)}$ y C_P son las concentraciones molares de As (III) y H_2O_2 respectivamente. $R_{As(III)}^D$ y R_P^D corresponden a las velocidades de reacción provenientes de las reacciones oscuras para el As (III) y H_2O_2 respectivamente.

3.2.2 Reacciones fotoactivadas

De acuerdo al esquema de reacción, las velocidades de reacción para las reacciones fotoactivadas pueden escribirse de la siguiente manera:

Para As (III):

$$R_{As(III)}^* = -k_7 C_{OH^\bullet} C_{As(III)} \quad (3.3)$$

Para H_2O_2 :

$$R_P^* = -\Phi_p e_{P,\lambda}^a - k_2 C_P C_{OH^\bullet} + k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 \quad (3.4)$$

Para el caso de los intermediarios inestables OH^\bullet , HO_2^\bullet y $HAsO_3^{\bullet-}$, se aplica la aproximación de micro estado estacionario (MEE) resultando:

$$R_{OH^\bullet}^* = 2\Phi_p e_{P,\lambda}^a - k_2 C_P C_{OH^\bullet} - k_7 C_{OH^\bullet} C_{As(III)} \cong 0 \quad (3.5)$$

$$R_{HO_2^\bullet}^* = k_2 C_P C_{OH^\bullet} - 2k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 + k_{9g} C_{HAsO_3^{\bullet-}} \cong 0 \quad (3.6)$$

$$R_{HAsO_3^{\bullet-}}^* = k_7 C_{OH^\bullet} C_{As(III)} - k_{9g} C_{HAsO_3^{\bullet-}} \cong 0 \quad (3.7)$$

De las ecuaciones (3.5), (3.6), (3.7) se obtiene:

$$C_{OH^\bullet} = \frac{2\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{(k_2 C_P + k_7 C_{As(III)})} \quad (3.8)$$

$$k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 = 0,5k_2 C_P C_{OH^\bullet} + 0,5k_{9g} C_{HAsO_3^{\bullet-}} \quad (3.9)$$

$$k_{9g} C_{HAsO_3^{\bullet-}} = k_7 C_{OH^\bullet} C_{As(III)} \quad (3.10)$$

Sustituyendo Ec. (3.8) en Ec. (3.3), la velocidad de reacción para As (III) resulta:

$$R_{As(III)}^* = \frac{-2\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{\left(\frac{k_2 C_P}{k_7 C_{As(III)}} + 1\right)} \quad (3.11)$$

Sustituyendo Ec. (3.10) en Ec. (3.9) se obtiene:

$$k_5 C_{HO_2\cdot}^2 = 0.5k_2 C_P C_{OH\cdot} + 0.5k_7 C_{OH\cdot} C_{As(III)} \quad (3.12)$$

Introduciendo la Ec. (3.12) en Ec. (3.4) y teniendo en cuenta la Ec. (3.8), la velocidad de reacción para el H₂O₂ resulta:

$$R_P^* = -\Phi_p e_{P,\lambda}^a - \frac{\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{\left(\frac{k_7 C_{As(III)}}{k_2 C_P} + 1\right)} + \frac{\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{\left(\frac{k_2 C_P}{k_7 C_{As(III)}} + 1\right)} \quad (3.13)$$

Definiendo $r = C_P/C_{As(III)}$ como la relación molar entre H₂O₂ y As (III) y la constante $K_{27} = k_2/k_7$, con un poco de algebra, podemos obtener las expresiones de las velocidades de reacción correspondientes a las reacciones fotoactivadas:

$$R_{As(III)}^* = \frac{-2\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{(r K_{27} + 1)} \quad (3.14)$$

$$R_P^* = -\frac{2\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{(r K_{27} + 1)} r K_{27} \quad (3.15)$$

Donde $R_{As(III)}^*$ y R_P^* corresponden a las velocidades de reacción provenientes de las reacciones fotoactivadas para el As (III) y H₂O₂ respectivamente, y $e_{P,\lambda}^a$ representa la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) por el H₂O₂. La constante cinética k_7 representa el ataque del radical hidroxilo al As (III).

En la Tabla 3.2, se resumen las expresiones obtenidas de las velocidades de reacción (oscuras y fotoactivadas). Las mismas también se encuentran, al igual que el desarrollo cinético en Lescano *et al.*, 2012.

Tabla 3.2. Velocidades de reacción

Reacciones	Velocidades de reacción	
	Arsénico (III)	Peróxido de Hidrógeno
Fotoactivadas	$R_{As(III)}^* = \frac{-2\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{(r K_{27} + 1)}$	$R_P^* = -\frac{2\Phi_p e_{P,\lambda}^a}{(r K_{27} + 1)} r K_{27}$
Oscuras	$R_{As(III)}^D = -k_{10} C_P C_{As(III)} - k_{11g} C_{As(III)}$	$R_P^D = -k_{10} C_P C_{As(III)} + k_{11g} C_{As(III)}$

Debido a que tanto las concentraciones de As (III) y H₂O₂ como el LVRPA dependen de la posición y del tiempo, las velocidades de reacción para las reacciones fotoactivadas representan valores locales siendo ambas función de la posición y del tiempo. Para calcular el LVRPA, es necesario plantear un balance de radiación el cual se describirá en la siguiente sección.

3.3 Balance de radiación

La velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) se calcula a partir de la resolución del balance de radiación en el reactor. En algunas publicaciones anteriores (Alfano *et al.*, 1985; Alfano *et al.*, 1986a; Alfano *et al.*, 1986b), se encontró que para algunos parámetros ópticos y geométricos, los cambios en las coordenadas radiales angulares no introducen variaciones significativas en el campo radiante. Por tal motivo, el campo de radiación en el sistema puede modelarse mediante una representación unidimensional. Además, de acuerdo a información previa (Martín *et al.*, 2000; Zalazar *et al* 2007a) y considerando que solamente el H₂O₂ absorbe radiación, la LVRPA en un punto del reactor puede escribirse como:

$$e_{P,\lambda}^a(x,t) = \alpha_{P,\lambda}(x,t) E_{P,o}^\lambda(x,t) \quad (3.16)$$

Donde:

$\alpha_{\lambda,P}$ es el coeficiente de absorción neperiano lineal del peróxido de hidrógeno

$E_{P,o}^\lambda$ es la velocidad espectral de fluencia de fotones

La velocidad espectral de fluencia de fotones en cualquier punto del reactor esta dada por las contribuciones de ambas lámparas y por los reflectores. Por lo tanto:

$$E_{P,o}^\lambda(x,t) = E_{P,o,W}^\lambda \left\{ \exp[-\alpha_{P,\lambda}(t)x] + \exp[-\alpha_{P,\lambda}(t)(L_R - x)] \right\} \quad (3.17)$$

Donde $E_{P,o,W}^\lambda$ es la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor y L_R es el largo del reactor.

Substituyendo la Ec. (3.17) en la Ec. (3.16):

$$e_{P,\lambda}^a(x,t) = \alpha_{P,\lambda} E_{P,o,W}^\lambda \left\{ \exp[-\alpha_{P,\lambda}(t)x] + \exp[-\alpha_{P,\lambda}(t)(L_R - x)] \right\} \quad (3.18)$$

Debido a que ninguna de las especies de As (III) absorbe a 253,7 nm, solamente el H_2O_2 está involucrado en las ecuaciones (3.17) y (3.18). El valor del coeficiente de absorción se obtiene aplicando la ecuación de Lambert-Beer $\alpha_{P,\lambda} = \kappa_{P,\lambda} C_P$, siendo $\kappa_{P,\lambda} = 0.389 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (coeficiente neperiano molar de absorción). Para representar el valor promediado de la LVRPA, la expresión final utilizada en este trabajo es:

$$\left\langle e_{P,\lambda}^a(x,t) \right\rangle_{V_R} = \frac{2 E_{P,o,W}^\lambda}{L_R} \left\{ 1 - \exp[-\alpha_{P,\lambda}(t)L_R] \right\} \quad (3.19)$$

Este valor medio es necesario debido a que el LVRPA es una función irreducible de las coordenadas espaciales, no existe una distribución uniforme de fotones dentro del reactor.

3.4 Balance de masa

El balance de masa para el As (III) y el H_2O_2 se resuelve para obtener la evolución teórica del contaminante y del peróxido de hidrógeno respectivamente.

Las suposiciones que se realizan para el planteo del balance son:

- (i) conversión diferencial por paso en el reactor,
- (ii) el sistema está perfectamente mezclado,
- (iii) alta velocidad de recirculación (esta condición operativa es indispensable para poder citar las suposiciones (i) y (ii),
- (iv) las reacciones fotoactivadas ocurren solamente en el interior del reactor,
- (v) las reacciones oscuras ocurren en todo el sistema,

Por lo tanto, los cambios en la concentración en el tanque están relacionados con las velocidades de reacción mediante la siguiente expresión:

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right|_{Tank} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_i^*(x,t) \rangle_{V_R} + R_i^D(t) \quad (3.20)$$

Utilizando la condición inicial $C_i(t = 0) = C_i^\circ$

Donde C_i es la concentración de As (III) y peróxido de hidrógeno; V_R representa el volumen del fotorreactor y V_T es el volumen total del sistema.

3.5 Estimación de los parámetros del modelo

El procedimiento para llevar a cabo la estimación de parámetros del modelo puede observarse en la Figura 3.1.

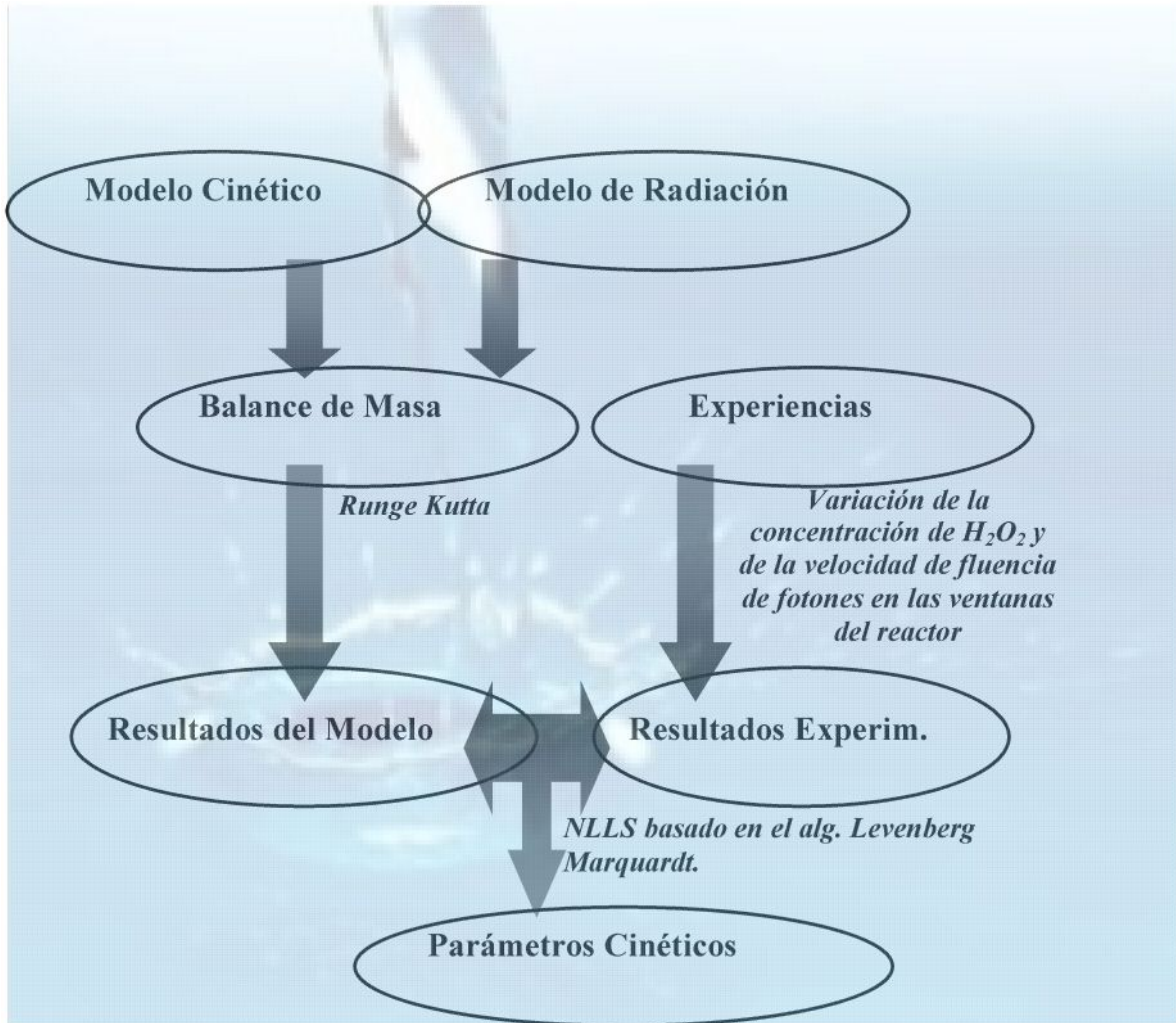


Figura 3.1. Procedimiento para estimación de parámetros

El valor promediado de las velocidades de reacción necesarias para incorporar al balance de materia, se obtiene a partir de las ecuaciones cinéticas (3.14) y (3.15) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\langle R_i^*(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{1}{L_R} \int_{L_R} R_i^*(x, t) dx \quad (3.21)$$

Sustituyendo en la Ec. (3.20) y teniendo en cuenta la Ec. (3.19), encontramos un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dC_{As(III)}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{2\Phi_p \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{(rK_{27} + 1)} + R_{As(III)}^D \quad (3.22)$$

$$\frac{dC_P(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{2\Phi_P \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{(rK_{27} + 1)} rK_{27} + R_P^D \quad (3.23)$$

Introduciendo las Ecs. (3.1) y (3.2) en Ecs. (3.22) y (3.23), finalmente se obtiene:

$$\frac{dC_{As(III)}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{2\Phi_P \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{(rK_{27} + 1)} - k_{10} C_{As(III)} C_P - k_{11g} C_{As(III)} \quad (3.24)$$

$$\frac{dC_P(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{2\Phi_P \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{(rK_{27} + 1)} rK_{27} - k_{10} C_P C_{As(III)} + k_{11g} C_{As(III)} \quad (3.25)$$

El sistema se estudió mediante diferentes condiciones operativas:

- (i) en ausencia de radiación UV y peróxido de hidrógeno
- (ii) en ausencia de radiación UV y adicionando peróxido de hidrógeno
- (iii) empleando el proceso UV/H₂O₂

Dependiendo de estas condiciones operativas, se obtienen los diferentes parámetros cinéticos como se explica en los siguientes párrafos.

3.5.1 Reacciones oscuras

3.5.1.1 En ausencia de radiación UV y H₂O₂

La experiencia fue llevada a acabo utilizando una concentración de As (III) de 200 g/L y el pH inicial fue de 6,5. De acuerdo a los datos experimentales, se alcanza un rendimiento de oxidación del 10 % luego de 30 minutos. Este comportamiento puede ser probablemente explicado por el efecto del oxígeno disuelto. Esta variable operativa fue medida durante la experiencia arrojando valores de 8,5 a 8,7 mg/L. El valor de 8 mg/L corresponde al oxígeno disuelto en agua en equilibrio con el aire a temperatura ambiente.

Kim y Nriagu (2001), reportaron que es posible la oxidación del As (III) con oxígeno disuelto siendo bastante baja la eficiencia de este proceso. Otros autores

explican que la reacción puede volverse importante sólo si se utiliza para el proceso agua saturada con oxígeno (Frank y Clifford, 1986; Bockelen y Niesner, 1992). Por lo tanto, como se detalló en el Capítulo 2, aunque la conversión obtenida experimentalmente no es muy importante en la oxidación del As (III), la misma debe formar parte del mecanismo de reacción. Una evaluación y comparación rigurosa con la reacción importante, podría demostrar la posibilidad de despreciar esta reacción oscura. Debido a esto, la constante k_{11g} debe ser evaluada para determinar así la influencia de esta reacción en todo el sistema:

En este caso consideramos que, aunque puede generarse peróxido de hidrógeno (etapa de reacción número 11), se encuentra en muy baja concentración en el sistema.

Por lo tanto, puede aplicarse el micro estado estacionario (MEE) para este compuesto. La ecuación (3.24), resulta entonces:

$$\frac{dC_{As(III)}(t)}{dt} = -2k_{11g} C_{As(III)} \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) tiene un resultado analítico y puede ser escrita de la siguiente manera para poder obtener la constante k_{11g} :

$$\ln \frac{C_{As(III)}}{C_{As(III)}^0} = -2k_{11g} t \quad (3.27)$$

Utilizando los datos experimentales y una simple regresión lineal, se obtiene la constante k_{11g} :

$$k_{11g} = 2.08 \times 10^{-5} \pm 2.2 \times 10^{-6} \text{ 1/s}$$

La constante de velocidad de reacción obtenida es bastante baja. Sin embargo, la reacción ocurre y es muy importante incluir este parámetro en el modelo completo, para comparar así su magnitud con las otras velocidades de reacción que corresponden a la oxidación directa con peróxido de hidrógeno y la fotooxidación UV/H₂O₂.

Eary y Shramke (1990) estimaron un tiempo de vida medio de 360 días para la oxidación de As (III) en aguas subterráneas por O₂. Kim y Nriagu (2001), estimaron tiempos de vida media de 4 minutos, 2 días, 4 – 9 días para la oxidación de As (III) en aguas subterránea bajo condiciones de saturación empleando ozono, oxígeno puro y aire respectivamente.

En nuestro caso, el tiempo de vida media para la oxidación de As (III) de acuerdo al parámetro estimado obtenido fue de 9,3 horas. Este valor es diferente al encontrado en distintas publicaciones. Este resultado puede ser explicado probablemente por las diferentes características del agua empleada en literatura (pH, presencia de compuestos orgánicos disueltos, carbonatos, fosfatos, hierro, cobre, etc.). En nuestro caso, los ensayos se realizaron empleando soluciones de As (III) en agua ultrapura.

3.5.1.2 En ausencia de radiación UV y adicionando H₂O₂

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando una concentración de As (III) de 200 g/L y dos concentraciones diferentes de peróxido de hidrógeno (3 mg/L, 4 mg/L). El pH inicial de ambos ensayos fue de 6,5.

De acuerdo a las experiencias realizadas, se alcanzaron valores de rendimiento de oxidación del 12 % y 14,8 % luego de 15 minutos de reacción empleando 3 mg/L y 4 mg/L de peróxido de hidrógeno respectivamente.

De la misma forma que en el inciso anterior, la conversión obtenida es bastante baja para la oxidación de As (III) utilizando en este caso, peróxido de hidrógeno solo. Sin embargo, este efecto no puede ser despreciado y debe incluirse como parte del mecanismo de reacción. Debemos tener en cuenta que si los tiempos de reacción fueran más largos, el porcentaje de conversión del As (III) podría incrementarse todavía más.

La oxidación directa de As (III) mediante H₂O₂ ha sido reportada previamente (Pettine *et al.*, 1999). Esta publicación explica que la reacción está fuertemente

influenciada por el pH existente, lo cual genera que predominen distintos tipos de especies. Debido a esto, la constante k_{10} como se ha dicho previamente, es influenciada por el valor del pH del medio. Es por esto que es muy importante estimar este parámetro bajo las condiciones empleadas en este trabajo experimental para así poder realizar una correcta evaluación del modelo cinético que describe el proceso UV/H₂O₂.

Para determinar el parámetro k_{10} en las ecuaciones (3.24) y (3.25) se debe tener en cuenta que no existen fotones dentro del sistema (LVRPA = 0), por lo que se eliminan los términos que involucran $\Phi_{P,\lambda}^a$ y $e_{P,\lambda}^a$. Por lo tanto las ecuaciones resultan:

$$\frac{dC_{As(III)}(t)}{dt} = -k_{10}C_{As(III)}C_P - k_{11g}C_{As(III)} \quad (3.28)$$

$$\frac{dC_P(t)}{dt} = -k_{10}C_P C_{As(III)} + k_{11g}C_{As(III)} \quad (3.29)$$

Las ecuaciones (3.28) y (3.29) se resolvieron mediante el método de Runge-Kutta. La constante cinética k_{10} se obtuvo empleando la constante k_{11g} previamente obtenida, los datos experimentales y un procedimiento de regresión de mínimos cuadrados no lineal (NLLSs) basado en el algoritmo de optimización Levenberg Marquardt para estimación de parámetros. Este procedimiento encuentra aquellos valores de los parámetros que minimizan las sumas de cuadrados de las diferencias entre las concentraciones predichas por el modelo y los datos experimentales.

$$k_{10} = 1.46 \times 10^3 \pm 9.70 \times 10^2 \text{ cm}^3 / \text{mol s}$$

Una comparación entre el parámetro cinético estimado k_{10} y los valores publicados para esta reacción en particular se presenta en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetro estimado para la oxidación de As (III) mediante H₂O₂ y valores publicados

Parámetro	Valor Estimado	Valor de referencia [Cita de literatura]
$k_{10} (cm^3 / mol s)$	$1,46 \times 10^3 \pm 9,70 \times 10^2$ (pH = 6,5)	$5,5 \times 10^3$, pH = 7,5, [Pettine <i>et al.</i> , 1999] $1,53 \times 10^4$, pH = 10, [Pettine <i>et al.</i> , 1999]

Puede observarse que el valor estimado es un poco mas bajo respecto al encontrado en bibliografía medido a pH = 7,5. Este resultado es razonable de acuerdo a la funcionalidad que tiene la velocidad de reacción con el pH (Pettine *et al.*, 1999). En esta publicación, se muestra que la velocidad de reacción involucrada en la oxidación directa de As (III) utilizando H₂O₂ se incrementa con el valor del pH. Además, los valores bibliográficos fueron determinados utilizando muestras de agua subterránea. En nuestro caso, el valor estimado fue determinado a través de ensayos en donde se utilizaron soluciones de As (III) en agua ultrapura.

3.5.2 Proceso UV/H₂O₂ (modelo completo)

Las condiciones operativas utilizadas para realizar la estimación de parámetros para el proceso completo fueron:

- Concentración de As (III) = 200 g/L; concentración de H₂O₂ = 0,5 - 1 - 2 -3 - 6 - 10 - 15 - 20 - 30 mg/L; velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor = $22,4 \times 10^{-9}$ Einstein/cm² s.
- Concentración de As (III) = 200 g/L; concentración de H₂O₂ = 3 mg/L, 20 mg/L; velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor = $9,8 \times 10^{-9}$ Einstein/cm² s, $4,1 \times 10^{-9}$ Einstein/cm² s.

El pH utilizado varió de 5,6 a 6,7 para todos los experimentos.

Para determinar la constante cinética K_{27} para el proceso completo UV/H₂O₂, teniendo en cuenta los parámetros k_{10} y k_{11g} previamente obtenidos, las ecuaciones (3.24) y (3.25) se resolvieron mediante el método de Runge-Kutta. Empleando el modelo cinético, el balance de radiación, el balance masa y los datos experimentales se obtuvo una constante adicional K_{27} (nivel de confianza = 95%) a través del procedimiento de regresión no lineal utilizado anteriormente (NLLSs). De esta manera, se obtienen todos los parámetros que están incluidos en el modelo completo del proceso UV/H₂O₂:

$$K_{27} = 1,11 \times 10^{-2} \pm 3,5 \times 10^{-3}$$

Siendo $k_2 = 2,7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 / \text{mol s}$, entonces $k_7 = 2,42 \times 10^{12} \text{ cm}^3 / \text{mol s}$

Una comparación entre el parámetro previamente estimado y lo existente en bibliografía para esta reacción se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetro estimado para la oxidación de As (III) (ataque del hidroxilo) y valores publicados

Parámetro	Valor Estimado	Valores de referencia [Cita de Literatura]
$k_7 (\text{cm}^3 / \text{mol s})$	$2,42 \times 10^{12}$ (pH = 5,6 – 6,7)	$1,8 \times 10^{12}$, pH = 1, [Buxton <i>et al.</i> , 1988] $1,0 \times 10^{12}$, pH = 1-3, [Buxton <i>et al.</i> , 1988] $9,0 \times 10^{12}$, pH = 10,6, [Buxton <i>et al.</i> , 1988]

Aparentemente las constantes cinéticas se ven influenciadas por el pH del medio debido a las diferentes especies de As (III) involucradas. El mismo comportamiento pudo observarse para las reacciones oscuras.

El valor estimado de k_7 y los valores publicados son del mismo orden de magnitud. Los valores son similares pero no exactamente iguales, ya que el parámetro cinético (como ya se ha dicho repetidamente) depende de las condiciones experimentales en las

que fue evaluado. El valor estimado es un poco más alto respecto a la referencia de literatura obtenida en condiciones más ácidas, pero un poco más bajo a aquel valor de referencia obtenido a $\text{pH} = 10,7$. Este comportamiento es razonable ya que las experiencias realizadas se llevaron a cabo a pHs que variaron entre 5,6 y 6,7.

Es importante destacar que el objetivo de este estudio cinético es el de determinar una variable global K_{27} (relación entre k_2 y k_7). La constante k_2 fue únicamente utilizada para obtener el valor de k_7 y así poder evaluarlo y compararlo con lo que existe actualmente en literatura.

En las Figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, se comparan las evoluciones en función del tiempo de las concentraciones de As (III) y H_2O_2 con aquellas obtenidas a través de simulaciones utilizando el modelo desarrollado para diferentes concentraciones iniciales utilizadas de H_2O_2 , empleando una concentración inicial de As (III) de 200 g/L y un LVRPA de $22,4 \times 10^{-9} \text{ Einstein/cm}^2\text{s}$.

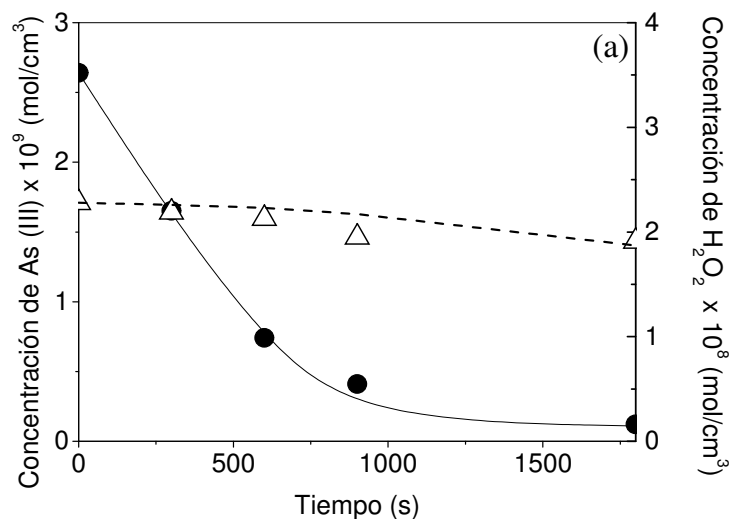


Figura 3.2. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H_2O_2 en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de 1 mg/L . Resultados experimentales: (\bullet) As (III), (\triangle) H_2O_2 . Resultados del modelo: líneas sólidas As (III), líneas punteadas H_2O_2 .

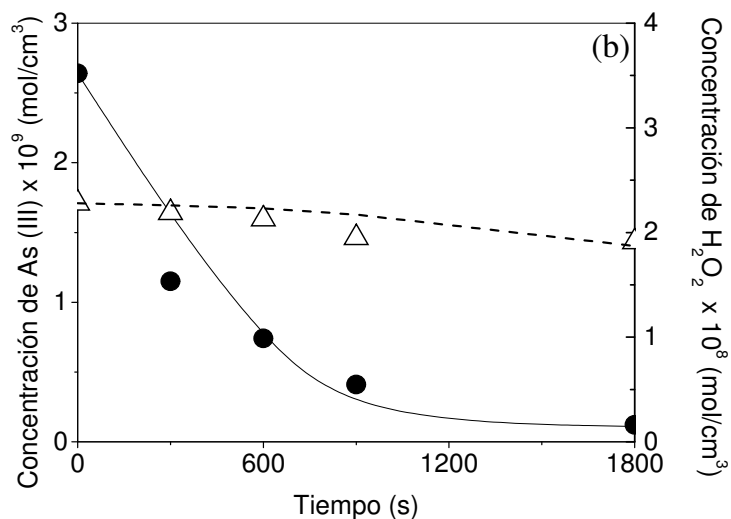


Figura 3.3. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H₂O₂ en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 2 mg/L. Resultados experimentales: (●) As (III), (△) H₂O₂. Resultados del modelo: líneas sólidas As (III), líneas punteadas H₂O₂

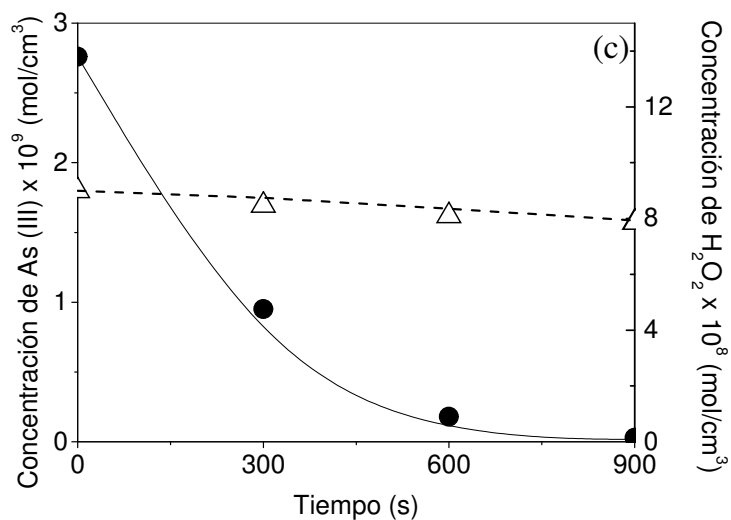


Figura 3.4. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H₂O₂ en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 3 mg/L. Resultados experimentales: (●) As (III), (△) H₂O₂. Resultados del modelo: líneas sólidas As (III), líneas punteadas H₂O₂

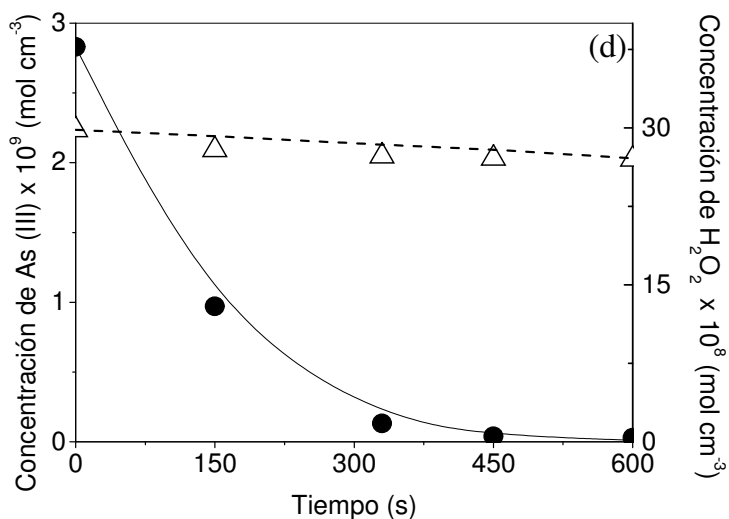


Figura 3.5. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H₂O₂ en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 10 mg/L. Resultados experimentales: (●) As (III), (△) H₂O₂. Resultados del modelo: líneas sólidas As (III), líneas punteadas H₂O₂

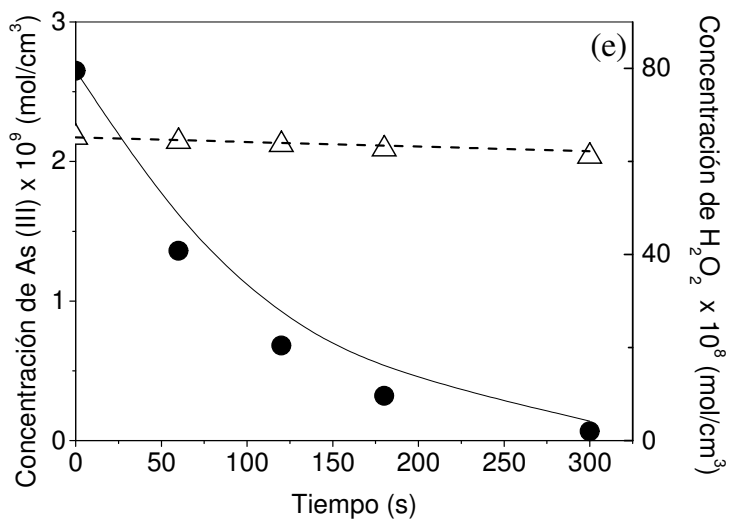


Figura 3.6. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H₂O₂ en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 20 mg/L. Resultados experimentales: (●) As (III), (△) H₂O₂. Resultados del modelo: líneas sólidas As (III), líneas punteadas H₂O₂

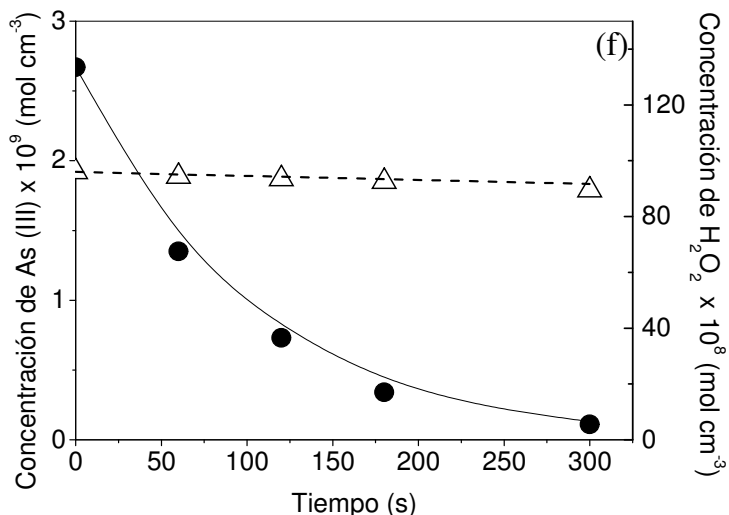


Figura 3.7. Evoluciones de las concentraciones experimentales y simuladas de As (III), H₂O₂ en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 30 mg/L. Resultados experimentales: (●) As (III), (△) H₂O₂. Resultados del modelo: líneas sólidas As (III), líneas punteadas H₂O₂

El error cuadrático medio (RSME) basado en la comparación de los resultados experimentales y las conversiones simuladas a través del modelo para el As (III) y el peróxido de hidrógeno fue de 7,8 %.

Como puede observarse en las figuras, las ecuaciones simples obtenidas (a través del modelo cinético) representan adecuadamente los datos experimentales para los reactivos As (III) y H₂O₂. Además, el modelo reproduce el comportamiento para las diferentes condiciones experimentales estudiadas. La Figura 3.6 corresponde a la experiencia que se llevó a cabo bajo las mejores condiciones operativas (es decir una concentración de As (III) y H₂O₂ de 200 g/L y 20 mg/L respectivamente), lo cual fue establecido anteriormente en el Capítulo 2. Para relaciones mayores de As (III) / H₂O₂, la conversión de As (III) comienza a decaer debido al efecto que produce el exceso de

peróxido de hidrógeno presente en la concentración de los radicales hidroxilos, los cuales son los principales responsables de llevar a cabo el proceso oxidativo.

3.6 Modelo simplificado

Teniendo en cuenta que las experiencias muestran una baja conversión de As (III) en ausencia de luz UV, puede derivarse un modelo simplificado despreciando las constantes k_{10} y k_{11g} . Por lo tanto, las ecuaciones (3.24) y (3.25) resultan:

$$\frac{dC_{As(III)}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{2\Phi_p \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{(rK_{27} + 1)} \quad (3.30)$$

$$\frac{dC_P(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{2\Phi_p \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{(rK_{27} + 1)} rK_{27} \quad (3.31)$$

Empleando la misma metodología utilizada anteriormente, se obtiene un nuevo parámetro cinético (nivel de confianza = 95%):

$$K_{27} = 9,6 \times 10^{-3} \pm 2,9 \times 10^{-3}$$

Siendo $k_2 = 2,7 \times 10^{10} \text{ cm}^3 / \text{mol s}$, entonces $k_7 = 2,81 \times 10^{12} \text{ cm}^3 / \text{mol s}$

El error cuadrático medio (RSME) basado en la comparación de los resultados experimentales y las conversiones simuladas a través del modelo para As (III) y H_2O_2 fue de 7,9 %.

3.7 Comparación de los resultados obtenidos a través de los modelos completo y simplificado

Un gráfico de paridad resulta útil para evaluar la representación del modelo. En las Figuras 3.8 y 3.9, se observan los resultados obtenidos a partir del modelo y los datos experimentales de las concentraciones correspondientes a las especies As (III) y H_2O_2 para el modelo completo y simplificado. En estas figuras, se comparan la totalidad de

los ensayos experimentales realizados bajo diferentes condiciones con las predicciones de los modelos aplicados.

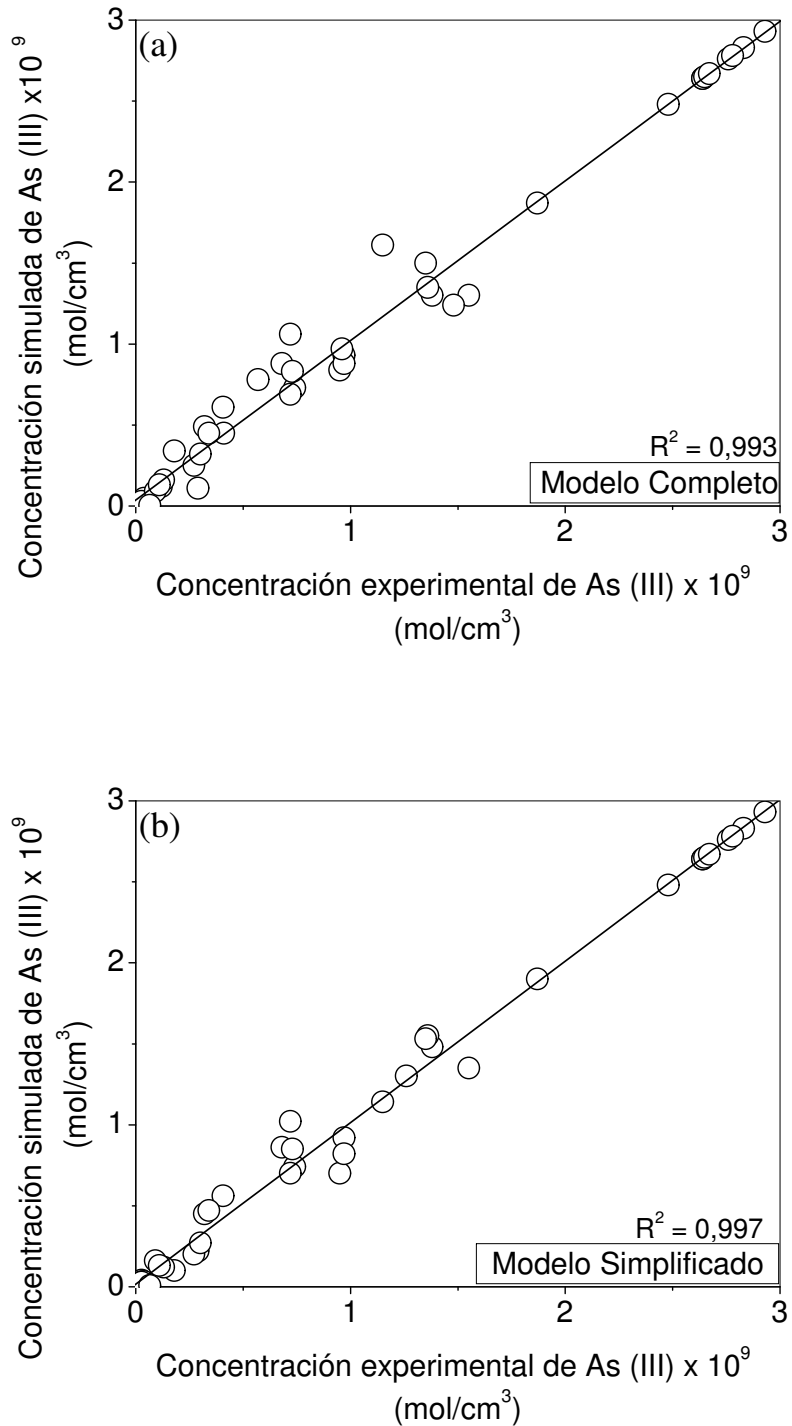


Figura 3.8. Concentraciones experimentales vs. concentraciones simuladas de As (III).

(a) Modelo Completo, (b) Modelo Simplificado

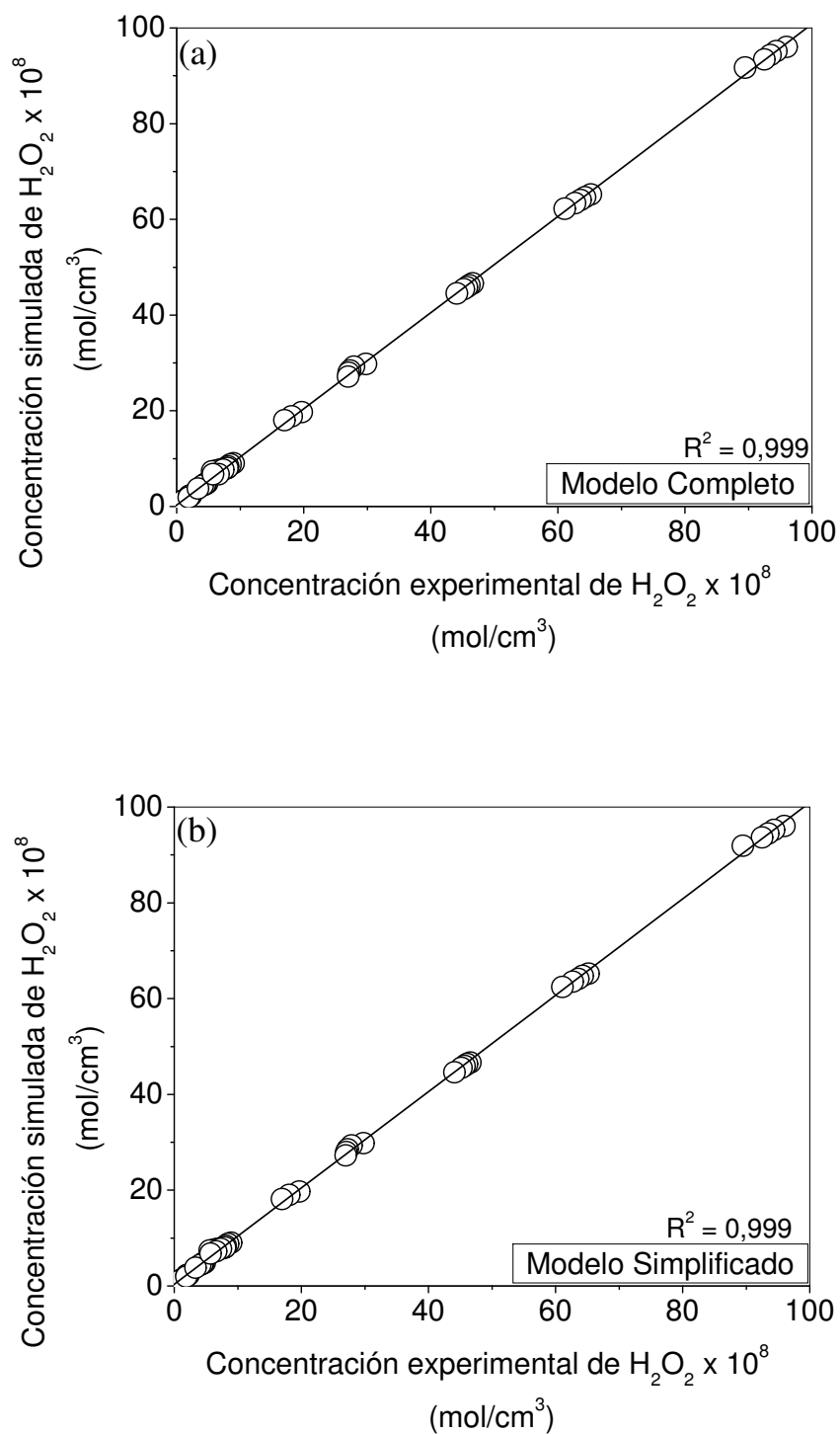


Figura 3.9. Concentraciones experimentales vs. simuladas de H_2O_2 . (a) Modelo Completo, (b) Modelo Simplificado

La distribución de los datos experimentales alrededor de la línea recta es una medida de la bondad de ajuste del modelo propuesto. Puede observarse que la representación del modelo para el peróxido de hidrógeno es muy buena para ambos modelos ($R^2 > 0,99$). Para el caso de la especie de As (III), los puntos experimentales se encuentran ligeramente más dispersos alrededor de la línea recta, pero los mismos se encuentran distribuidos de manera proporcional a ambos lados de la recta. Por lo tanto, la representación del modelo para la especie As (III) es también razonable y, para esta especie, el mejor valor de R^2 se obtiene para el modelo simplificado.

Puede observarse entonces, en base a lo expuesto anteriormente, que ambos modelos (completo y simplificado) representan de una manera apropiada el comportamiento de las especies involucradas (datos experimentales) dentro del sistema de reacción.

La constante cinética k_7 obtenida a partir del modelo simplificado no muestra diferencias significativas con aquella obtenida a través del modelo completo. De acuerdo a estos resultados, resulta claro que los efectos de las reacciones oscuras pueden ser despreciados frente a las reacciones fotoactivadas. Es decir, las reacciones sin luz no afectan significativamente la velocidad de reacción global del proceso UV/H₂O₂. La constante k_7 involucrada en el ataque del radical hidroxilo al As (III) es relativamente alta, lo cual asegura la factibilidad de la aplicación del proceso UV/H₂O₂ para la oxidación del As (III) en agua.

3.8 Factibilidad y eficiencia del proceso

Para poder evaluar la factibilidad y eficiencia del proceso, el mismo puede ser comparado con otras tecnologías estudiadas en la literatura las cuales fueron citadas en el Capítulo 1.

Existe abundante literatura que presenta el tiempo de vida media para la especie As (III) empleando 2 mg/L de diferentes agentes oxidantes a pH = 7: 16 h (H₂O₂) (Pettine *et al.*, 1999), 2 h (NH₂Cl) (Dodd *et al.*, 2006), 95 ms (HOCl) (Dodd *et al.*, 2006), 12 ms (O₃) (Dodd *et al.*, 2006) y 11 ms (FeO₄²⁻) (Lee *et al.*, 2003). Además, Kocar y Inskeep (2003), estudiaron la oxidación fotoquímica de As (III) en presencia de ferrioxalato en aguas naturales obteniendo un tiempo de vida media de 7,2 minutos (a pH = 5 empleando 18 M de Fe (III) y 17,4 M de As (III)). Ellos compararon este proceso con otras tecnologías empleando valores de tiempo de vida media de As (III) citados en bibliografía: O₂: 360 días (Eary y Shramke, 2002); Fe (III): 9,5 días (Cherry *et al.*, 1979); H₂O₂ a pH = 7,5: 1,6 días (Pettine *et al.*, 1999); O₃: 4 minutos (Kim y Nriagu, 2001); UV/TiO₂: 2,4 minutos (Bissen *et al.*, 2001); procesos biológicos: 18 minutos (Wilkie y Hering 1998) y 0,6 minutos (Langner *et al.*, 2001).

Puede observarse, a partir de todos estos datos colectados, que es muy difícil comparar procesos utilizando valores experimentales obtenidos a partir de diferentes estudios. Esto se debe a las distintas condiciones empleadas en los diferentes trabajos (pH, diferente composición de agua tratada, muestras subterráneas reales, muestras subterráneas simuladas, muestras preparadas con soluciones de As (III) en agua destilada, etc.). Sin embargo, esta comparación puede resultar interesante a los fines de estimar y evaluar la relativa factibilidad y eficiencia del proceso estudiado.

En nuestro estudio de la tecnología UV/H₂O₂, a partir del modelo, obtenemos un valor de tiempo de vida media para el As (III) de 3,5 segundos (pH = 6,6).

De acuerdo a los valores obtenidos de los tiempos de vida media para el As (III) resumidos en esta sección, se puede concluir que si bien el proceso UV/H₂O₂ no es tan rápido como otros procesos que utilizan agentes oxidantes (tales como O₃, HOCl y FeO₄²⁻), es rápido en comparación con otros procesos avanzados de oxidación

(oxidación fotoquímica en presencia de ferrioxalato, UV/TiO₂, etc.) y los procesos biológicos.

CAPÍTULO 4. REMOCIÓN
FISICOQUÍMICA DE ARSÉNICO
EN AGUA

CAPÍTULO 4. REMOCIÓN FISICOQUÍMICA DE ARSÉNICO EN AGUA

En este capítulo se estudia el proceso de remoción de arsénico en agua evaluando diferentes tipos de adsorbentes comerciales. Se detallan las condiciones operativas y el funcionamiento de los distintos dispositivos experimentales utilizados para la obtención de las isothermas de adsorción y las curvas de ruptura para cada uno de los adsorbentes ensayados. Además, se discuten los resultados obtenidos con el objeto de encontrar el material más eficiente para llevar a cabo el proceso y se aplican los modelos matemáticos más apropiados para representar las curvas de ruptura.

4.1 Selección del proceso de remoción

Una vez resuelta la etapa de oxidación, se enfocó el estudio a la elección de la tecnología de remoción más conveniente. Dentro de los procedimientos generales existentes para la remoción de arsénico en agua, como ya fue descrito en el Capítulo 1, podemos encontrar: oxidación/precipitación, coagulación/precipitación, adsorción, intercambio iónico, técnicas de membrana (ósmosis inversa, nanofiltración) y bioremediación, entre otros (MIT, 2001; Henke, 2009; Sharma y Sohn, 2009; Mohan y Pittman, 2007). Dentro de los procesos fisicoquímicos, los que resultan más atractivos para su estudio por ser de relativamente simple implementación y operación además de obtener altas eficiencias de remoción y ser económicos, son fundamentalmente los procesos de adsorción (Mohan y Pittman, 2007, Qu, 2010).

4.1.1 Adsorción

La adsorción es una operación de transferencia de masa en la cual las sustancias presentes en la fase líquida o gaseosa son adsorbidas o acumuladas en una fase sólida siendo eliminadas del fluido. La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente, y cualquier sustancia que sea adsorbida se denomina adsorbato. Los procesos de adsorción son utilizados en el tratamiento de aguas de bebida para la remoción de distintos compuestos como pueden ser químicos orgánicos sintéticos, compuestos orgánicos coloreados o subproductos provenientes de la desinfección. Además, pueden ser removidos exitosamente por este proceso, muchos constituyentes inorgánicos, incluyendo a aquellos que representen un riesgo para la salud como lo son el perclorato, arsénico y metales pesados (Montgomery, 2005).

Existen muchos adsorbentes disponibles comercialmente. La selección y eficiencia del material depende del rango de concentraciones iniciales de arsénico, de otros elementos que puedan estar presentes en el agua y su concentración respectiva, el ajuste

del pH, mantenimiento y operación del mismo, entre otros (Mohan y Pittman, 2007). Por lo tanto es necesario realizar ensayos tanto a escala laboratorio como piloto para determinar las mejores condiciones de remoción cuando se emplean estos materiales para tratar aguas con alto contenido de arsénico.

4.1.2 Mecanismos de adsorción. Adsorbentes ensayados

Durante el proceso de adsorción, las especies disueltas en el agua, son transportadas al adsorbente sólido poroso mediante difusión y luego son adsorbidas en toda la superficie del adsorbente. Las especies disueltas son concentradas en la superficie de la fase sólida mediante reacción química (adsorción química o quimisorción) o atracción física (adsorción física). En la adsorción física, el principio básico que describe las interacciones adsorbente/adsorbato es la fuerza electrostática (puente hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de van-der-Waals). Es un proceso reversible y uno de lo más comunes mediante el cual los contaminantes son removidos en los tratamientos de aguas. En la adsorción química, la atracción es más específica, se parece más a los enlaces químicos entre átomos (covalentes o iónicos), opera sobre distancias cortas y generalmente se adsorbe una sola capa siendo menos reversible que la adsorción física.

Existen muchas publicaciones que han estudiado la adsorción de arsénico en TiO₂ (dióxido de titanio) y en diferentes materiales en base a TiO₂ (utilizando nanopartículas de TiO₂ cristalinas o amorfas, mezclas de hidróxido-óxidos de titanio, dióxido de titanio hidratado o materiales comerciales) mostrando alta eficiencia en la remoción de arsénico en agua (Bang *et al.*, 2005; Pena *et al.*, 2005; Pirila *et al.*, 2007; Jegadeesan *et al.*, 2010; Ma y Tu, 2011). Existe un trabajo de revisión muy completo de Guan *et al.* (2012), el cual resume la aplicación de diferentes materiales de TiO₂ en la remoción de arsénico tanto inorgánico como orgánico.

Por otro lado, existen muchos trabajos que señalan que los óxidos en base a hierro y aluminio adsorben los compuestos arsenicales del agua de manera significativa (Jeong *et al.*, 2007, Bang *et al.*, 2010). En el trabajo de revisión de Mohan y Pittman, (2007) se muestran diversos adsorbentes exhibiendo tanto las ventajas como desventajas de cada uno de ellos. Por ejemplo, la alúmina activada (AA) muestra ser eficiente pero, solo a bajos valores de pH (por debajo del valor de pH presente en las aguas subterráneas) y puede regenerarse para extender la vida útil de este material. Se muestran también diferentes compuestos de hierro (óxidos, hidróxidos, incluyendo el óxido de hierro hidratado amorfo (FeOOH), goetita, entre otros), los cuales presentan alta eficiencia de remoción y bajo costo frente a otros materiales adsorbentes.

La mayoría de los adsorbentes adsorben preferentemente especies cargadas. El As (V) está presente como especie cargada en un rango muy amplio de pH a diferencia del As (III), el cual, a pH cercano al neutro (mayoritariamente encontrado en aguas subterráneas) se encuentra sin carga. Esto justifica un tratamiento oxidativo previo para garantizar la remoción completa del contaminante.

En este capítulo, se estudian tres materiales comerciales en base a dióxido de titanio, hierro y aluminio, estudiando sus capacidades de adsorción, eligiendo así el más eficiente para remover el As (V) del agua con la finalidad de acoplarlo al proceso oxidativo previamente estudiado.

Para estudiar la adsorción de cualquier metal o compuesto químico sobre un adsorbente pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: las experiencias en recipientes agitados (batch) y las experiencias con columnas rellenas. Por lo tanto, en una primera etapa se realizan ensayos batch para obtener las isothermas de adsorción de cada adsorbente y la cinética de adsorción. En una segunda etapa se realizan ensayos en mini-columnas operadas en continuo para obtener las curvas de ruptura de cada

material y así poder diseñar y optimizar columnas de lecho fijo (este diseño será detallado en el Capítulo 5).

Para todos los ensayos se prepararon soluciones stock utilizando dioxoarsenito de sodio (AsNaO_2 , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich p.a.) y arseniato dibásico de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99 – 102%, Sigma-Aldrich, reactivo ACS) conteniendo 1000 mg/L de As (III) y As (V) respectivamente. Estas soluciones fueron diluidas diariamente para utilizarlas en cada uno de los ensayos. Los materiales adsorbentes comerciales evaluados que se muestran en la Figura 4.1 fueron: dióxido de titanio granular (TiO_2), AdsorbisiaTM As500, Dow Chemical Company; hidróxido de hierro granular (HHG), Pro H₂O y alúmina activada (AA), AxSorbTM A, Axens. Las propiedades físicas de los mismos se muestran en la Tabla 4.1. Se utilizó agua ultrapura para todas las experiencias.

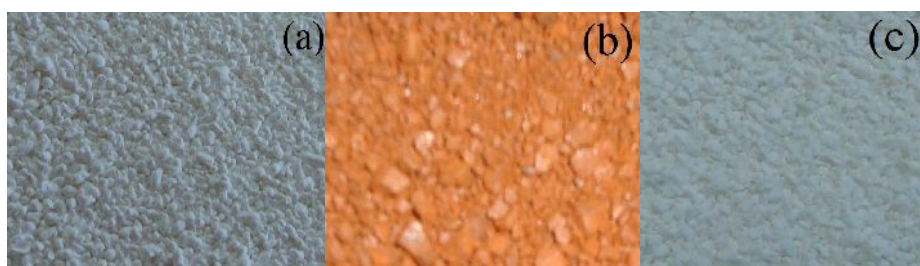


Figura 4.1. Adsorbentes comerciales ensayados

(a) TiO_2 , (b) HHG, (c) AA

Tabla 4.1. Propiedades físicas de los adsorbentes ensayados

Propiedades	Adsorbentes		
	Dióxido de Titanio granular	Hidróxido de Hierro granular	Alúmina Activada
Sustancia activa	TiO ₂	Fe(OH) ₃ - - FeOOH	Al ₂ O ₃ - Na ₂ O
Tamaño de partícula (mm)	0,250 - 1,190	0,32 - 2	0,45 - 1
Densidad bulk (g/mL)	0,480	1,1	0,863
Área específica superficial (m ² /g)	200	280	320

4.2 Dispositivos experimentales y procedimiento

Los estudios de adsorción en disolución mediante ensayos batch proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de adsorbatos específicos, así como la capacidad máxima de adsorción. Estas experiencias consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la disolución que contiene la sustancia que se va a remover, manteniéndolo en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos discontinuos, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbible y la fase sólida del lecho adsorbente. Estos estudios proporcionan la aplicación más práctica en los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales.

4.2.1 Ensayos batch

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando un Jar-Test (Velp Scientifica) con capacidad para 4 vasos de precipitado de 1 L manteniendo el pH = 7 y a una velocidad de mezclado de 200 rpm (Figura 4.2). Se prepararon soluciones de arsénico de concentraciones crecientes (100 - 5000 µg/L) adicionando 0,1 g de adsorbente en cada

vaso. Las suspensiones se mezclaron hasta que el sistema alcanzó el equilibrio (48-72 horas.).



Figura 4.2. Fotografía del equipo Jar test utilizado

4.2.2 Ensayos en mini-columnas

Las experiencias de llevaron a cabo en mini-columnas de vidrio (Figura 4.3 (a), (b), (c)), utilizando una bomba peristáltica Cole Palmer. Las mismas se construyeron utilizando pipetas de vidrio de 10 mL, rellenándolas con cada uno de los adsorbentes a ensayar en seco. Se utilizó lana de cuarzo para formar los tapones colocados en la parte inferior y superior del lecho, logrando así un buen empaquetamiento y uniformidad del mismo. Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 4.2.

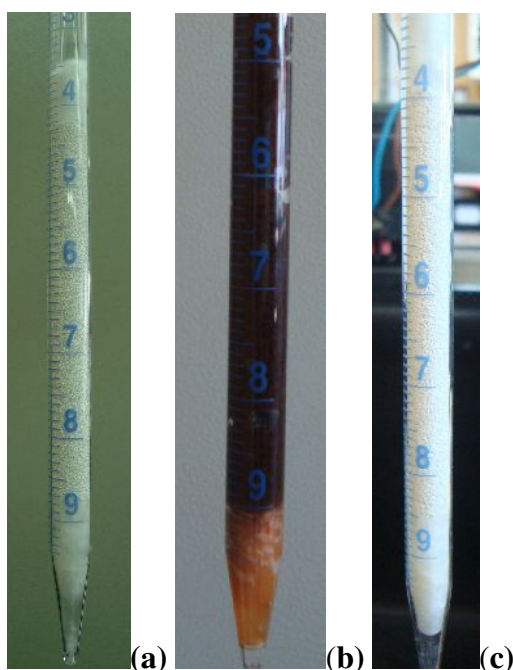


Figura 4.3. Fotografía de columnas de vidrio utilizadas. (a) TiO_2 , (b) HHG, (c) AA

Tabla 4.2. Condiciones experimentales de los ensayos en mini-columnas

Condiciones experimentales y unidades	Valor
Caudal de trabajo (cm ³ /s)	0,17
Tiempo residencia (min)	0,5
Velocidad (m/min)	0,17
Alto lecho de columna (cm)	8,5
Volumen columna (L)	0,005
Area Transversal columna (cm ²)	0,588
Diámetro columna (cm)	0,865
Concentración inicial de As (III) (μg/L)	200
Concentración inicial de As (V) (μg/L)	200
pH	8,4

Se tomaron muestras a la salida de la columna a intervalos regulares de tiempo hasta llegar al “punto de ruptura”, es decir, el punto en el cual la concentración de arsénico comienza a elevarse, alcanzando la saturación de todo el lecho.

La concentración de arsénico para todas las muestras tanto de los ensayos batch como en min-columnas (filtradas previamente con filtro de 0,45 μm) se determinaron mediante Espectrometría de Absorción Atómica (técnica detallada en el Capítulo 2 y Apéndice III).

4.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir los procesos de adsorción. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente (cantidad de masa adsorbida (g)/masa del sólido (g)) versus la concentración o presión en equilibrio de su precursor en el fluido, manteniendo constante las otras variables involucradas (pH, masa del adsorbente, tiempo de contacto, entre otras).

4.3.1 Clasificación general

En la Figura 4.4 se presentan algunas formas típicas de isotermas. La isoterma lineal pasa por el origen y la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración del soluto en el fluido. Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan favorables

debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración en el fluido. Un caso límite de la adsorción favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos. Una isoterma con curvatura hacia arriba, recibe el nombre de desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas.

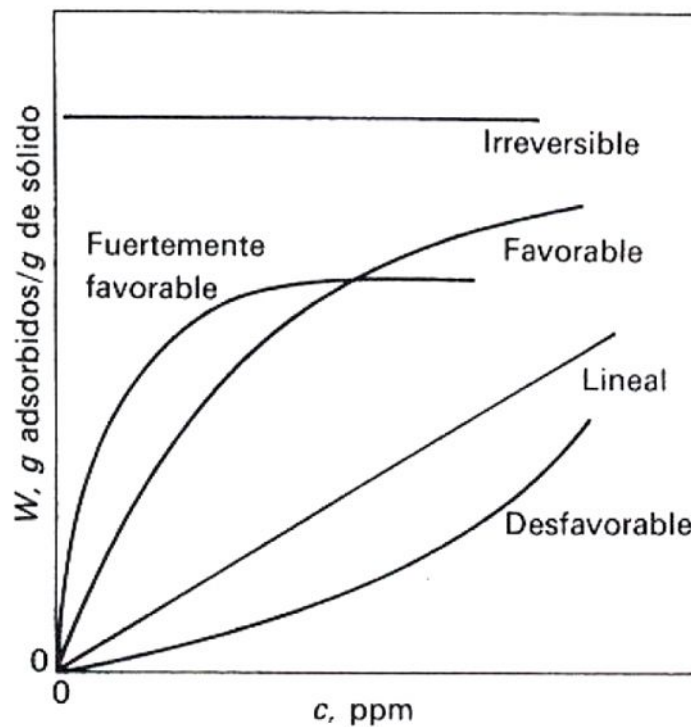


Figura 4.4. Clasificación general de las isotermas

Los dos modelos más utilizados para describir el proceso de adsorción son las isotermas de Langmuir y Freundlich. Las mismas permiten determinar si la adsorción es favorable o no (Mc Cabe *et al.*, 1991).

4.3.2 Modelos de Langmuir y Freundlich

El modelo de Langmuir está basado en las siguientes suposiciones: (i) existen sitios sobre la superficie del adsorbente, (ii) los sitios son capaces de adsorber una sola molécula (monocapa), (iii) los sitios tienen igual afinidad por las moléculas de

adsorbato, (iv) las moléculas de adsorbato en un sitio no afecta la adsorción de las moléculas en un sitio adyacente.

La adsorción de Langmuir puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = q_{max} \frac{bC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (4.1)$$

Linealizando:

$$1/q_{eq} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (4.2)$$

Donde q_{eq} es la relación entre la masa de soluto adsorbida respecto a la masa del adsorbente (cantidad adsorbida) en el equilibrio (g/g), C_{eq} es la concentración de equilibrio (g/L), b es el coeficiente de adsorción de Langmuir (L/g) y q_{max} es una constante que representa la cantidad adsorbida para formar una monocapa completa sobre la superficie (capacidad de adsorción de la monocapa) (g/g).

Mediante un gráfico del $1/q_{eq}$ vs. $1/C_{eq}$ o bien en su forma no linealizada, se pueden obtener los parámetros del modelo, q_{eq} y b .

Por otro lado, la isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que generalmente funciona muy bien para interfases sólido-líquido y ajusta bien en sistemas que involucran adsorción en multicapas (superficie heterogénea) e interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La adsorción de Freundlich puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = K C_{eq}^{1/n} \quad (4.3)$$

Linealizando:

$$\ln q_{eq} = \ln K + 1/n \ln C_{eq} \quad (4.4)$$

Donde q_{eq} es la relación entre el peso de soluto adsorbido respecto al peso del adsorbente (cantidad adsorbida) en el equilibrio, C_{eq} es la concentración de equilibrio

(g/L), K es el coeficiente de adsorción de Freundlich representando la capacidad de adsorción (g/g) y n es el exponente de Freundlich relacionado con la intensidad de adsorción (adimensional).

Mediante un gráfico del $\ln(q_{eq})$ vs. C_{eq} o bien en su forma no linealizada, se pueden obtener los parámetros del modelo, K y n .

4.4 Curvas de ruptura

El movimiento progresivo de la zona de adsorción dentro del lecho adsorbente puede representarse mediante las denominadas "curvas de ruptura". La curva de ruptura representa el comportamiento de una columna de lecho fijo y permite evaluar la cantidad de arsénico, en este caso, que el material es capaz de adsorber. Es expresando usualmente como el cociente entre la concentración de arsénico en el líquido a la salida y entrada de la columna o directamente la concentración de arsénico a la salida en función del tiempo o del volumen de efluente para un largo de lecho fijo.

En la figura 4.5 se esquematiza lo que ocurre dentro de una columna de lecho fijo cuando se quiere remover un soluto (C_0) del líquido mediante un adsorbente.

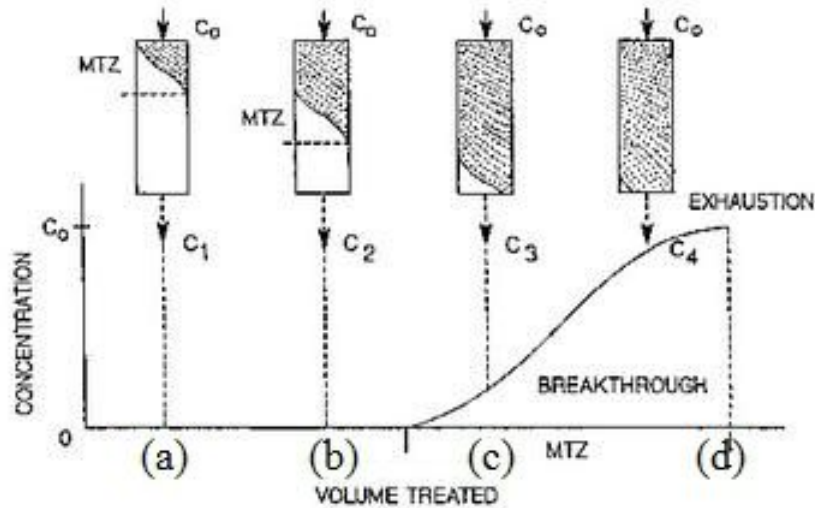


Figura 4.5. Esquema de curva de ruptura mostrando la zona de transferencia de masa (MTZ) (Taty-Costodes *et al.*, 2004)

El líquido circula continuamente en forma descendente a través del lecho inicialmente libre de soluto. La capa superior del adsorbente, adsorbe rápida y eficazmente soluto, y el escaso soluto que queda en solución es adsorbido totalmente por las capas inferiores del sólido. El efluente del fondo del lecho se encuentra prácticamente libre de soluto (concentración C_1). En el esquema, la densidad de líneas horizontales indica la concentración de soluto adsorbido. A medida que el líquido sigue circulando por el lecho, la zona de adsorción desciende (como una onda) a una velocidad mucho menor que la velocidad lineal del fluido. En esta etapa observamos que la parte superior del lecho se encuentra saturada con soluto, pero todavía la concentración del efluente (C_2) es muy baja. En el punto (c), la zona de adsorción ha alcanzado el fondo del lecho y, de repente, la concentración del soluto (C_3) comienza a elevarse. Se dice que se ha alcanzado el punto de ruptura (“breakthrough”). Luego de este punto, la concentración de soluto crece rápidamente a medida que la zona de adsorción atraviesa el fondo del lecho. En el punto (d), la concentración de soluto (C_4) alcanza un valor muy próximo al valor de entrada (C_0). La curva de concentración entre

C_3 y C_4 se denomina curva de ruptura (“breakthrough curve”). Es una curva con forma de “S”. El punto donde la concentración de soluto alcanza un 95% de C_0 se lo llama punto de agotamiento de la columna (“point of exhaustion”). Si se continúa circulando líquido por el lecho, tiene lugar muy poca adsorción adicional, ya que el lecho está prácticamente en equilibrio con la solución de alimentación. (Montgomery, 2005).

En este estudio, el criterio de “punto de ruptura” se adopta a partir de que la relación C/C_0 sea mayor a 0,05, es decir cuando el nivel de arsénico sea mayor al establecido por la OMS (10 g/L).

Las curvas de ruptura se utilizan para diseñar y optimizar columnas de lecho fijo. A partir de la determinación del “punto de ruptura” para los diferentes adsorbentes ensayados, se pueden calcular condiciones de saturación para columnas de mayor tamaño y así poder evaluar tiempos máximos de operación y cantidad de volumen que puede ser procesado (este aspecto se estudiará con más detalle en el Capítulo 5).

4.4.1 Modelos matemáticos de curvas de ruptura

Para evaluar la adsorción dinámica del As (III) y As (V) en el sistema, se han propuesto y desarrollado numerosos modelos siendo los modelos de Thomas, Bohart-Adams (B-A) y Clark los más utilizados. Existen numerosos trabajos en los cuales se estudia la aplicación de estos modelos para simular las curvas de ruptura obtenidas a través de experiencias de adsorción en lecho fijo (Muzic *et al.*, 2011; Chu, 2010; Giménez *et al.*, 2010; Sperlich *et al.*, 2008; Borba *et al.*, 2008; Aksu y Gonen, 2004).

A continuación, se realizará una breve reseña de cada uno de ellos:

- *Modelo de Thomas*

El modelo de Thomas es uno de los métodos más generales y más ampliamente usados para predecir la performance de una columna de adsorción. Este modelo asume

una cinética de adsorción-desorción de Langmuir y la no existencia de dispersión axial.

Es aplicable tanto para isotermas favorables o no favorables.

El modelo tiene la siguiente forma no linealizada:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{Th}q_0X}{Q} - k_{Th}C_0t\right)}} \quad (4.5)$$

Linealizando:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0X}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (4.6)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de arsénico (mg/L), K_{Th} es la constante cinética de Thomas (L/mg min), q_0 es la máxima concentración del soluto en la fase sólida (mg/g), Q es el caudal (L/min), X es la cantidad de adsorbente en la columna (g) o la concentración de adsorbente en el sistema (g/L).

Mediante un gráfico del $\ln(C/C_0 - 1)$ vs t o bien en su forma no linealizada C/C_0 vs. t , se pueden obtener los parámetros del modelo, K_{Th} y q_0 .

Graficando C/C_0 vs. t (experimental) y C/C_0 vs t (modelo) puede determinarse el ajuste del modelo a los datos experimentales.

- *Modelo de Bohart-Adams (B-A)*

Las ecuaciones fundamentales que describen la relación entre C/C_0 y t en un sistema continuo fueron establecidas por Bohart-Adams en 1920 para carbón activado. El modelo, asume que la velocidad de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del carbón activado como a la concentración de las especies que se adsorben. Este modelo es usado para la descripción inicial de las curvas de ruptura. Se asume que la concentración a tiempo t , es baja ($C < 0,15C_0$) y que para t tendiendo a infinito, q (concentración del contaminante en fase sólida) tiende a N_0 (concentración de

saturación) (Aksu y Gonen, 2004). El modelo asume isoterma rectangular e ignora los efectos dispersivos (dispersión axial y resistencia finita a la transferencia de masa).

La solución de los balances de masa tiene la siguiente forma no linealizada:

$$\frac{C}{C_0} = e^{\left(k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{U_0}\right)} \quad (4.7)$$

Linealizando:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{U_0} \quad (4.8)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de arsénico (mg/L), K_{AB} es la constante cinética de Bohart-Adams (L/mg min), N_0 es la concentración de saturación (mg/L), U_0 es la velocidad superficial (cm/min), Z es la altura de la columna (cm).

Mediante un gráfico del $\ln (C/C_0)$ vs. t o bien en su forma no linealizada C/C_0 vs. t , se pueden obtener los parámetros del modelo, K_{AB} y N_0 .

A continuación puede graficarse C/C_0 vs t (experimental) y C/C_0 vs. t (modelo) para determinar el ajuste del modelo a los datos experimentales.

- *Modelo de Clark*

Este modelo define una nueva simulación en las curvas de ruptura. Combina la ecuación de Freundlich y el concepto de transferencia de masa (Aksu y Gonen, 2004).

La solución de este modelo tiene la siguiente forma no linealizada:

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (4.9)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de arsénico (mg/L), n es el parámetro de la isoterma de Freundlich, A y r son los parámetros del modelo (1/s).

Para un proceso particular de adsorción en columna de lecho fijo, los valores de A y r pueden determinarse mediante la ecuación (4.9) utilizando un análisis de regresión no

lineal. A continuación puede graficarse C/C_0 vs. t (experimental) y C/C_0 vs. t (modelo) para determinar el ajuste del modelo a los datos experimentales.

4.5 Resultados

4.5.1 Isotermas de adsorción

Mediante la realización de los ensayos batch previamente descritos, se obtuvieron las isotermas de adsorción para cada uno de los materiales ensayados.

Los parámetros de las isotermas de adsorción calculados mediante un ajuste no lineal de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich como así también los valores de los coeficientes de correlación para cada ajuste realizado se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros de adsorción para As (III) y As (V) de los distintos adsorbentes ensayados

Adsorbente	TiO ₂		HHG		AA		
Isoterma	As (V)	As (III)	As (V)	As (III)	As (V)	As (III)	
Freund.	K (g/g)	0,346	0,021	0,065	0,085	0,051	0,033
	n	1,683	5,999	4,965	3,222	2,890	2,639
	R ²	0,999	0,987	0,964	0,975	0,931	0,983
Langm.	q _{max} (g/g)	0,015	0,0074	0,018	0,013	0,008	0,005
	b (L/g)	805,36	26843	58565	15967	2315	1423
	R ²	0,993	0,704	0,992	0,997	0,993	0,997

Basándonos en el coeficiente de correlación y el mecanismo propuesto por cada uno de los modelos analizados, se puede seleccionar el modelo que mejor describe el proceso de adsorción de los iones arseniato y arsenito para cada uno de los materiales ensayados. Los datos de adsorción obtenidos tanto para el As (III) como para el As (V) utilizando dióxido de titanio se representan mejor con la isoterma de Freundlich, mientras que los datos de adsorción obtenidos para el As (III) y As (V) utilizando hidróxido de hierro y alúmina, se representan mejor con la isoterma de Langmuir. En la

Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 puede observarse la representatividad de las diferentes isothermas con los parámetros obtenidos para cada unos de los adsorbentes ensayados.

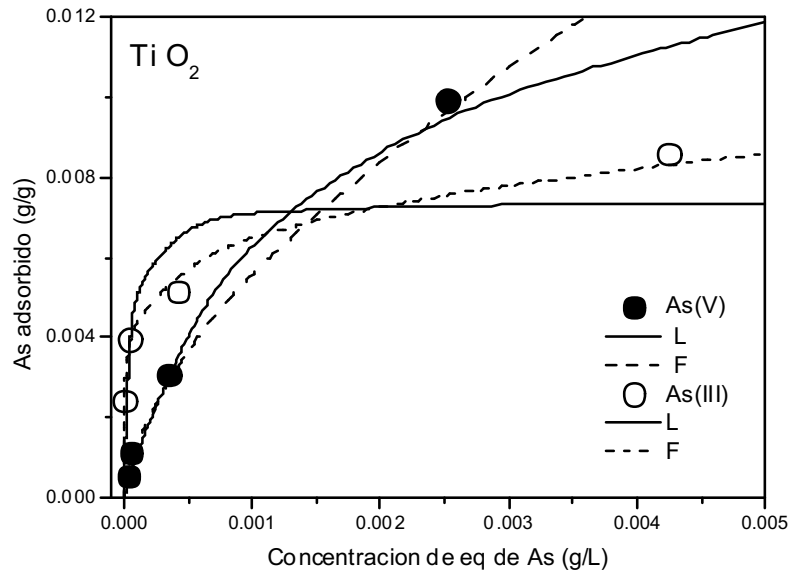


Figura 4.6. Datos experimentales de adsorción de As (III) () y As (V) () para TiO_2 .

Modelos: Langmuir (líneas llenas), Freundlich (líneas punteadas)

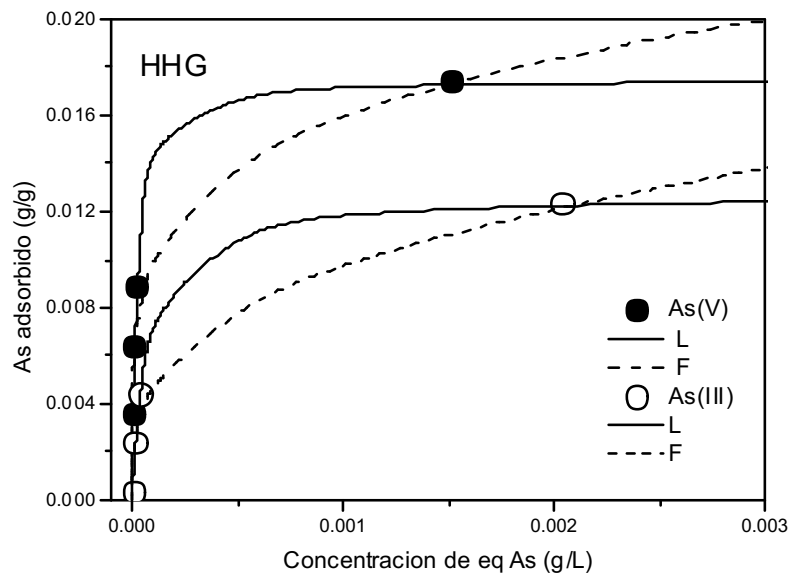


Figura 4.7. Datos experimentales de adsorción de As (III) () y As (V) () para HHG.

Modelos: Langmuir (líneas llenas), Freundlich (líneas punteadas)

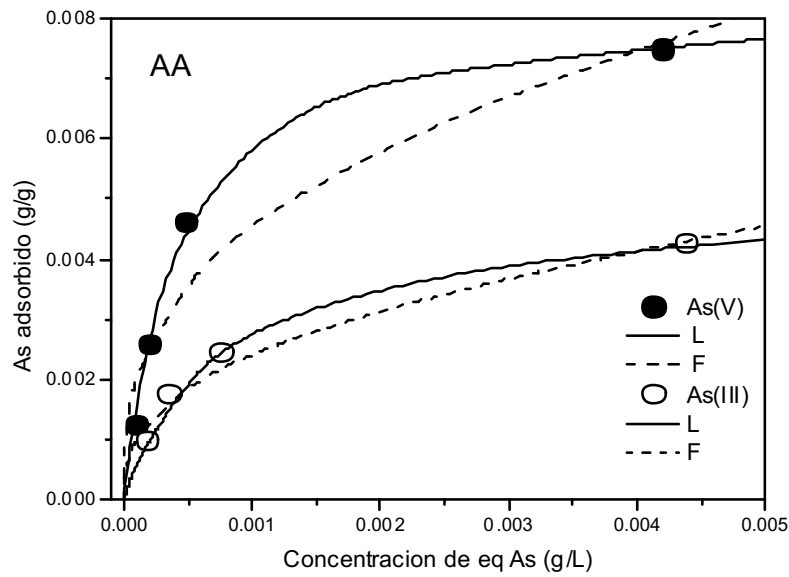


Figura 4.8. Datos experimentales de adsorción de As (III) () y As (V) () para AA.

Modelos: Langmuir (líneas llenas), Freundlich (líneas punteadas)

4.5.2 Curvas de ruptura

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran las curvas de ruptura de As (III) y As (V) para cada uno de los adsorbentes ensayados. Por lo general las curvas de ruptura se grafican en función de los volúmenes de lecho que puede definirse como:

Volumen de lecho = Volumen tratado/V columna = (Caudal utilizado × tiempo de tratamiento) / Volumen columna.

Como se dijo anteriormente, consideramos el punto de ruptura a partir de que la relación C/C_0 sea mayor a 0,05, es decir cuando el nivel de arsénico sea mayor al establecido por la OMS (10 g/L).

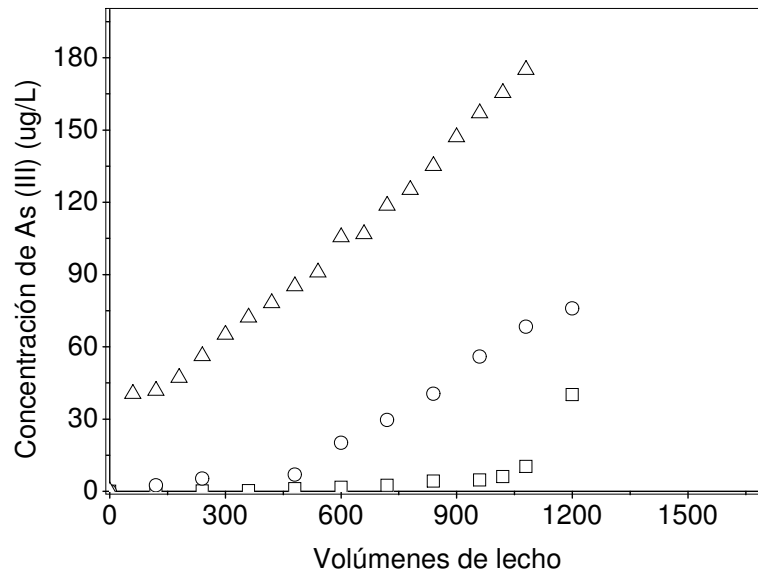


Figura 4.9. Curvas de ruptura de As (III) para TiO₂ (), HGG () y AA ()

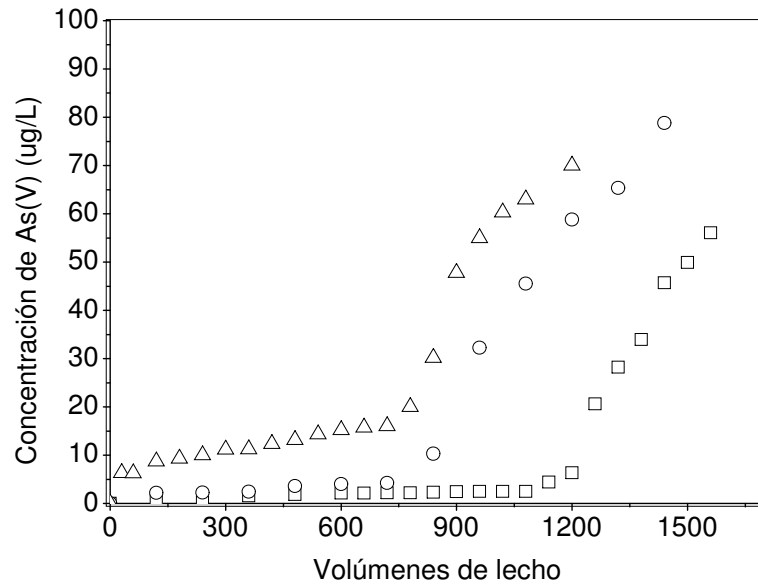


Figura 4.10. Curvas de ruptura de As (V) para TiO₂ (), HGG () y AA ()

Puede observarse que el punto de ruptura para el As (V) en todos los adsorbentes ensayados, se encuentra a mayores volúmenes de lecho que para As (III), es decir, el As (V) se adsorbe mas fácilmente en este tipo de materiales que el arsénico en su estado de

oxidación (III). Estos resultados justifican, en el caso de querer purificar agua con As (III), una etapa de oxidación previa como ya fue estudiado por este grupo de trabajo (Lescano *et al.*, 2010). La AA utilizada se muestra como un adsorbente de muy baja eficiencia para ambas especies, pero principalmente para As (III).

De acuerdo a estos resultados, podemos observar que puede removerse el As (V) presente en el agua obteniendo concentraciones por debajo del límite recomendado por la OMS de 10 $\mu\text{g/L}$ tratando hasta 6000 mL de agua contaminada (1200 volúmenes de lecho) con el material TiO_2 y hasta 4200 mL de agua contaminada (840 volúmenes de lecho) con el material HHG bajo las condiciones operativas citadas en la Tabla 4.2. Ambos adsorbentes se muestran entonces como los más eficientes para llevar a cabo el proceso de remoción.

4.5.2.1 Modelización

En esta sección, se muestra el ajuste obtenido con los modelos previamente descritos utilizando los datos experimentales mostrados en el inciso anterior (4.5.2).

Se simularán los resultados obtenidos de acuerdo al modelo de Bohart-Adams (para AA y HHG) ya que es uno de los más simples para representar las curvas de ruptura proveniente de una simplificación del modelo de Thomas. El trabajo publicado por Chu, (2010), demuestra que cuando la isoterma es altamente favorable (lo cual se evidencia en las isotermas previamente expuestas), el modelo de Thomas se reduce al de Bohart-Adams y ambos dan prácticamente las mismas predicciones. Por lo que el modelo de Bohart-Adams, puede considerarse como una forma límite del modelo de Thomas. Por otro lado, el modelo utilizado para simular las curvas de ruptura para el TiO_2 será el de Clark ya que es el más utilizado y apropiado cuando se asume una isoterma del tipo Freundlich.

En la Tabla 4.4 se observan los parámetros estimados del modelo de Clark de As (III) y As (V) para el adsorbente en base a TiO₂.

En la Tabla 4.5 se observan los parámetros estimados del modelo de Bohart-Adams de As (III) y As (V) para los adsorbentes HHG y AA utilizando tanto la solución del modelo linealizado como el no linealizado.

Tabla 4.4. Parámetros predichos a partir del modelo de Clark de As (III) y As (V) para el adsorbente TiO₂

Adsorbente		TiO ₂	
Modelo		As (V)	As (III)
Clark	ln (A)	6,52	68,93
	r (1/s)	1,4×10 ⁻⁴	1,7 ×10 ⁻³
	R ²	0,975	0,981

Tabla 4.5. Parámetros predichos a partir del modelo de B-A de As (III) y As (V) para los adsorbentes HHG y AA

Adsorbente		HHG		AA	
Modelo		As (V)	As (III)	As (V)	As (III)
B-A Lineal	K _{B-A} (L/mg min)	0,03	0,03	0,021	0,03
	N ₀ (mg/L)	363,4	297	355,77	110,46
	R ²	0,927	0,963	0,9212	0,982
B-A No lineal	K _{B-A} (L/mg min)	0,024	0,021	0,027	0,015
	N ₀ (mg/L)	368,6	328,3	309,28	211,68
	R ²	0,935	0,984	0,950	0,986

Basándonos en el coeficiente de correlación obtenido para cada uno de los ajustes, se puede observar que el modelo de B-A no lineal ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos cuando se utiliza AA como adsorbente, tanto para la especie +3 como +5. Por otro lado, también se puede concluir que el modelo de B-A no lineal

también ajusta mejor a los datos cuando se utiliza HGG como adsorbente tanto para As (III) como para As (V).

En la Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 se grafican los mejores ajustes obtenidos a partir de los modelos previamente estudiados junto a los datos experimentales para cada uno de los adsorbentes ensayados.

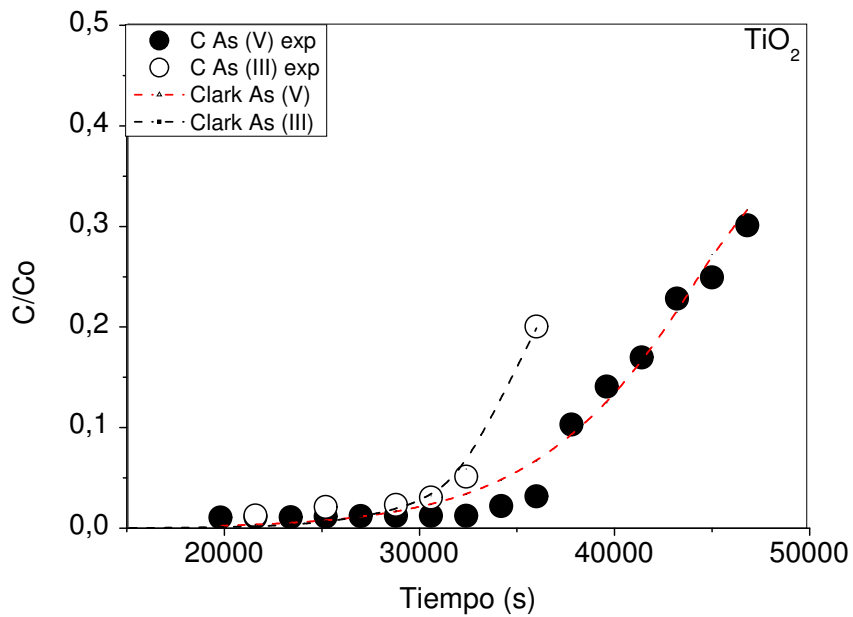


Figura 4.11. Datos experimentales de curvas de ruptura de As (V) (●) y As (III) (○) para TiO₂ Modelos: Clark para As (V) (---), Clark para As (III) (----)

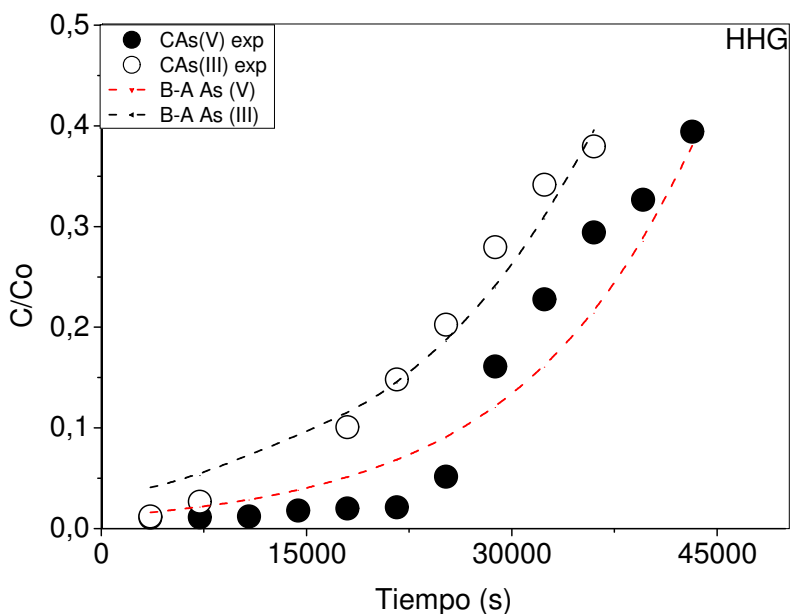


Figura 4.12. Datos experimentales de curvas de ruptura de As (V) (\bullet) y As (III) (\circ) para HHG Modelos: Bohart-Adams As (V) (- - -), Bohart-Adams para As (III) (- - -)

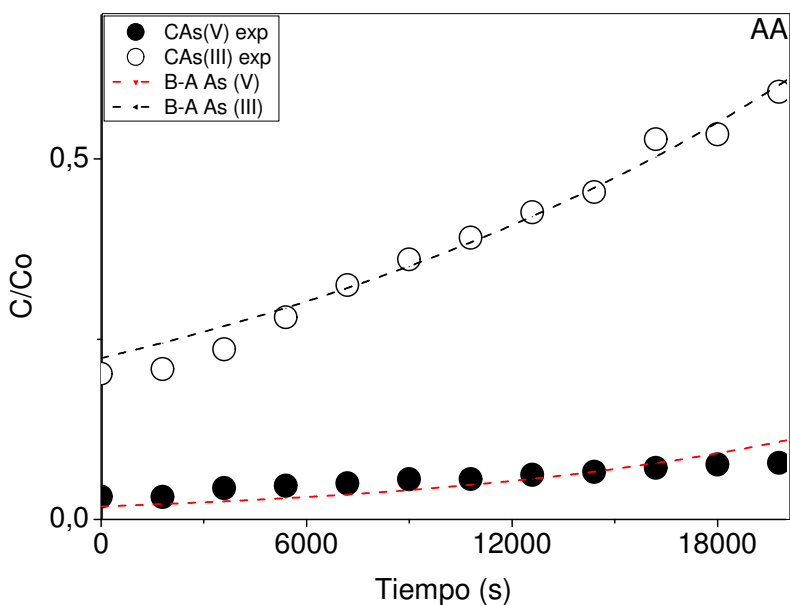


Figura 4.13. Datos experimentales de curvas de ruptura de As (V) (\bullet) y As (III) (\circ) para AA Modelos: Bohart-Adams As (V) (- - -), Bohart-Adams para As (III) (- - -)

Puede observarse a partir de las figuras anteriores, que las simulaciones de las curvas de ruptura obtenidas mediante los modelos de Clark para TiO_2 y de Bohart-

Adams para HGG y AA resultan satisfactorias y predicen muy bien los resultados experimentales obtenidos. Estos resultados son muy importantes a los fines prácticos, ya que la parte inicial de las curvas de ruptura determinan la capacidad útil dinámica de las columnas de lecho fijo (Hashin y Chu, 2007) y permiten el cambio de escala y/o simulación del proceso.

CAPÍTULO 5. PROCESO ACOPLADO
DE OXIDACIÓN - ADSORCIÓN

CAPÍTULO 5. PROCESO ACOPLADO DE OXIDACIÓN - ADSORCIÓN

En este capítulo se estudia el proceso combinado de oxidación - adsorción para la remoción de arsénico en agua. Se diseña y modela una columna de adsorción en base al proceso oxidativo estudiado en el Capítulo 2 y las experiencias llevadas a cabo en mini-columnas rellenas con los adsorbentes seleccionados (Capítulo 4). Se diseña y modela también un reactor fotoquímico de mayor escala y diferente geometría al utilizado en el Capítulo 2, acoplándolo a la columna de adsorción. Se realizan experiencias en este dispositivo variando la relación de concentraciones As (III) / As (V). Se detallan los resultados obtenidos comparando los adsorbentes ensayados (TiO_2 e HHG) estudiando el efecto de la concentración inicial de las relaciones As (III) / As (V). Por último, se comparan los resultados experimentales de oxidación con aquellos provenientes del modelo para el reactor de mayor escala, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en el Capítulo 3.

5.1 Dispositivo experimental

5.1.1 Reactor

Se utilizó un reactor anular vertical formado por un cilindro interno de cuarzo y un cilindro externo de vidrio. El mismo está cerrado en ambos extremos con dos cabezales de Teflón® por donde ingresa y egresa el fluido desde la parte inferior hacia la parte superior. Los accesorios son también de Teflon® y acero inoxidable. El reactor está irradiado por una lámpara germicida tubular marca Philips de 15 W (Potencia UV-C = 4,6 W). La longitud de onda de emisión de la lámpara es de 254 nm (Figura 5.1). Las características del reactor se detallan en la Tabla 5.1.



Figura 5.1. Fotografía del reactor anular

Tabla 5.1. Características del reactor

Características	Valor
Volumen (L)	0,87
Alto (cm)	41
Area Transversal (cm ²)	21,13
Radio interno cilindro externo(cm)	3,5
Radio externo cilindro externo (cm)	3,75
Radio externo cilindro interno (cm)	2,35
Radio interno cilindro interno (cm)	2,15

5.1.2 Sistema acoplado

Al reactor en donde se lleva a cabo la oxidación mediante el proceso anteriormente estudiado UV/H₂O₂, se acoplan dos columnas de adsorción (cuyo diseño y modelado se describirá en la sección 5.3.2) rellenas con los materiales seleccionados en el Capítulo 4 (TiO₂ y HGG), en donde va a producirse la adsorción del As (V) (Figura 5.2).

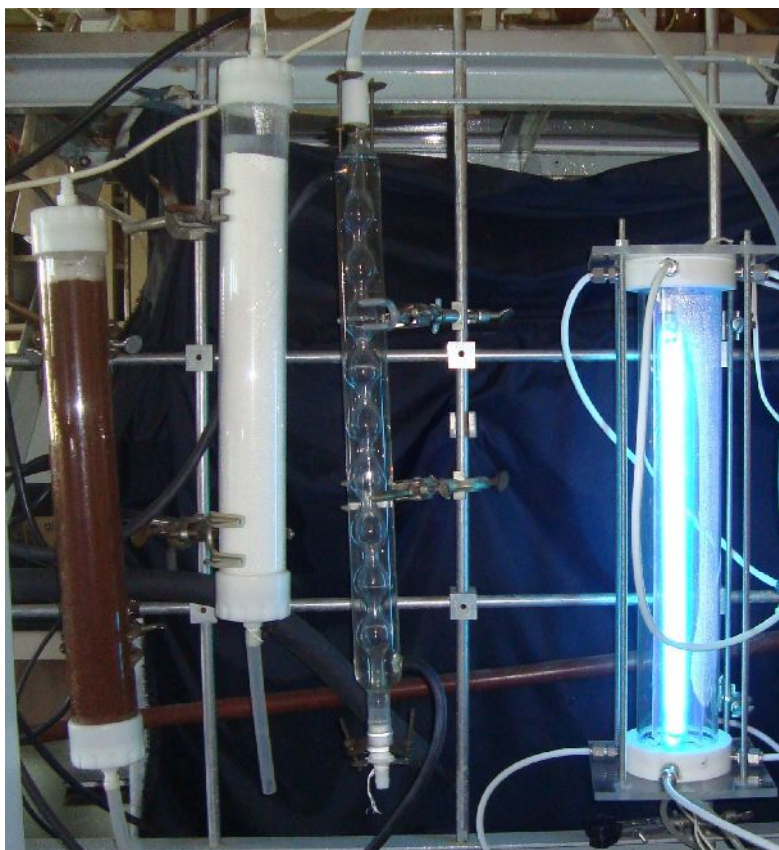


Figura 5.2. Fotografía del sistema acoplado reactor-columnas

El agua contaminada con arsénico a tratar proviene de un tanque de almacenamiento de 10 L de volumen, la cual va a ser impulsada hacia la entrada del reactor en su parte inferior mediante una bomba centrífuga multietapa (8) (Marca Tonkaflo, Modelo: SS508X, cuerpo de acero inoxidable, impeler de bronce teflonado) a un alto caudal ($Q = 133 \text{ cm}^3/\text{s}$) para asegurar el mezclado dentro del mismo. A la salida del reactor, la mayor parte del agua será recirculada al mismo y otra ingresará a una de las columnas de adsorción rellena con el material adsorbente seleccionado ($Q = 6 \text{ cm}^3/\text{s}$). Todo el sistema opera en forma continua. Un esquema del dispositivo utilizado y una fotografía del mismo se muestran en las Figuras 5.3 y 5.4.

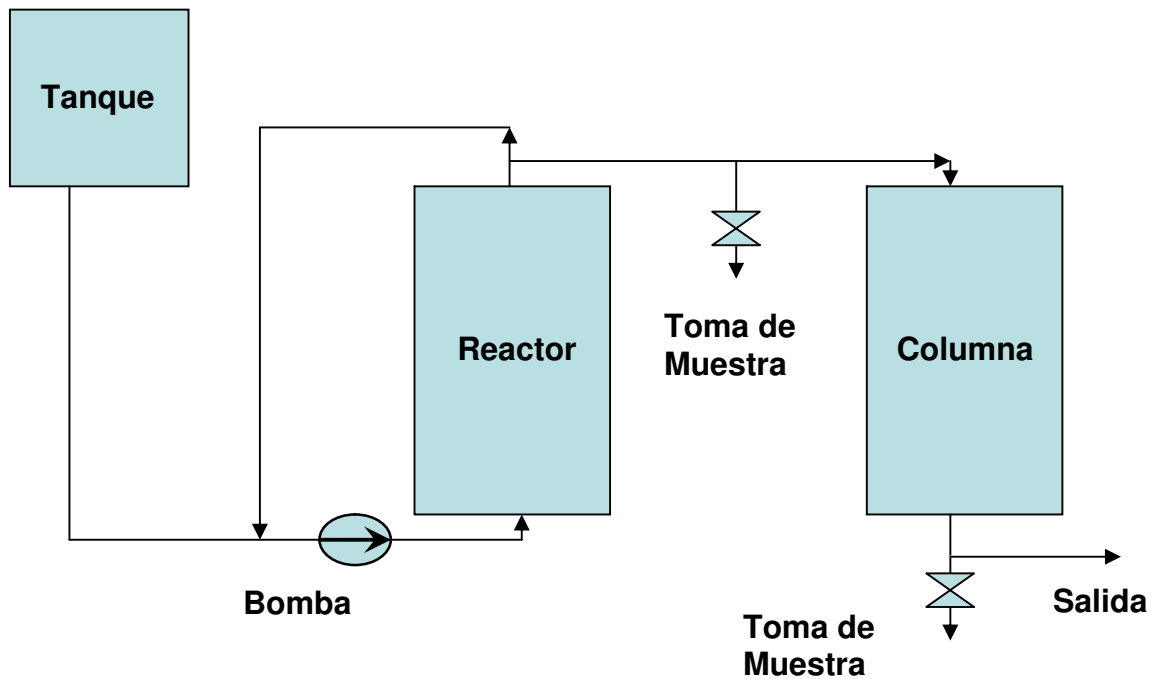


Figura 5.3. Esquema del dispositivo experimental

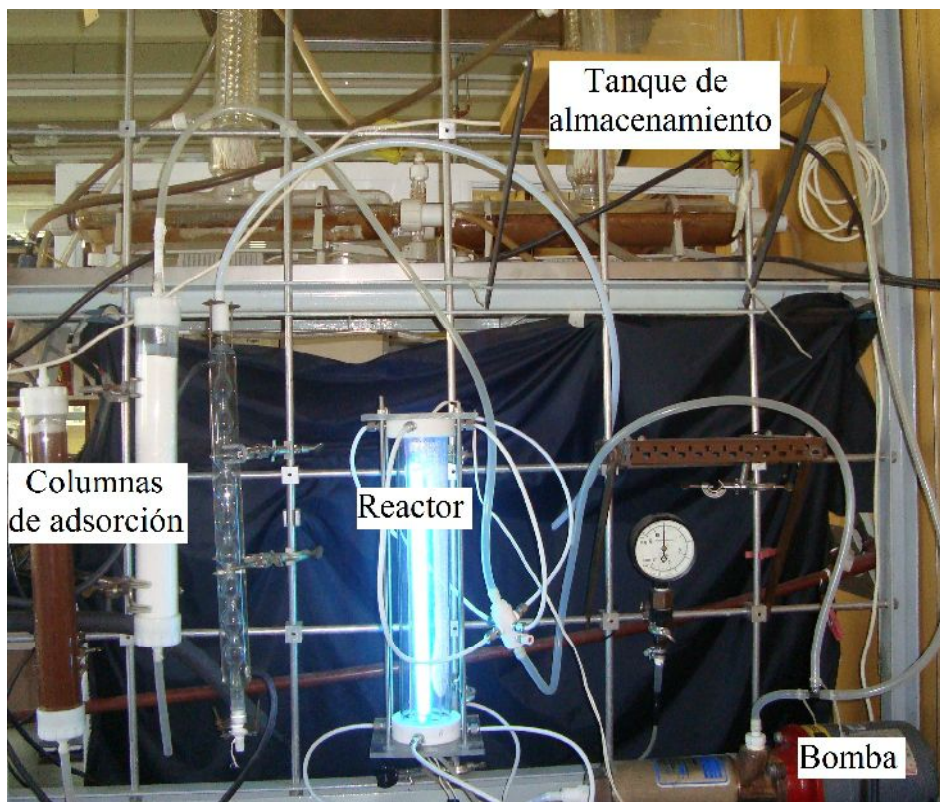


Figura 5.4. Fotografía del dispositivo experimental

5.2 Procedimiento experimental

Se prepararon soluciones stock de As (III) de 1000 mg/L y de As (V) de 1000 mg/L disolviendo dioxoarsenito de sodio (AsNaO_2 , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich p.a.) y arseniato dibásico de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99 – 102%, Sigma-Aldrich, reactivo ACS) respectivamente en agua ultrapura. Por otro lado, se preparó un solución stock de H_2O_2 de 500 mg/L a partir de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % p/v (30 % p/v, Ciccarelli p.a.). Se prepararon diariamente las soluciones diluidas de As (III), As (V) y H_2O_2 de acuerdo a las concentraciones requeridas para cada corrida experimental a partir de las soluciones stock. El agua ultrapura utilizada (0,055 S/cm) para realizar todas las diluciones se obtuvo a partir de un sistema de purificación OSMOION™.

Las experiencias se llevaron a cabo fijando la concentración de arsénico total en 200 µg/L pero variando la relación de especies As (III) / As (V) presentes: 25/175, 50/150, 75/125, 100/100. La concentración de H₂O₂ utilizada fue de 3 mg/L.

Se realizaron todas las experiencias conectando primero la columna rellena con TiO₂ y luego se repitieron las mismas conectando la columna rellena con HGG. Las condiciones experimentales se detallan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales

Variable y unidades	Valor
Concentración inicial de As total (µg/L)	200
Relaciones As (III) / As (V)	25/175, 50/150, 75/125, 100/100
Concentración inicial de peróxido de hidrógeno (mg/L)	3
Velocidad espectral de fluencia de fotones en la pared interna del reactor ($E_{p,o,w}^{\lambda}$) (Einstein/cm ² s) × 10 ⁸ :	2,17
pH inicial	5,9
Caudal de recirculación (cm ³ /s)	133
Caudal a la salida de la columna (cm ³ /s)	6

5.2.1 Operación del dispositivo

Cada corrida se llevó a cabo de la siguiente manera: se enciende la lámpara durante 30 minutos mientras se preparan las soluciones para realizar las corridas. Luego de este tiempo, se apaga la lámpara e inmediatamente, se coloca la solución de trabajo en el tanque de almacenamiento conteniendo las concentraciones de As (III), As (V) y H₂O₂ deseadas. Se encienden la lámpara y la bomba para comenzar a recircular el fluido iniciando así la reacción, indicando a este tiempo como t = 0. La concentración inicial de As (III) y As (V) presente en la mezcla se midió a t = 0, realizando luego la toma de muestra (25 mL) a intervalos regulares de tiempo (a la salida del reactor (proceso UV/H₂O₂) para evaluar la eficiencia de oxidación y también a la salida de la columna para evaluar la eficiencia de remoción).

Inmediatamente después de cada corrida se lavó cuidadosamente todo el sistema.

5.2.2 Tratamiento de las muestras

A partir del volumen extraído en los diferentes intervalos de tiempo de cada una de las corridas experimentales, se destinan:

- En la toma de muestra que se encuentra luego del reactor: 1-15 mL para la determinación de la concentración de H_2O_2 mediante método colorimétrico, (ii) 5 mL para la especiación As (III) / As (V) y posterior determinación de As (III) mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Previo a esta determinación y posterior al procedimiento de especiación, a cada muestra se le adicionaron unos microlitros de una solución de catalasa (10 mg/L) (catalasa de hígado bovino, 2195 U/mg Fluka: 1 unidad descompone 1 $\mu\text{mol } H_2O_2/\text{min.}$ a pH 7.0 a 25°C) para descomponer el peróxido de hidrógeno remanente y detener así la reacción con el H_2O_2 . Por lo tanto, la concentración de As (V) fue calculada por diferencia entre el As (III) y el As (III) inicial (medición a $t = 0$).

- En la toma de muestra que se encuentra luego de la columna: 1-15 mL para la determinación de la concentración de H_2O_2 mediante método colorimétrico, (ii) 5 mL para la determinación de As (V) mediante Espectrometría de Absorción Atómica.

Las técnicas analíticas utilizadas fueron detalladas en el Capítulo 2 y Apéndices III y IV.

5.3 Modelado del dispositivo combinado

5.3.1 Reactor

5.3.1.1 Balance de masa

Un esquema del dispositivo más detallado con los caudales y concentraciones que intervienen en el sistema, puede observarse en la Figura 5.5.

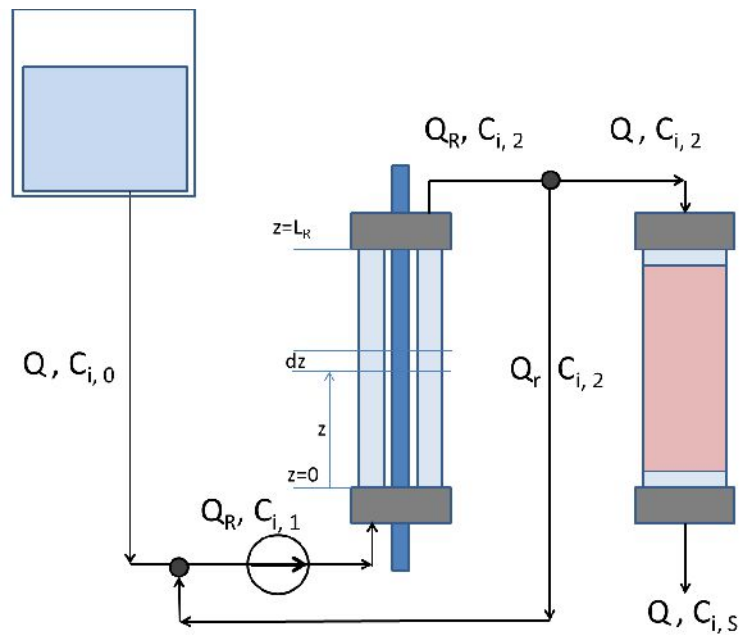


Figura 5.5. Esquema detallado del dispositivo diseñado

Siendo la geometría cilíndrica, el reactor anular y operando en estado estacionario, se desprecian los términos difusivos; por lo tanto, la ecuación del balance de materia para la especie i resulta:

$$\langle v_z \rangle_{At} \frac{dC_i^R(z)}{dz} = \langle R_i \rangle_{At} \quad (5.1)$$

Donde $i = \text{As (III), H}_2\text{O}_2$; At es el área transversal del ánulo, y v_z la velocidad del fluido en la dirección z promediada en el área transversal del reactor.

Assumiendo que las reacciones oscuras son despreciables, se utilizan las expresiones cinéticas desarrolladas en el Capítulo 3 del modelo simplificado:

$$R_{\text{As(III)}}^* = \frac{-2\Phi_p e_{p,\lambda}^a}{(rK_{27} + 1)} \quad (5.2)$$

$$R_P^* = -\frac{2\Phi_p e_{p,\lambda}^a}{(rK_{27} + 1)} rK_{27} \quad (5.3)$$

Por lo tanto los balances de materia para cada especie son los siguientes:

$$\langle v_z \rangle_{At} \frac{dC_{As(III)}^R(z)}{dz} = \frac{-2\Phi_p \langle e_{P,\lambda}^a \rangle_{At}}{(r K_{27} + 1)} \quad (5.4)$$

$$\langle v_z \rangle_{At} \frac{dC_P^R(z)}{dz} = \frac{-2\Phi_p \langle e_{P,\lambda}^a \rangle_{At}}{(r K_{27} + 1)} r K_{27} \quad (5.5)$$

Las condiciones de contorno de las Ecs. (5.4) y (5.5) son:

$$\begin{aligned} C_{As(III)}^R(z=0) &= C_{As(III),1} \\ C_P^R(z=0) &= C_{P,1} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Por otro lado, una vez calculado el perfil de concentraciones dentro del reactor, las concentraciones a la salida del reactor pueden ser evaluadas a partir de:

$$\begin{aligned} C_{As(III)}^R(z=L_R) &= C_{As(III),2} \\ C_P^R(z=L_R) &= C_{P,2} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Como el reactor tiene un reciclo, el balance de materia para el fluido circulante es:

$$Q_R = Q + Q_r \quad (5.8)$$

Para simplificar la notación puede definirse una relación de reciclo:

$$r_r = \frac{Q_r}{Q_R} \quad (5.9)$$

El balance de materia por especies en el sistema con reciclo, permite calcular la concentración de entrada al reactor a partir de la concentración en el tanque y la concentración de salida:

$$\begin{aligned} Q_R C_{As(III),1} &= Q C_{As(III),0} + Q_r C_{As(III),2} \\ Q_R C_{P,1} &= Q C_{P,0} + Q_r C_{P,2} \end{aligned} \quad (5.10)$$

O lo que es lo mismo:

$$\begin{aligned} C_{As(III),1} &= (1-r_r)C_{As(III),0} + r_r C_{As(III),2} \\ C_{P,1} &= (1-r_r)C_{P,0} + r_r C_{P,2} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para obtener las concentraciones a la salida del reactor, se deben resolver en forma iterativa el sistema reactor-reciclo: (i) inicialmente se asume como concentración de entrada al reactor, la concentración del tanque, (ii) se resuelven simultáneamente las ecuaciones (5.4) y (5.5) con sus condiciones de contorno (Ec. (5.6)) utilizando un método de Runge-Kutta, (iii) se obtiene la concentración de salida mediante Ec. (5.7), (iv) se recalcula la concentración de entrada al reactor con Ec. (5.11) y (v) se repite el ciclo a partir de la etapa (ii) hasta que la concentración de salida converja a un valor.

Las Ecs. (5.4), (5.5) (ya que el sistema se asemeja a un flujo pistón), requieren la evaluación del $e_{P,\lambda}^a$ en el área transversal del ánulo. Por lo tanto, será necesario resolver un balance de radiación.

5.3.1.2 Balance de radiación

El valor de $e_{P,\lambda}^a$, puede calcularse a partir de la velocidad espectral de fluencia de fotones ($E_{P,o}^\lambda$), la concentración local de peróxido de hidrógeno y su coeficiente de absorción ($\alpha_{\lambda,P}$).

Para obtener la velocidad espectral de fluencia de fotones, primero se debe resolver la ecuación de transferencia radiativa en el reactor, para un medio pseudo homogéneo, para cualquier dirección de propagación de la radiación dado por la coordenada direccional s . Esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$\frac{dL_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}{ds} + \alpha_\lambda(s,t)L_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t) = 0 \quad (5.12)$$

En la Ec. (5.12), $L_{\Omega,\lambda}$ es la radiancia espectral, válida para radiación monocromática () y una dirección determinada de propagación $\underline{\Omega}$. A partir de esta ecuación, puede derivarse una propiedad importante para sistemas fotoquímicos que es la velocidad espectral de fluencia de fotones:

$$E_{P,o}^{\lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\Omega} L_{\lambda,\Omega}(\underline{x}, t) d\Omega \quad (5.13)$$

El campo de radiación dentro del reactor se formuló utilizando un modelo de emisión volumétrica para una fuente tridimensional para la lámpara y el método de trazado de rayos en el interior del reactor (Figura 5.6).

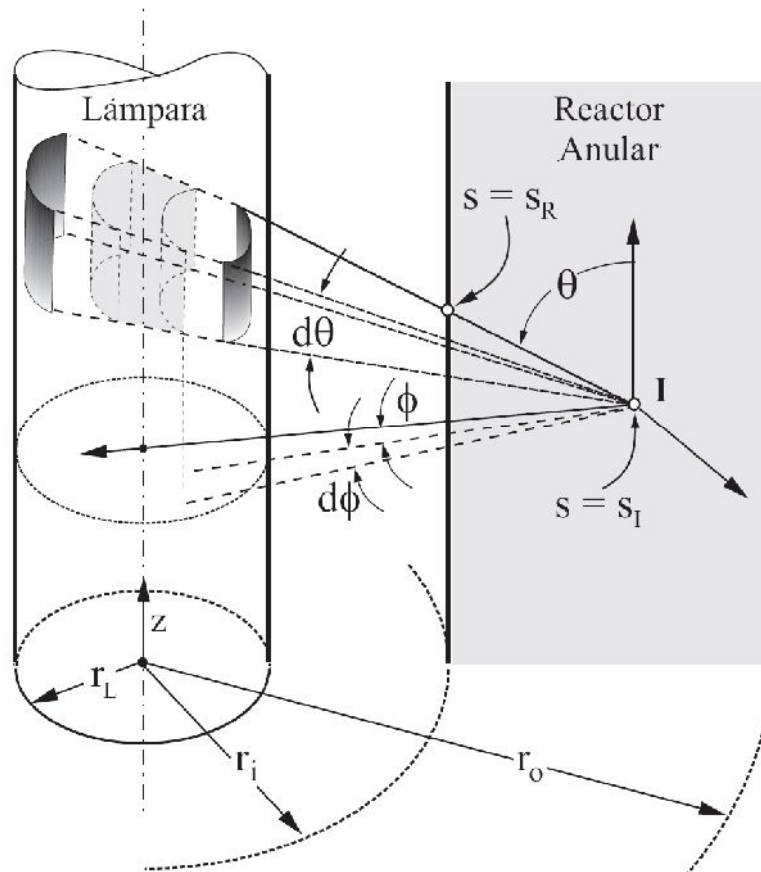


Figura 5.6. Diagrama esquemático de la fuente tridimensional con un modelo de emisión volumétrica

Este modelo fue descrito por Cassano *et al.*, (1995). Está basado en las siguientes consideraciones:

(1) la lámpara tiene una extensión dada por su largo (L_L) y su radio (r_L). En esa extensión, las emisiones se encuentran distribuidas uniformemente.

(2) cada volumen elemental de la lámpara es un emisor. La radiación asociada con cada paquete de radiación que proviene de cada emisor, a una dada longitud de onda es esférica, isotrópica y proporcional a su extensión.

(3) cada volumen elemental diferencial de la lámpara es transparente a la energía emergente por cada emisor localizado en sus alrededores.

(4) la lámpara es un cilindro perfecto cuyos contornos son superficies matemáticas sin espesor.

(5) en este caso, los efectos finales de los electrodos de la lámpara son evitados, ya que la longitud utilizada es menor que la longitud de la lámpara.

(6) un sistema de coordenadas esféricas localizado en cada punto en donde se recibe radiación (I) dentro del reactor, puede caracterizar la radiación que llega allí. Es necesario conocer la distancia desde ese punto al centro de la lámpara y dos pares de coordenadas angulares $[(\theta_1, \theta_2); (\phi_1, \phi_2)]$ que definen la extensión del volumen útil de la lámpara.

(7) la potencia radiante de la lámpara (P tiene unidades de Einstein/s), puede ser calculada conociendo las dimensiones de la lámpara y las características isotrópicas de sus emisiones.

Integrando la Ec. (5.12) y considerando la Ec. (5.13) se obtiene:

$$E_{P,o}^\lambda(r, z, t) = \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \sin \theta L^0(\theta, \phi) \exp \left[- \int_{s_R}^{s_I} \alpha(s, t) ds \right] \quad (5.14)$$

$L^0(\theta, \phi)$ es la condición de contorno de la eq. (5.12). Su valor esta dado por:

$$L^0(\theta, \phi) = Y_w \left(\frac{P_{\lambda,L}}{4\pi^2 r_L^2 L_L} \right) \frac{2[r^2(\cos^2 \phi - 1) + r_L^2]^{1/2}}{\sin \theta} \quad (5.15)$$

Y_w es un valor medio de la transmitancia de la pared del reactor.

Los ángulos correspondientes a los límites de integración para la Ec. (5.14) son:

$$\theta_1(\phi) = \tan^{-1} \left\{ \frac{r \cos \phi - [r^2(\cos^2 \phi - 1) + r_L^2]^{1/2}}{L_L - z} \right\} \quad (5.16)$$

$$\theta_2(\phi) = \tan^{-1} \left\{ \frac{r \cos \phi - [r^2(\cos^2 \phi - 1) + r_L^2]^{1/2}}{-z} \right\} \quad (5.17)$$

$$-\phi_1 = \phi_2 = \cos^{-1} \left[\frac{(r^2 - r_L^2)^{1/2}}{r} \right] \quad (5.18)$$

$E_{P,o}^\lambda(r, z, t)$ puede ser escrito en términos del valor de la velocidad de fluencia de fotones en la pared interna del reactor anular de la siguiente manera:

$$E_{P,o}^\lambda(r, z, t) = \frac{E_{P,o,W}^{\lambda=273,5}}{\Psi} \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \ 2[r^2(\cos^2 \phi - 1) + r_L^2] \exp \left[- \int_{s_R}^{s_I} \alpha(s, t) ds \right] \quad (5.19)$$

Ψ es un factor geométrico definido como:

$$\Psi = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} dz \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \ 2[r^2(\cos^2 \phi - 1) + r_L^2] \quad (5.20)$$

$E_{P,o,W}^{\lambda=273,5}$ es la velocidad espectral de fluencia de fotones que incide sobre la pared interna del reactor. Es un valor que puede obtenerse mediante la técnica actinométrica utilizando ferrioxalato de potasio descrita por Murov *et al.*, (1993). Esta técnica fue oportunamente explicada y también utilizada en el Capítulo 2 y Apéndice II.

A partir de la actinometría realizada, se pudo calcular el valor para la condición de contorno utilizada:

$$\text{Lámpara de 15 W: } E_{P,o,W}^{\lambda=273,5} = 21,7 \times 10^{-9} \text{ Einstein/cm}^2 \text{ s}$$

Como se indicó anteriormente, luego de realizada la integración de la Ec. (5.14) con las condiciones de contorno dadas por las Ecs. (5.15) a (5.18), para poder aplicar las expresiones cinéticas de los balances de materia (Ec. 5.4 y 5.5), debe obtenerse el valor de $E_{p,o}^\lambda$ promediado en el área transversal.

El promedio en el área transversal del reactor es el siguiente:

$$\langle E_{P,o}^\lambda \rangle_{At}(z) = \frac{2}{r_o^2 - r_i^2} \left(\frac{E_{P,o,W}^\lambda}{\Psi} \right) \int_{r_i}^{r_o} r dr \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta 2[r^2(\cos^2 \varphi - 1) + r_L^2] \exp \left[- \int_{S_R}^{S_I} \alpha(s,t) ds \right] \quad (5.21)$$

Por lo tanto, la expresión final a utilizar para poder calcular la LVRPA es:

$$\langle e_{P,\lambda}^a \rangle_{At}(z) = \frac{2\alpha_{P,\lambda}}{r_o^2 - r_i^2} \left(\frac{E_{P,o,W}^\lambda}{\Psi} \right) \int_{r_i}^{r_o} r dr \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta 2[r^2(\cos^2 \varphi - 1) + r_L^2] \exp \left[- \int_{S_R}^{S_I} \alpha(s,t) ds \right] \quad (5.22)$$

5.3.2 Diseño de columna de adsorción

En base al proceso de oxidación estudiado (Capítulo 2) y teniendo en cuenta las experiencias llevadas a cabo en mini-columnas (Capítulo 4), se diseña una columna de adsorción a fin de acoplarla al reactor anular descrito en la sección anterior. Las dimensiones de la columna y el caudal a utilizar se calcularon a partir del tiempo de residencia y el volumen de lecho deseado. Además, se fijó una velocidad superficial típica para este tipo de procesos.

A partir de las siguientes fórmulas, pueden calcularse el caudal y el largo del lecho:

$$t_{res} v = L \quad (5.23)$$

$$Q = V / t_{res} \quad (5.24)$$

Siendo t_{res} el tiempo de residencia, v la velocidad superficial de adsorción, L el largo del lecho, Q el caudal de trabajo y V el volumen ocupado por el adsorbente.

En la Tabla 5.3., se muestra un resumen de los parámetros de la columna de adsorción. Además, en la Figura 5.7, se observa un gráfico que contiene un esquema de la columna de adsorción diseñada y también una fotografía de la misma.

Tabla 5.3. Parámetros de diseño de columna de adsorción

Parámetro y unidades	Valor
Tiempo Residencia (min)	2,42
Velocidad (m/min)	0,17
Volumen del adsorbedor (L)	0,87
Alto adsorbedor (cm)	41
Caudal de trabajo (cm ³ /s)	6
Área transversal (cm ²)	21,22
Diámetro adsorbedor (cm)	5,2

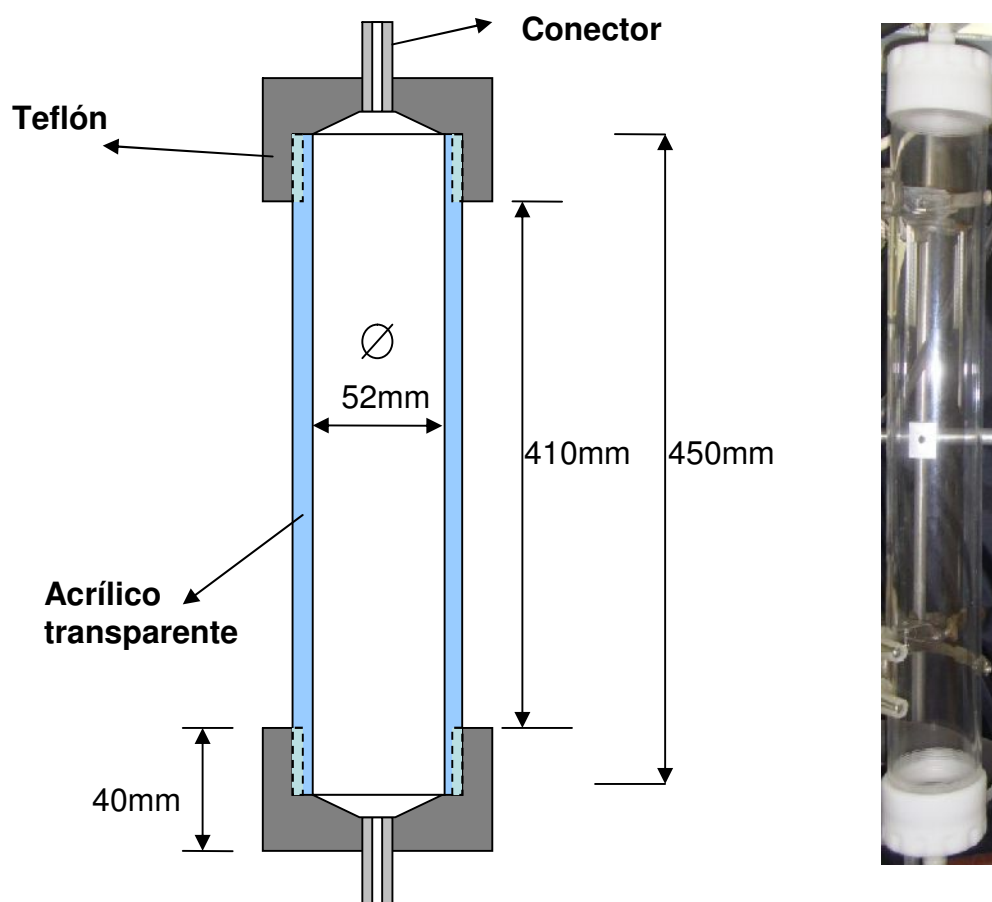


Figura 5.7. Esquema de columna a escala laboratorio / Fotografía de la misma

De acuerdo a las experiencias realizadas en mini-columnas se puede estimar un tiempo de funcionamiento bajo las condiciones descriptas anteriormente para asegurar una concentración de As a la salida de la columna de laboratorio diseñada por debajo de los valores establecidos por la OMS. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.4.

Cabe recordar que, como se dijo en el Capítulo 4, consideramos el punto de ruptura a partir de que la relación C/C_0 sea mayor a 0,05, es decir cuando el nivel de arsénico sea mayor al establecido por la OMS (10 g/L).

Tabla 5.4. Condiciones de funcionamiento y operación de columna de adsorción

TiO₂ (Según experiencias de curvas de ruptura)		
Volúmenes de lecho para ruptura para As (V)	1200	para 200ppb As(V)/As (III)
Volúmenes de lecho para ruptura para As (III)	900	
Volumen máximo a tratar As V (saturación de la columna)	1044	L
Tiempo máximo de tratamiento para As V	48,33	horas
Volumen máximo a tratar para As III (saturación de la columna)	783,00	L
Tiempo máximo de tratamiento para As III	36,25	horas
HHG (Según experiencias de curvas de ruptura)		
Volúmenes de lecho para ruptura para As (V)	850	para 200ppb As(V)/As(III)
Volúmenes de lecho para ruptura para As (III)	500	
Volumen máximo a tratar para As V (saturación de la columna)	739,5	L
Tiempo máximo de tratamiento para As V	34,24	horas
Volumen máximo a tratar para As III (saturación de la columna)	435,00	L
Tiempo máximo de tratamiento para As III	20,14	

Si bien los adsorbentes en base a hierro y dióxido de titanio mostraron ser los más eficientes para la remoción de As (V) en agua, el HGG tiene la ventaja adicional (de acuerdo a la bibliografía consultada) de que puede ser regenerado. Según la revisión de Mohan y Pittman, (2005), la desorción del As (V) de diferentes compuestos de hierro puede lograrse con diferentes concentraciones de hidróxido de sodio. Sin embargo, en general, se encuentra muy poca información acerca de estudios de desorción/regeneración de los diferentes materiales más utilizados para la remoción de As (V). No se encuentran prácticamente trabajos que estudien esta posibilidad en los materiales en base a TiO₂. Es por ello que este aspecto podría ser de interés en un próximo estudio de esto tipos de materiales, para poder de esta manera, prolongar la

vida útil de los mimos, aumentando así su eficiencia y disminuyendo los costos de operación.

5.4 Resultados

5.4.1 Efecto de variación de la concentración inicial As (III) / As (V)

En las Figuras 5.8 y 5.9, se muestra las evolución de la concentración de As (III) y H_2O_2 a la salida del reactor para diferentes relaciones de As (III) / As (V). En el estado transitorio, las concentraciones disminuyen hasta alcanzar los valores correspondientes a la concentración de salida en operación continua (estado estacionario del sistema).

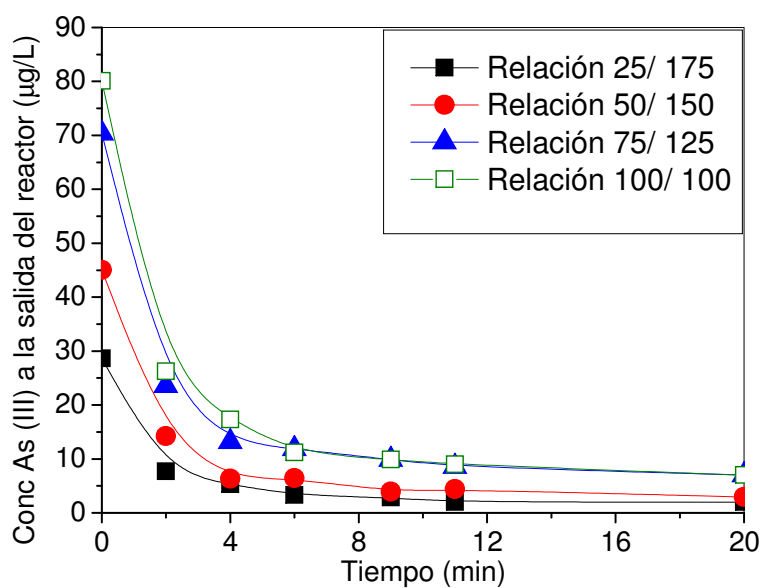


Figura 5.8. Evolución de la concentración de As (III) en el tiempo a la salida del reactor para diferentes relaciones de As (III) / As (V)

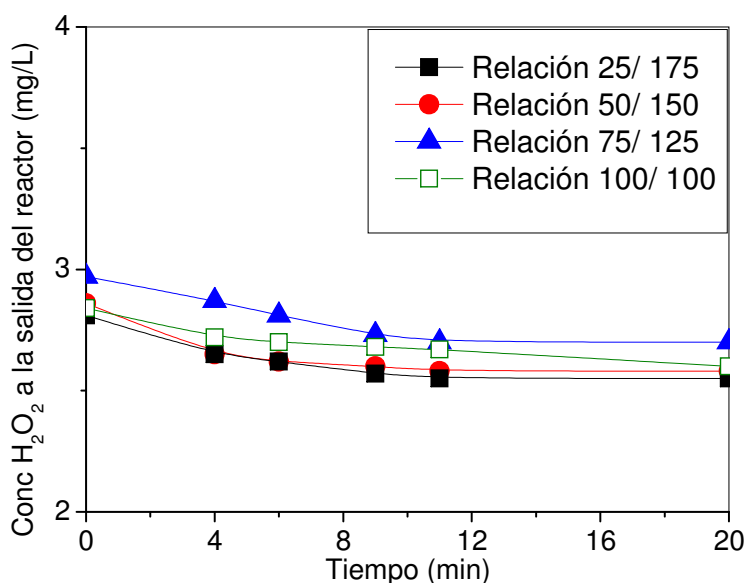


Figura 5.9. Evolución de la concentración de H_2O_2 en el tiempo a la salida del reactor para diferentes relaciones de As (III) / As (V)

Se puede observar que se alcanza una concentración de As (III) menor a $4 \mu\text{g/L}$ luego del proceso UV/ H_2O_2 en 20 minutos (estado estacionario) para las relaciones 25/125 - 50/150 y de $7 \mu\text{g/L}$ para las relaciones 75/125 - 100/100. Este estado estacionario se alcanza más rápidamente para aquellas relaciones que contienen menor concentración de As (III). Además, se obtuvieron conversiones de peróxido de hidrógeno que variaron entre 8,47 y 9,3 % a los 20 minutos luego de aplicar el proceso UV/ H_2O_2 . Se obtuvieron mayores conversiones de H_2O_2 para aquellas relaciones que contienen menor concentración de As (III).

5.4.2 Comparación de los datos experimentales con las predicciones del modelo para el reactor

Los resultados de conversión (X) experimentales (a tiempo = 20 minutos) para la oxidación del As (III) a la salida del sistema reactor anular-reciclo (Figuras 5.8 y 5.9), se compararon con los resultados del modelo. Los mismos fueron obtenidos a través del

modelado del reactor detallado en la sección 5.3.1, incorporando los parámetros cinéticos obtenidos en el Capítulo 3. Esta comparación se muestra en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Datos experimentales y predicciones del modelo para la reacción de oxidación en el reactor anular

$C_{As(III)} / C_{As(V)}$	$X_{As(III)}^{EXP}$	$X_{As(III)}^{MOD}$	Error %
50/150	93,01	94,04	1,2
25/175	93,56	93,92	0,4
75/125	90,05	93,68	4,0
100/100	91,26	93,63	2,5

$C_{As(III)} / C_{As(V)}$	X_{H2O2}^{EXP}	X_{H2O2}^{MOD}	Error %
50/150	9,30	9,53	2,5
25/175	9,84	9,31	5,3
75/125	8,95	9,01	0,6
100/100	8,47	8,84	4,4

Puede observarse una buena predicción del modelo a los datos experimentales, obteniendo un error menor al 4 % y al 5,3 % para todas las estimaciones realizadas de las concentraciones de As (III) y H₂O₂ respectivamente. Esto prueba la capacidad predictiva del modelo propuesto.

En este estudio se observa como el modelado de un reactor (que es la obtención de las expresiones matemáticas) permite, operando en este caso en el modo simulación, para el sistema dado (reactor anular) y un conjunto de variables operativas conocidas (caudal, concentraciones iniciales), determinar *a priori* su eficiencia (es decir los valores de concentraciones o conversiones a la salida).

5.4.3 Datos obtenidos a la salida de la columna de adsorción.

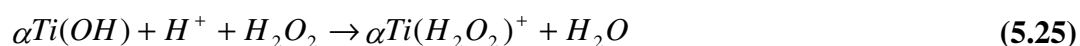
Luego de los 20 minutos de reacción, se midió también la concentración de As (V) a la salida de la columna de adsorción, alcanzando una remoción completa del contaminante para todas las relaciones estudiadas utilizando tanto TiO₂ como HGG (concentración de As (V) por debajo de 4 g/L). Este resultado es razonable y está en

concordancia a los cálculos que se muestran en la Tabla 5.4 descrita anteriormente cuando se llevó a cabo el diseño de la columna de adsorción. El tiempo predicho a través de las curvas de ruptura para la saturación del lecho con As (V) empleando los adsorbentes TiO₂ y HGG son de 48,3 horas y 34,2 horas respectivamente. Es decir, luego de estas corridas en el sistema acoplado (tiempo total aproximado de 1,3 horas), estamos situados aproximadamente en el 2,7% y 3,8% de saturaciones de los lechos de TiO₂ y HGG respectivamente.

Como se dijo en la Sección 5.2.2, también se realizó la medición de la concentración de H₂O₂ a la salida de las columnas de adsorción. Al no detectarse la presencia de H₂O₂ a la salida de ninguna de las dos columnas, se supuso la adsorción del mismo en los materiales ensayados. Este comportamiento observado, agrega una ventaja adicional al dispositivo diseñado, ya que elimina el peróxido de hidrógeno remanente que proviene del proceso UV/H₂O₂. Este comportamiento de adsorción de peróxido en los materiales adsorbentes se estudiará con más detalle en la próxima sección.

5.5 Adsorción de peróxido de hidrógeno en TiO₂ y HGG

Existen algunas publicaciones que estudian la adsorción de peróxido de hidrógeno en compuestos en base a titanio (Muhlebach *et al.*, 1970; Boonstra y Mutsaers, 1975; Kubota *et al.*, 1995; Goncalvez *et al.*, 2007). Estos trabajos reportan la interacción del H₂O₂ en la superficie estos compuestos. Goncalvez *et al.*, (2007), informan que el Ti (IV) puede reaccionar con el H₂O₂ formando un complejo de coloración amarilla de acuerdo a la siguiente reacción:



Siendo, $\alpha\text{Ti}(\text{OH})$ el grupo hidroxilo unido al titanio en la superficie de la matriz y $\alpha\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^+$ el complejo titanio-peróxido formado en la superficie del óxido.

Como se detalló en el Capítulo 2, hay que tener en cuenta que cuanto mayores sean las concentraciones de peróxido, el proceso UV/H₂O₂ se vuelve más costoso y que el remanente de peróxido de hidrógeno necesita ser controlado en el efluente tratado ya que no puede ser descartado como tal. Con este proceso combinado estudiado, entonces, se logra utilizar una concentración muy baja de H₂O₂ (3 mg/L), obteniendo la remoción completa del contaminante y del peróxido de hidrógeno a la salida del sistema.

Pudo observarse una coloración amarilla en la columna rellena con TiO₂ luego de haber realizado todas las experiencias, demostrando la adsorción del peróxido mediante la formación del complejo con el titanio como fue estudiado en las referencias citadas anteriormente.

No ocurre lo mismo respecto a la adsorción del peróxido en compuestos en base a hierro, en donde las publicaciones son muy escasas y no está establecido con claridad el mecanismo por el cual puede adsorberse el H₂O₂ en este tipo de superficies.

5.5.1 Comparación curvas de ruptura en ausencia y presencia de peróxido

Para demostrar experimentalmente la adsorción que se produce de H₂O₂ en la superficie del TiO₂ y poder calcular cuanto se reduciría el tiempo de vida de la columna debido a este fenómeno, se realizó un curva de ruptura en mini-columna utilizando las mismas condiciones experimentales que se detallaron en el Capítulo 4, sección 2.2. La única diferencia es que la solución que se hace pasar por la mini-columna no contiene únicamente 200 µg/L de As (V), sino además tiene una concentración de H₂O₂ de 3 mg/L.

De esta manera, se podrán comparar las curvas de ruptura de As (V) en presencia y ausencia de H₂O₂ para determinar si existe un corrimiento del punto de ruptura, lo que supondría una adsorción por parte del H₂O₂ en la superficie del TiO₂, ya que estaría compitiendo con los sitios de adsorción del As (V).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.10.

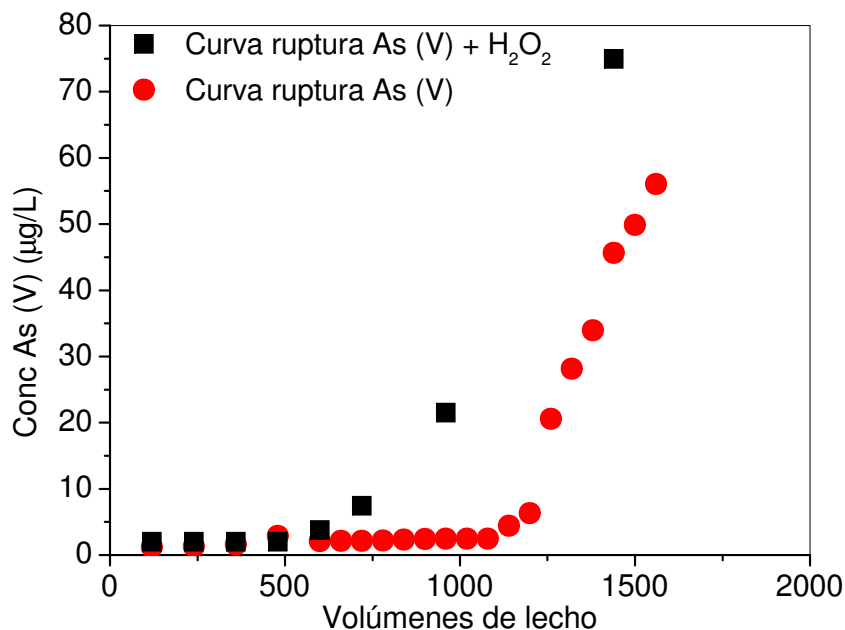


Figura 5.10. Curvas de ruptura de As (V) en presencia y ausencia de H₂O₂

Se puede observar en la figura que el punto de ruptura para el caso del As (V) + H₂O₂ se encuentra a 850 volúmenes del lecho. Por lo tanto, el máximo volumen que se podrá tratar en la columna grande hasta la saturación del lecho será de 740 L y el tiempo máximo de operación será de 34,2 horas bajo las condiciones operativas citadas en este capítulo.

El punto de ruptura para el caso de As (V) se encuentra a 1200 volúmenes de lecho, es decir el volumen máximo a tratar será de 1044 L en un tiempo máximo de 48,3 horas (esto fue descrito en la Tabla 5.4).

De este análisis, se puede concluir que el tiempo de vida media de la columna se reduciría en un 29 % debido al efecto de adsorción del peróxido. Este dato obtenido es importante ya que observamos que el porcentaje de reducción de la vida de la columna es baja y nos posibilita eliminar el remanente de peróxido proveniente del proceso. Por

otro lado, de los estudios anteriormente citados se evidencia que el H₂O₂ puede desorberse sin inconvenientes de la matriz del titanio calentado a 100° C durante 45 minutos aproximadamente.

5.6 Ensayos con aguas reales

Para evaluar la efectividad del proceso acoplado en estudio, se llevó a cabo la oxidación del As (III) y su posterior remoción completa de una muestra de agua de pozo de perforación domiciliaria (perforación 15 m, napa a unos 7 m) de un domicilio particular ubicado en la localidad de San Genaro, Provincia de Santa Fe. La muestra presentó una concentración As (V) de 50 µg/L. Se le adicionaron los microlitros necesarios de las soluciones stock de As (III) y As (V) de 1000 µg/L cada una, de manera de obtener una concentración final en la solución de trabajo (10 L) de 150 µg/L y 50 µg/L de As (V) y As (III) respectivamente.

Las condiciones experimentales utilizadas fueron: concentración de H₂O₂ = 3 mg/L, $E_{P,o,W}^{\lambda} = 2,17 \times 10^{-8}$ Einstein/cm²s, lecho adsorbente: TiO₂. El procedimiento llevado a cabo para la oxidación/adsorción en el dispositivo es exactamente el mismo al descrito en la sección 5.2.

Las características del agua subterránea se muestran en la Tabla 5.6. Los parámetros: pH, oxígeno disuelto, conductividad y turbidez se midieron mediante un equipo portable múltiparamétrico Horiba. Mientras que los análisis de alcalinidad total, dureza total, sólidos disueltos totales, cloruros, sulfatos, nitratos y fosfatos se analizaron de acuerdo a AWWA (2005).

La determinación de As total se llevó a cabo mediante la técnica de EAA detallada en el Capítulo 2, y Apéndice III.

Tabla 5.6. Características fisicoquímicas del agua subterránea

Parámetro	Valor
pH	8,2
Temperatura	21,9°C
O ₂ disuelto	2,8 mg/L
Turbidez	1,34 UNT
Sólidos disueltos totales (180°C)	1659 mg/L
Conductividad	2,53 mS/cm
Alcalinidad Total (CaCO ₃)	762 mg/L
Cloruros (Cl ⁻)	198,5 mg/L
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	342,9 mg/L
Fosfatos (PO ₄ ³⁻)	0,88 mg/L
Dureza Total (CaCO ₃)	221 mg/L
Nitratos (NO ₃ ⁻)	4,8 mg/L
Arsénico total (As)	50 µg/L

La conversión de As (III) obtenida a la salida del reactor fue del 60%. Se compararon las conversiones obtenidas con agua ultrapura y agua real para 11 minutos partiendo de una concentración inicial de As (III) y As (V) de 50 y 150 g/L respectivamente y, en el caso de agua ultrapura, se obtuvo una conversión del 93% (Figura 5.11).

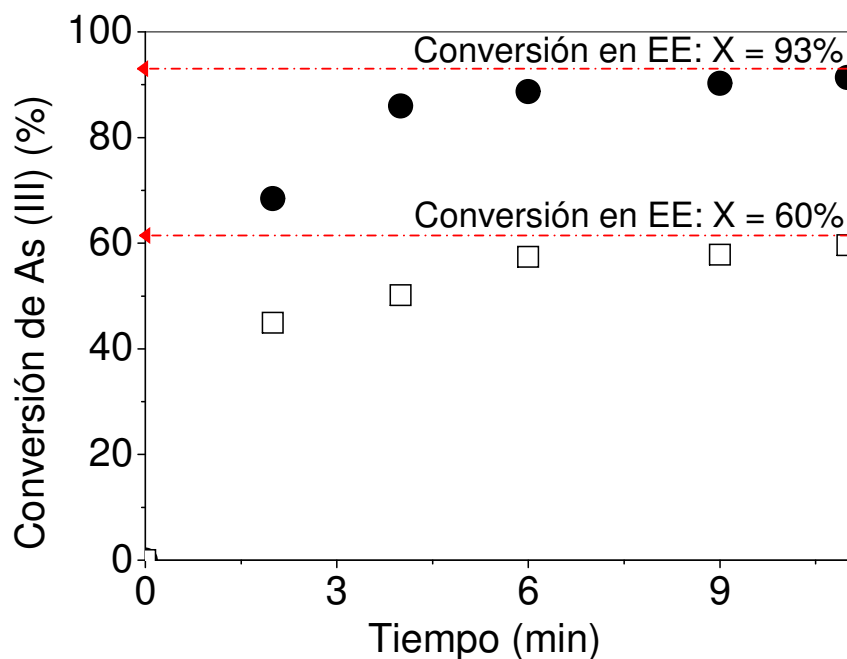


Figura 5.11. Comparación de las conversiones de As (III) obtenidas utilizando agua ultrapura y agua real a la salida del reactor

De la misma manera a lo comentado y debidamente explicado en el Capítulo 2, sección 2.5, algunos de los componentes en el agua subterránea utilizada afectan la actividad de los radicales hidroxilo, produciendo un descenso en la velocidad de oxidación (especialmente por la presencia de iones carbonato y bicarbonato evidenciada por el alto valor de alcalinidad: 762 mg/L). Además, en este caso, la presencia de iones nitrato, también podría producir un descenso en la velocidad de oxidación del As (III) debido a que los mismos, absorben fuertemente luz UV a la longitud de onda de 254 nm (Glaze *et al.*, 1995).

Por otro lado, también se midió la concentración de As (V) a la salida de la columna de adsorción, alcanzándose una remoción completa del contaminante (concentración de As (V) por debajo de 4 g/L). Este resultado muestra que, si bien la conversión de As (III) no es total a la salida del reactor, la muy baja concentración de As (III) remanente

(18 $\mu\text{g/L}$) es capaz de ser adsorbida por el lecho adsorbente. Este hecho, sin duda, reducirá el tiempo de vida de la columna, de acuerdo a lo estudiado en el Capítulo 4 (ensayos de curvas de ruptura con As (III) y As (V)). Por lo tanto, se puede concluir que el estado estacionario, cuando se tratan aguas reales, debería determinarse teniendo en cuenta la composición fisicoquímica particular en cada caso. En este ejemplo, probablemente, 20 - 30 minutos serían suficientes para alcanzar una concentración de As (III) menor a 4 $\mu\text{g/L}$.

Los resultados obtenidos en esta sección, indican que el proceso acoplado UV/H₂O₂ – adsorción en TiO₂ puede ser una técnica factible y eficiente para la remoción completa del arsénico presente en aguas superficiales y subterráneas con altos contenidos del contaminante (tanto en su forma +3 como +5) a pequeña y mediana escala.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

FUTURAS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

- Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se estudió, en una primera parte, la tecnología UV/H₂O₂ para la oxidación de arsénico en agua y las distintas variables que afectan el proceso. Se obtuvieron altas conversiones a cortos a tiempos de reacción empleando bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno. Se probaron diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, fijando la concentración de arsénico en 200 µg/L. Los resultados experimentales mostraron que con una relación molar inicial en el rango de 159-247 (concentraciones de peróxido entre 15 y 20 mg/L), se obtienen las mayores eficiencias para llevar a cabo el proceso. La velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor fue otra de las variables seleccionadas para su estudio. Se pudo comprobar una dependencia lineal (la cual fue verificada a diferentes concentraciones de H₂O₂), siendo considerada luego en el desarrollo del modelo cinético. Además, se realizaron pruebas con aguas subterráneas reales contaminándolas con As (III). Pudo comprobarse entonces, que la tecnología UV/H₂O₂ puede ser un proceso factible y eficiente para oxidar el As (III) presente en aguas naturales.

Por otro lado, se propuso un esquema de reacción en base a referencias existentes en bibliografía y a los datos experimentales obtenidos. Se desarrolló un modelo cinético en el cual se involucran cuatro parámetros. Mediante este estudio, se derivaron las expresiones cinéticas que describen la velocidad de reacción del As (III) y el H₂O₂ para la oxidación de As (III) en agua. Este modelo simuló muy bien la evolución en el tiempo del As (III) y el H₂O₂ bajo las diferentes concentraciones de H₂O₂ y velocidades espectrales de fluencia de fotones en las ventanas del reactor. El modelo tiene en cuenta tanto las reacciones oscuras como las fotoactivadas. Las mismas fueron estudiadas separadamente mediante un modelo simplificado y también en conjunto, es decir, el

proceso completo UV/H₂O₂. Se pudo comprobar, que las reacciones fotoactivadas son principalmente las responsables de la oxidación del As (III), teniendo las reacciones oscuras, baja influencia en la velocidad de reacción global del proceso. Los resultados en esta etapa del trabajo de tesis, proveen parámetros cinéticos de reacción intrínsecos para propósitos de diseño y optimización de reactores.

Con respecto al proceso fisicoquímico aplicado, etapa posterior a la oxidativa, se estudiaron diferentes adsorbentes para la remoción de arsénico en agua. Se construyeron las isothermas de adsorción para As (III) y As (V) (mediante ensayos batch), obteniendo los parámetros de adsorción correspondientes según Langmuir y Freundlich. Los datos experimentales de los adsorbentes HHG y AA ajustaron mejor a Langmuir y el TiO₂ ajustó mejor a la ecuación empírica de Freundlich. Además, se realizaron las curvas de ruptura de As (III) y As (V) (mediante ensayos en mini-columnas) para cada uno de los materiales. Se aplicaron también los modelos matemáticos de Bohart-Adams (para HGG y AA) y Clark (para TiO₂) para simular los resultados experimentales, obteniendo predicciones satisfactorias. Los resultados obtenidos, sugieren que la adsorción del As (V) es mucho mayor a la del As (III) al pH estudiado, confirmando la necesidad de una etapa oxidativa previa. Los adsorbentes TiO₂ y HGG resultaron ser los más eficientes para la remoción del As (V).

Por último, se realizaron diferentes ensayos en un equipo acoplado de oxidación – adsorción. Se diseñaron y modelaron un reactor fotoquímico de mayor escala que el empleado anteriormente (de diferente geometría, fuente de radiación y modo de operación) para el proceso UV/H₂O₂ y una columna de adsorción rellena con los adsorbentes seleccionados. Se utilizó una concentración fija de arsénico, variando la relación de especies As (III) / As (V). Las relaciones elegidas dependieron fundamentalmente de los valores promedios de concentración de estas especies

presentes en las aguas subterráneas de la República Argentina, de acuerdo a la bibliografía consultada a lo largo de toda esta tesis. A partir de los resultados obtenidos, se comprueba que la tecnología combinada puede ser un proceso factible y eficaz para la remoción de arsénico en agua a pequeña y mediana escala. Además, se pudieron comparar los resultados experimentales de oxidación obtenidos con los predichos por el modelo en el reactor de mayor escala, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en el Capítulo 3 de manera satisfactoria. Es decir, se obtuvo una buena concordancia entre las predicciones teóricas y los valores experimentales, comprobándose así la utilidad de obtener parámetros cinéticos intrínsecos para el diseño de reactores y su aplicación a cambios de escala del proceso.

- Perspectivas futuras

En este trabajo de investigación se estudió el proceso avanzado de oxidación que combina luz UV y H_2O_2 obteniendo resultados satisfactorios para la oxidación de arsénico en agua como ya fue comentado en reiteradas oportunidades a lo largo de todo este trabajo de tesis. Sin embargo, otra alternativa viable para implementar, y que se quiere estudiar en el futuro para comparar los resultados obtenidos, son los procesos fenton que combinan H_2O_2 con sales u óxidos de hierro como así también la fotocatalisis heterogénea y el proceso foto fenton.

Los resultados de los ensayos en mini-columnas de los distintos adsorbentes estudiados presentados en esta tesis, mostraron su relativo buen desempeño en la remoción de As (V) y una menor efectividad para remover As (III), demostrando la necesidad del proceso de pre-oxidación. Sin embargo, existen también otros adsorbentes disponibles comercialmente diferentes a los utilizados e incluso algunos materiales han sido desarrollados en nuestro país, como lo son por ejemplo las nanopartículas de hierro cero valente (Morgada *et al.*, 2009). Este material posee la ventaja que permite realizar

la foto-oxidación del As y posteriormente la remoción del mismo por un proceso de adsorción/precipitación del hierro conjuntamente con el As. Puede verse que el objetivo final en la actualidad es el de integrar los procesos de oxidación y remoción en un mismo equipo. Son sumamente escasos los trabajos que presentan resultados en esta línea de investigación. El siguiente desafío propuesto para investigaciones futuras es, entonces, diseñar un proceso tal que se pueda realizar tanto la oxidación como la remoción en un único equipo compacto para el tratamiento de agua a pequeña y mediana escala.

En el trabajo de revisión de Guan *et al.* (2012), se propone realizar fotocatalisis/adsorción en un mismo dispositivo utilizando dióxido de titanio o materiales en base a este compuesto para remover arsénico en agua. También se enumeran trabajos que intentan mejorar la performance del TiO₂ mezclándolo con adsorbentes. Siguiendo el objetivo de integrar los procesos en un solo dispositivo, podría también proponerse un sistema del tipo foto-fenton heterogéneo. Esta línea no ha sido explorada y podría ser atractiva aprovechando la capacidad oxidativa de la reacción foto-fenton con la adsorción de algunos compuestos de hierro.

Por otra parte, resulta también muy interesante realizar estudios relacionados con la posibilidad de regeneración de los diferentes adsorbentes a utilizar para así poder reducir los costos operativos y mejorar la eficiencia del proceso.

APÉNDICE I

Tabla AI.1. Esquema de las experiencias realizadas

Corridas	Conc. inicial de As (III) (g/L)	Conc. inicial de H ₂ O ₂ (mg/L)	Conc. inicial de O ₂ (mg/L)	Velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor (Einstein/cm ² s) × 10 ⁹	Tiempo de reacción (min)	pH inicial
1	200	3	8,7	-	30	6,5
2	200	4	8,7	-	30	6,5
3	200	-	8,5	22,4 (100%)	30	5,7
4	200	-	8,5	-	30	6,5
5	200	0,5	8,5	22,4 (100%)	30	5,8
6	200	1	8,6	22,4 (100%)	30	5,9
7	200	2	8,5	22,4 (100%)	30	5,6
8	200	3	8,7	22,4 (100%)	30	5,8
9	200	6	8,6	22,4 (100%)	30	5,8
10	200	10	8,5	22,4 (100%)	30	5,9
11	200	15	8,6	22,4 (100%)	5	6,4
12	200	20	8,5	22,4 (100%)	5	6,2
13	200	30	8,7	22,4 (100%)	5	6,7
14	200	3	8,5	9,8 (43%)	30	5,8
15	200	3	8,5	4,1 (18%)	30	5,9
16	200	20	8,7	9,8 (43%)	5	6,1
17	200	20	8,5	4,1 (18%)	5	6,2

APÉNDICE II

Medición de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor.

Actinometría

- Modelo de interpretación de datos

Como la reacción actinométrica se lleva a cabo en un reactor discontinuo con reciclo perfectamente mezclado, y además, se trata de una reacción en fase homogénea, la ecuación general que representa el balance de materia es (Zalazar *et al.*, 2007a):

$$\left\langle R_{\lambda}^{Act}(x, t) \right\rangle_{L_R} = \frac{V_T}{V_R} \frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{Tanque} \quad (II.1)$$

Donde $\left\langle R_{\lambda}^{Act} \right\rangle_{L_R}$ es la velocidad de reacción del actinómetro promediada en la longitud del reactor L_R , V_T es el volumen total del sistema y V_R es el volumen del fotorreactor.

Para el actinómetro la velocidad de reacción está dada por:

$$\left\langle R_{\lambda}^{Act}(x, t) \right\rangle_{L_R} = \Phi_{\lambda}^{Act} \left\langle e_{P,\lambda}^a \Big|_{Act} \right\rangle_{L_R} \quad (II.2)$$

Donde Φ_{λ}^{Act} es el rendimiento cuántico global para la reacción actinométrica a la longitud de onda λ , $\Phi_{\lambda}^{Act} = 1,25 \text{ mol / Einstein}$ y $\left\langle e_{P,\lambda}^a \Big|_{Act} \right\rangle_{L_R}$ es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) promediada en la longitud del reactor.

En el reactor utilizado, para bajas conversiones del reactante, la gráfica de (Fe^{+2}) vs. tiempo es una línea recta cuya pendiente a $t \rightarrow 0$ es:

$$\frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{Tanque} = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{C_{Fe^{2+}}(t) - C_{Fe^{2+}}(t_0)}{t - t_0} \right) \quad (II.3)$$

En este caso, hay una especie que activa la reacción (Fe^{+3}) y si se considera que el campo radiante puede ser modelado como unidimensional, la LVRPA promediada en la longitud del reactor es (Zalazar *et al.*, 2007a):

$$\langle e_{Act,\lambda}^a(x,t) \rangle_{V_R} = \frac{2E_{p,o,W}(\kappa_{\lambda,Fe^{3+}})}{L_R[\kappa_{\lambda,Fe^{3+}}(t) + \kappa_{Fe^{2+}}(t)]} \left\{ 1 - \exp\left[-\left[\kappa_{\lambda,Fe^{3+}}(t) + \kappa_{\lambda,Fe^{2+}}(t)\right]L_R\right] \right\} \quad (II.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción volumétrico de las especies absorbentes ($\alpha = \alpha C$). Con las ecuaciones (II.3) a (II.4) y considerando que inicialmente: (a) $C_{Fe^{2+}}(t \rightarrow 0) \cong 0$ y (b) a 253,7 nm para $t \rightarrow 0$ $C_{Fe^{3+}}$ es muy grande, es posible llegar a:

$$E_{p,o,W} = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{C_{Fe^{2+}}(t) - C_{Fe^{2+}}(t_0)}{t - t_0} \right) \frac{V_T}{A_R \Phi^{act}} \quad (II.5)$$

En la Ec. (II.5), A_R es el área total de entrada de la radiación (la suma de las áreas correspondiente a las dos ventanas).

Para las corridas actinométricas se emplearon 3 L de la solución actinométrica de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 0,02 M y las experiencias fueron realizadas con ambas lámparas encendidas en todos los casos. De esta expresión es posible calcular velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor ($E_{p,o,W}^\lambda$).

Se realizaron tres actinometrías, la primera utilizando la lámpara de 40 W y para la segunda y tercera actinometría se interpusieron dos filtros diferentes entre las lámparas y las ventanas de cuarzo del reactor. Todas ellas se llevaron a cabo por duplicado durante un período de 30 minutos y el muestreo se realizó en este intervalo de tiempo cada 5 minutos.

Finalmente, se efectuó la reacción colorimétrica para determinar la concentración del ión ferroso producido. Para lo cual, a 10 ml de muestra se le adicionan 20 ml de fenantrolina al 0,2 % y 5 ml de buffer de acetato de sodio. Luego de 30 minutos, se leyó en espectrofotómetro a $\lambda = 510$ nm. También se realizó un blanco de reactivos.

En la Figura AII.1 se observan los resultados obtenidos. De las pendientes de estas rectas (promedio de las mismas para cada experiencia), de acuerdo a la Ec. (II.5), se obtienen los valores de velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor ($E_{P,o,W}^\lambda$). Los mismos se muestran en la Tabla AII.1.

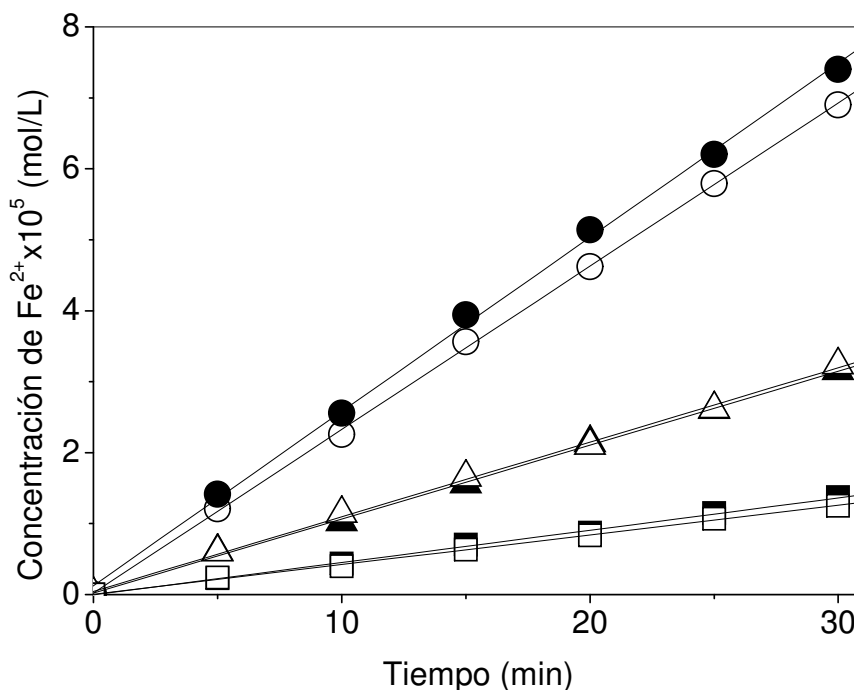


Figura AII.1. Corridas actinométricas (duplicado): Lámparas 40 W sin filtros (100%) (●, ○); Lámparas 40 W con filtros (43%) (▲, △); Lámparas 40 W con filtros 18% (■, □)

Tabla AII.1. Distintos valores de velocidad de fluencia de fotones en las ventanas del reactor

Velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas del reactor (Einstein/cm ² s) × 10 ⁹ :	Valor
Lámp. Heraeus 40 W (100%)	22,4
Lámp. Heraeus 40 W (con filtro 1) (43%)	9,8
Lámp. Heraeus 40W (con filtro 2) (18%)	4,1

APÉNDICE III

Determinación de As (III) – Performance del método

Para la construcción de la curva, se utilizó una solución madre de 1000 mg/L disolviendo dioxoarsenito de sodio (AsNaO_2 , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich p.a.) en agua ultrapura. Posteriormente, se realizaron diluciones obteniendo patrones de 2, 5, 10, 50 y 100 g/L de As (III). El LD y el LQ se calcularon en base a 3 y 10 veces la desviación estándar del blanco para 10 medidas de blancos de reactivo (en unidades de concentración) independientes, respectivamente.

Las cifras de mérito representativas de la performance del método se presentan en la Tabla AIII.1.

Tabla AIII.1. Cifras de mérito para la determinación de As mediante EAA utilizando horno de grafito

Performance	
Curva de calibrado	
Ámbito de trabajo (g/L)	4 – 100
Coefficiente de correlación	0,9998
Pendiente (L/ g)	0,0014
Límite de detección (LD) (g/L)	1,2
Límite de cuantificación (LQ) (g/L)	4

El valor de la desviación estándar relativa de las tres réplicas de las muestras de cada análisis se mantuvo por debajo del 2,5%.

APÉNDICE IV

Determinación de H₂O₂ – Curva de calibrado

Para construir la curva de calibrado se utilizó una solución madre de H₂O₂ de 500 mg/L a partir de H₂O₂ al 30% (30 % p/v, Ciccarelli p.a.). Posteriormente se realizaron diluciones obteniendo patrones de 5, 10, 15, 20 y 30 mg/L de H₂O₂.

La ecuación lineal obtenida a partir de la curva de calibrado es:

$$\text{Absorbancia (y)} = 0,6308\text{Conc. H}_2\text{O}_2 \text{ (X)} + 0,0065$$

Los valores del límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LQ) se calculan de la siguiente manera:

$$\text{LD} = y_b + 3S_b \quad \text{(IV.1)}$$

$$\text{LQ} = y_b + 10 S_b \quad \text{(IV.2)}$$

Siendo, y_b la señal correspondiente al blanco y S_b la desviación estándar del blanco.

Se utiliza como señal de blanco la ordenada al origen ya que debería ser una estimación más exacta del valor de la señal del blanco que el simple valor de dicha medida. Por otro lado, se utiliza el error típico (SD) como desviación estándar del blanco porque una de las hipótesis del modelo es que los residuos se distribuyen normalmente y su magnitud es independiente del valor de y , y por lo tanto, no debe diferir significativamente de la desviación estándar del blanco (Miller y Miller, 1988).

Por lo tanto:

$$\text{LD} = 0,0065 + 3(0,0046) = 0,02$$

$$\text{LQ} = 0,0065 + 10(0,0046) = 0,05$$

Estos límites expresados en función de la concentración de H₂O₂:

$$\text{LD} = (0,02 - 0,0065) / 0,6308 = 0,02 \text{ mg/L}$$

$$\text{LQ} = (0,05 - 0,0065) / 0,6308 = 0,07 \text{ mg/L}$$

Si a estos valores los afectamos por la dilución realizada de acuerdo a la técnica (0,02), entonces:

LD = 1 mg/L

LQ = 3,5 mg/L

Los valores de la desviación estándar para cada una de las mediciones variaron desde 0,05 a 0,08 para el rango de calibración estudiado.

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

A	parámetro de Clark
AA	alúmina activada
As (III)	arsénico (III)
As (V)	arsénico (V)
A_t	área transversal
B-A	Bohart - Adams
b	coeficiente de adsorción de Langmuir, L/g
C_i	concentración, mol/cm ³
C_i°	concentración inicial, mol/cm ³
C_{eq}	concentración de equilibrio, g/L
COT	carbono orgánico total
DMA	ácido dimetil arsénico
EAA	espectrometría de absorción atómica
$e_{P,\lambda}^a$	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA), Einstein/cm ³ s
$E_{P,o}^\lambda$	velocidad espectral de fluencia de fotones, Einstein/cm ² s
$E_{P,o,W}^\lambda$	velocidad espectral de fluencia de fotones en las ventanas / pared interna del reactor, Einstein/cm ² s
HGG	hidróxido de hierro granular
H ₂ O ₂	peróxido de hidrógeno
K	coeficiente de adsorción de Freundlich, g/g
k_i	parámetros cinéticos, las unidades dependen de la etapa de reacción
K_{27}	relación entre k_2 y k_7 (k_2/k_7)

K_{AB}	constante cinética de Bohart-Adamas, L/mg min
K_{Th}	constante cinética de Thomas, L/mg min
$L_{\Omega,\lambda}$	radiancia espectral, Einstein/m ² sr
L_R	largo de reactor, cm
L_L	largo de la lámpara, cm
MMA	ácido monometilarsénico
MEE	micro estado estacionario
n	exponente de Freundlich
N_o	concentración de saturación, mg/L
NNLS	regresión de mínimos cuadrados no lineal
P	potencia radiante de la lámpara, Einstein/s
PAO	procesos avanzados de oxidación
q_o	máxima concentración del soluto en la fase sólida, mg/g
q_{eq}	relación entre el peso de soluto adsorbido respecto al peso del adsorbente en el equilibrio, g/g
q_{max}	cantidad adsorbida para formar una monocapa completa sobre la superficie (capacidad de adsorción de la monocapa), g/g
Q	caudal, cm ³ /s
r	relación molar
r	parámetro del modelo de Clark, 1/s
R_i^D	velocidad de reacción para reacciones oscuras, mol/cm ³ s
R_i^*	velocidad de reacción para reacciones fotoactivadas, mol/cm ³ s
RMSE	error cuadrático medio
RSD	desviación estándar relativa
RTE	ecuación de transporte radiativo

r_L	radio de la lámpara, cm
SAX	intercambiado aniónico fuerte
s	coordenada lineal en la dirección s , cm
t	tiempo, s
t_{res}	tiempo de residencia, min
TAO	tecnología avanzada de oxidación
TiO_2	dióxido de titanio
U_o	velocidad superficial, cm/min
V_R	volumen del fotoreactor, cm^3
V_T	volumen total del sistema, cm^3
X	cantidad de adsorbente en la columna, g
X_i	conversión, porcentual
x, y, z	coordenadas cartesianas rectangulares, cm
Y_w	valor medio de la transmitancia de la pared del reactor
Z	altura de la columna, cm

Letras Griegas

$\alpha_{\lambda,p}$	coeficiente neperiano lineal de absorción espectral del peróxido de hidrógeno, 1/cm
Φ_p	rendimiento cuántico primario
$\kappa_{p,\lambda}$	coeficiente de absorción neperiano molar, cm^2/mol
	longitud de onda, nm
	coordenada esférica, rad
	velocidad superficial de adsorción, m/min
	coordenada esférica, rad

vector unitario en la dirección de propagación de la radiación

Ψ factor geométrico

Símbolos especiales

[] concentración

$\langle \rangle$ volumen promediado sobre un espacio definido

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Alfano, O., Romero, R., Cassano, A., A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom-I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector, *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 2119–2127.

Alfano, O., Romero, R., Cassano, A., A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom-II. Models for the local volumetric rate of energy absorption with polychromatic radiation and their evaluation, *Chem. Eng. Sci.* 1986a, 41, 1115–116.

Alfano, O., Romero, R., Negro, A., Cassano, A., A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom-III. Measurement of absolute values of the local volumetric rate of energy absorption. Experiments with polychromatic radiation, *Chem. Eng. Sci.* 1986b, 41, 1163–1169.

Alfano, O., Brandi, R., Cassano, A. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Chem. Eng. J.* 2001, 3765, 1-10.

Allen, A., Hochanadel, C., Ghormley, J., Descomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation, *J. Phys. Chem.* 1952, 56, 575-586.

Aksu, Z., Gonen, F., Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 2004, 39, 599-613.

AWWA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21st Edition, 2005, American Waters Works Association, USA.

Balarama Krishna, M., Chandrasekaran K., Karunasagar, D., Arunachalam, J., A combined treatment approach using Fentons reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water, *J. Hazard. Mater.* 2001, B48, 229-240.

Bang, S., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent, *Chemosphere*. 2005, 60, 389-397.

Bang, S., Pena, M., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., Kim, K-W, Removal of arsenate from water by adsorbents: a comparative case study, *Environ. Geochem. Health*. 2010, 33(1), 133-141.

Bissen, M., Frimmel, F., Arsenic a review - part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol*. 2003a, 31, 1-18.

Bissen, M., Frimmel, F., Arsenic a review - part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol*. 2003b, 31, 97-107.

Bissen, M., Vieillard-Baron, M., Schindelin, A., Frimmel, F., TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples, *Chemosphere*. 2001, 44, 751-757.

Bockelen, A., Niesner, R., Removal of arsenic in mineral water, *Vom Hasser*. 1992, 78, 225-235.

Boonstra, A., Mutsaers, C., Adsorption of hydrogen peroxide on the surface of titanium dioxide, *J. Phys. Chem*. 1975, 79(18), 1940-1943.

Borba, C., da Silva, E., Fegundes-Klen, M., Kroumov, A., Guirardello, R., *J. Hazard. Mater*. 2008, 152, 366-372.

Boudart, M., *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall. 1968, New Jersey, USA.

Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W., Ross A., Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988, 17, 17513-886.

Cassano, A., Martín, C., Brandi, R., Alfano, O., *Photoreactor Analysis and Design Fundamentals and Applications*, *Ind. Eng. Chem .Res*. 1995, 34, 2155-2201.

Cherry, J., Shaikh, A., Tallman, D., Nicholson, R., Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater, *J. Hydrol.* 1979, 43, 373-392.

Chu, K., Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models, *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 1006.1012.

Corey, G., Tomasini, R., Pagura, J., Estudio epidemiológico de la exposición al arsénico a través del consumo de agua. Provincia de Santa Fe, Argentina. 2005, Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS).

Daniels, M., Photochemically-induced oxidation of arsenite: evidence for the existence of arsenic (IV), *J. Phys. Chem.* 1962, 66, 1435–1437.

Dietz, C., Sanz, J., Sanz, E., Muñoz-Olivas, R., Cámara, C., Current perspectives in analyte extraction strategies for tin and arsenic speciation, *Journal of Chromatography A.* 2007, 1153, 114-129.

Dodd, M., Vu, N., Ammann, A., Le, V., Kissner, R., Pham, H., Cao, T., Berg, M., Von Gunten, U., Kinetics and mechanistic aspects of As (III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines and ozone: relevance to drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 3285-3292.

Domènech, X., Jardim W., Litter, M., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en *Remoción de contaminantes metálicos en: eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Editores M.A. Blesa y B. Sánchez, Editorial CIEMAT. 2004a, ISBN 84-7834-489-6, capítulo 1, 7-34, Madrid, España.

Domènech, X., Litter, M., Mansilla, H., Remoción de contaminantes metálicos, en *Remoción de contaminantes metálicos en: eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Editores M.A. Blesa y B. Sánchez, Editorial CIEMAT. 2004b, ISBN 84-7834-489-6, capítulo 6, 163-183, Madrid, España.

Drever, J., *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, Prentice Hall, Upper Saddle River. 1997, N.J., USA.

Dutta, P., Pehkonen, S., Sharma, V., Ray, A., Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1827-1834

Eary, L., Shramke, J., *Chemical modelling of aqueous systems II* in: *American Chemical Society Symposium Series 416*, American Chemical Society. Editores: Melchior, D., Bassett, R. 1990, 379-396, Washington DC, USA.

Emett, M., Khoe, G., Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions, *Wat. Res.* 2001, 35, 649-656.

EPA (Environmental Protection Agency), *Methods for the determination of metals in environmental samples. Supplement I-EPA/600/R-94-111. Method 200.9, revision 2.2. - Determination of trace metals by stabilized temperature Graphite Furnace Atomic Absorption.* 1994, Cincinnati, Ohio, USA.

FAO (Food and Agricultural Organization), *Programa de Acción Internacional sobre el Agua y el Desarrollo Agrícola Sostenible.* 1990, Roma, Italia.

FAO (Food and Agricultural Organization), *El estado mundial de la agricultura y la alimentación: Las políticas de recursos hídricos y la agricultura N° 26.* 1993, ISSN 0251-1371, Roma, Italia.

Ferguson, M., Hoffmann, M., Hering, J., *TiO₂-photo-catalyzed As (III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption,* *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1880-1886.

Forero, J., Ortiz, O., Rios, F., *Advanced oxidation processes as phenol treatment in industrial sewage,* *Ciencia y Tecnología del Futuro.* 2005, 3, 97-109.

Frank, D., Clifford, D., *Arsenic (III) oxidation and removal from drinking water,* U. S. Environmental Protection Agency. EPA-600-52/86/021. 1986, 2-86.

Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*. 2011, 92(3), 407-418.

García Einschlag; F., Carlos; L., Capparelli; A., Oliveros; E., Braun, A., Photodegradation of nitroaromatic compounds by the UV/H₂O₂ process using polychromatic radiation sources, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002a, 1(7), 520–525.

García Einschlag; F., López, J., Carlos; L., Capparelli; A., Oliveros; E., Braun, A., Evaluation of the efficiency of the photodegradation of nitroaromatic contaminants applying the UV/H₂O₂ technique, *Environ. Sci. Technol.* 2002b, 36(18), 3936-3944.

Ghurye, G., Clifford, D., Trip, A., Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater, *J. Am. Waters Works Assoc.* 2004, 96, 84-89.

Giménez, J., de Pablo, J., Martínez, M., Rovira, M., Valderrama, C., Reactive transport of arsenic (III) and arsenic (V) on natural hematite: Experimental and modeling, *J. Colloid Interf. Sci.* 2010, 348, 293-297.

Glaze, W., Lay, Y., Kang, J., Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 2314-2323.

Goncalvez, J., Filho, U., Franco, D., Gushikem, Y., Adsorption of hydrogen peroxide on the surface of silica–titania mixed oxide obtained by the sol-gel processing method, *Ecléc. Quim.* 2007, 32(2), 41-45.

Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun Y., Sun, B., Hu, Q., Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J. Hazard. Mater.* 2012, 215-216, 1-16.

Hashin, M. A., Chu, K. H., Prediction of protein breakthrough behaviour using simplified analytical solutions, *Sep. Pru. Technol.* 2007, 53, 189-197.

Henke, K., Arsenic. Environmental chemistry, health, threats and waste treatment, John Wiley. 2009, University of Kentucky Center for Applied Energy Research, USA.

Hergenreder, T., Determination of arsenic in drinking water by EPA method 200.9 using TGHA graphite furnace atomic absorption, Field Application report. Atomic Absorption, Perkin Elmer. 2005.

Homer-Dixon, T., Boutwell, J., Rathjens, G., Environmental change and violent conflict, *Sci. Am.* 1993.

Hug, S., Leupin, O., Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH dependant formation of oxidants in the fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 2734-2742.

Jegadeesan, G., Al-Abed, S., Sundaram, V., Choi, H., Scheckel, K., Dionysiou, D., Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and cristallinity effects, *Wat. Res.* 2010, 44, 965-973.

Jeong, Y., Fan, M., Singh, S., Chuang, C.-L., Saha, B., Hans van Leeuwen, J., Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents, *Chem. Eng. Procc.* 2007, 46, 1030-1039.

Kim, M., Nriagu, J., Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen, *The Science of the total Environment.* 2001, 247, 71-79.

Klaning, U., Bielski B., Sehested K., Arsenic (IV) - a pulse-radiolysis study, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2717-2724.

Kocar, B., Inskeep, W., Photochemical oxidation of As (III) in ferrioxalate solutions, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1581-1588.

Kubota, L., Gushikem, Y., Mansanares, A., Vargas, H., Sorption of hydrogen peroxide by titanium (IV) oxide grafted on silica gel surface, *J. Colloid and Interf. Sci.* 1995, 173, 372-375.

Langner, H., Jackson, C., Mc Dermott, T., Inskip, W., Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 3302-3309.

Lee, G., Song, K., Bae, J., Permanganate oxidation of As (III). Reaction stoichiometry and the characterization of the solid product, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011, 75, 4713–4727.

Lee, H., Choi, W., Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3872–3872.

Lee, Y., Um, I.H., Yoon, J., Arsenic (III) oxidation by iron (VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic (V) by iron (III) coagulation, *Environm. Sci. Technol.* 2003, 37, 5750-5756.

Lescano, M., Zalazar, C., Cassano, A., Brandi, R., Arsenic (III) oxidation of water applying a combination of hydrogen peroxide and UVC radiation, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2011, 10 1797-1803.

Lescano, M., Zalazar, C., Cassano, A., Brandi, R, Kinetic modelling of arsenic (III) oxidation in water employing the UV/H₂O₂ process, *Chem. Eng. J.* 2012, 211-212, 360-368.

Li, Z., Mou, S., Ni, Z., Riviello, J., Sequential determination of arsenite and arsenate by ion chromatography, *Anal. Chim. Acta.* 1995, 307, 79-87.

Li, K., Stefan, M., Crittenden, J., Trichloroethene degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process: product study and kinetic modeling, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1696-1703.

Liao, C., Gurol, M., Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 3007-3014.

Litter, M., Morgada, M., Bundschuc, J., Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, *Environmental Pollution.* 2010, 158(5), 1105–1118.

Litter, M., Quici, N., Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, *Recent Patents on Engineering.* 2010, 4(3), 217-241.

Ma, L., Tu, S. X., Removal of arsenic from aqueous solution by two types of nano TiO₂ crystals, *Environ. Chem. Lett.* 2011, 9(4) 465-472.

Martín, C., Alfano, O., Cassano, A., Decolorization of water for domestic supply employing UV radiation and hydrogen peroxide, *Catalysis Today.* 2000, 60, 119–127.

Maruthamuthu, P., Padmaja, S., Huie, R., Rate constants for some reactions of free radicals with haloacetates in aqueous solution, *Int. J. Chem. Kinet.* 1995, 27, 605–612.

McCabe, W., Smith, J., Harriot, P., *Operaciones básicas de ingeniería química* 4ta. Edición, Mc Graw Hill. 1991, Madrid, España.

Michon, J., Deluchat, V., Shurky, R., Dagot, C., Bollinger, J. C., Optimization of a GFASS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water, *Talanta.* 2007, 479-485.

MIT (Massachusetts Institute of Technology), *Arsenic Remediation Technologies: Online Informational Database*, <http://web.mit.edu>. 2001.

Miller, J. N., Miller, J. C., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ta edición, Editorial Prentice Hall. 1988.

Mohan, D., Pittman Jr., C., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review, *J. Hazard. Mater.* 2007, 142, 1-53.

Montgomery, Watson Harza, Water Treatment. Principles and Design, 2nd edition., JohnWiley & Sons. 2005.

Moore, J., Pearson, R., Kinetics and Mechanism, 3rd. edition, John Wiley & Sons. 1981, New York.

Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Farías, S.S., López, G., Litter, M.I., Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids., *Catalysis Today*. 2009, 143, 261-268.

Muhlebach, J., Muller, K., Schwarzenbach, G., The peroxo complexes of titanium, *Inorg. Chem*. 1970, 9(11), 2381-2390.

Murov, S., Carmichael, I., Hug, G., Handbook of Photochemistry, second edition. 1993, New York.

Muzic, M., Sertic-Bionda, K., Adzamic, T., The application of theoretical solutions to the differential mass balance equation for modelling of adsorptive desulfurization in a packed bed adsorber, *Chem. Eng. Process*. 2011, 50, 409-416.

Nakajima, T., Xu, Y., Mori, Y., Kishita, M., Takanashi, H., Maeda, S., Ohki, A., Combined use of photocatalyst and adsorbent for the removal of inorganic arsenic (III) and organoarsenic compounds from aqueous media, *J. Hazard. Mater*. 2005, B120, 75-80.

Pena, M., Korfiatis, G., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., Adsorption of As (V) and As (III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Wat. Res*. 2005, 39, 2327-2337.

Pettine, M., Campanella, L., Millero, F., Arsenite oxidation by H₂O₂ in aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999, 63, 2727-2735.

Pirila, M., Martikainen, M., Ainassaari, K., Kuokkanen, T., Keiski, R., Removal of aqueous As (III) and As (V) by hydrous titanium dioxide, *J. Colloid and Interf. Sci*. 2011, 353, 257-262.

Qu, J., Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review, *J. Environ. Sci.* 2008, 20, 1-13.

Rigoni, C., Fitorremediación de arsénico para mejorar la calidad del agua de consumo, *Ingeniería Sanitaria y Ambiental-AIDIS Argentina.* 2008, 104, 48-51.

Ryu, J., Choi, W., Effects of TiO₂ surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: the role of superoxides, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 2928-2933.

Ryu, J., Choi, W., Photocatalytic oxidation of arsenite on TiO₂: controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7034-7039

Sabbatini, P., Yrazu, F., Rossi; F., Thern, G., Marajofsy; A., Fidalgo de Cortalezzi, M., Iron oxide adsorbents for arsenic removal: a low cost treatment for rural areas and mobile applications, *Desalination.* 2009, 248, 184 – 192.

Sabbatini, P., Rossi; F., Thern, G., Marajofsy; A., Fidalgo de Cortalezzi, M., Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal, *Wat. Res.* 2010, 44, 5702 – 5712.

Sharma, V., Sohn, M., Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformation, and remediation, *Environmental International* 2009, 35, 743-759.

Sharma, V., Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant, *Adv., Environ. Res.* 2007, 6, 143-156.

Sharpless, C., Linden, K., Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of *N*-Nitrosodimethylamine in simulated drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1933-1940.

Sigrist, M., Beldoménico, H., Determination of inorganic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations, *Spectrochim. Acta Part B*. 2004, 59, 1041-1045.

Sigrist, M., Tesis doctoral “Metodologías combinadas de análisis en línea. Estudios de especiación de arsénico inorgánico en aguas subterráneas”, Departamento de química inorgánica, analítica y química física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. 2009, Argentina.

Smedley P., Kinniburgh D., A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.* 2002, 17(5), 517-568.

Smichowski, P., Valiente, L., Ledesma, A Simple method for the selective determination of As (III) and As (V) by ETASS after separation with anion exchange mini-column, *Atomic Spectroscopy*. 2002, 23(3), 92–97.

Song, W., Ravindran, V., Pirbazari, M., Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater, *Chem. Eng. Sci.* 2008, 63, 3249-3270.

Sorlini, S., Gialdini, F., Stefan, M., Arsenic oxidation by UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Wat. Sci. Technol.* 2010, 61, 339–341.

Sperlich, A., Schimmelpfenning, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., Jekel, M., Predicting anion breakthrough in ferric hydroxide (GFH) adsorption filters, *Wat. Res.* 2008, 42, 2073-2082.

Stefan, M., Hoy, A., Bolton, J., Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2382-2390.

Taty-Costodes, V., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y., Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazardous Mater.* 2004, B123, 135-144.

UNESCO (United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization), Agua embotellada, Boletín semanal del portal del agua N° 152, 2006. http://www.unesco.org/water/news/newsletter/153_es.shtml

USEPA (US environmental Protection Agency), List of Drinking Water Contaminants&MCLs,<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#mcls>. 2002.

Van Hedegaard, R., Hansen, M., Larsen, E., Sloth, J., Selective determination of inorganic arsenic in food and feed by microwave-assisted extraction and solid phase extraction, National Food Institute, Technical University of Denmark, Department of food chemistry. 2009, Denmark.

Vasudevan, S., Mohan, S., Sozhan, G., Raghavendran, N., Murugan, C., Studies of oxidation of As (III) to As (V) by in-situ-generated hypochlorite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 7729-7732.

Vieira, M., Grinberg, P., Bobeda, C., Reyes, M., Campos, R., Non-chromaographic atomic spectrometric methods in speciation analysis, *Spectrochimica Acta Part B* 2009, 64, 459-476.

Wilkie, J., Hering, J., Rapid oxidation of geothermal arsenic (III) in stream waters of the eastern Sierra Nevada, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 657-662.

Yang, H., Lin, W.-Y., Rajeshwar, K., Homogeneous and heterogeneous reactions involving As (III) and As (V) species in aqueous media, *J. Photochem. Photobiol., A: chemistry.* 1999, 123, 137-143.

Yebra-Biurrun, A., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, M., Braciela-Alonso, M., Determination of trace metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration, *Anal. Chim. Acta* 1995, 341-345.

Yoon S., Lee, J., Oxidation Mechanism of As (III) in the UV/TiO₂ system: evidence for a direct hole oxidation mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9695-9701.

Yoon, S. y Lee, J., Combined use of photochemical reaction and activated alumina for the oxidation and removal of As (III), *J. Ind. Eng. Chem.* 2007, 13(1), 97-104.

Yoon, S., Lee, K., Oh, S., Yang, J., Photochemical oxidation of As (III) by vacuum-UV lamp irradiation, *Wat. Res.* 2008, 42, 3455-3463.

Yu, C., Cai, Q., Guo, Z., Yang, Z., Khoo, S., Inductively coupled plasma mass spectrometry study of the behaviour of arsenic species on various solid phase extraction cartridges and its application in arsenic speciation, *Spectrochim. Acta Part B.* 2003, 58, 1335-1349.

Zalazar, C., Lovato M., Brandi, R., Cassano, A., Intrinsic kinetics of the oxidative reaction of dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Chem. Eng. Sci.* 2007a, 62, 5840-5853.

Zalazar, C., Labas, M., Brandi, R., Cassano, A., Dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemosphere* 2007b, 66, 808-805.

Zaw, M., Emmett, M., Arsenic removal from water using advanced oxidation processes, *Toxicol. Lett.* 2002, 133, 113-118.