



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA ESTIMAR LA INFLUENCIA DEL NÚMERO
DE REYNOLDS SOBRE PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS Y ADSORCIÓN DE
ARSÉNICO EN NANOMATERIALES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL

DANIELA VALENTINA ALCAIDE RIVEROS

PROFESORA GUÍA:
ANDREÍNA GARCÍA GONZALEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ALDO TAMBURRINO TAVANTZIS
SANTIAGO MONTSERRAT MICHELINI

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
POR: DANIELA VALENTINA ALCAIDE RIVEROS
FECHA: 2018
PROF. GUÍA: ANDREÍNA GARCÍA GONZALEZ

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA ESTIMAR LA INFLUENCIA DEL NÚMERO DE REYNOLDS SOBRE PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS Y ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN NANOMATERIALES

El arsénico ha sido declarado un contaminante carcinógeno y de elevada toxicidad, que afecta a más de 150 millones de personas en el mundo. En Chile se presentan altos niveles del contaminante en el agua, por causas naturales y antropogénicas, mayoritariamente en la zona centro y norte del país, donde las plantas de tratamiento usan tecnologías costosas y complejas de operación, como oxidación-filtración, osmosis inversa, procesos de membrana, entre otros.

Actualmente se desarrolla el proyecto Sol-Arsenic, de remoción de arsénico con nanomateriales desarrollados especialmente. El objetivo de esta investigación, es estudiar la capacidad de adsorción y foto-oxidación de los nanomateriales desarrollados, frente a parámetros hidráulicos que rigen el comportamiento de la tecnología a implementar, en particular número de Reynolds, con el fin de potenciar la eficiencia del sistema y determinar posible desorción del arsénico adsorbido en el nanomaterial. Para esto, se realizan dos sistemas experimentales: el primero, a pequeña escala en reactor batch y el segundo, una maqueta de escala industrial en sistema continuo.

De los resultados obtenidos, en ningún caso se observa desorción del contaminante desde los nanomateriales. En batch se alcanza un porcentaje de remoción del 96 %, mientras en sistema prototipo un 86 %. Por otro lado, se concluye que la adsorción de As(III) es más sensible a la velocidad de agitación del medio que la adsorción de As(V) y que el número de Reynolds debe ser turbulento para promover la mezcla. Finalmente se recomienda mejorar el sistema de agitación en tanque y ampliar el foto-reactor.

A mi papá

Agradecimientos

Agradezco a las personas que acompañaron esta investigación, entre ellos mi comisión: Andreína García, Aldo Tamburrino y Santiago Montserrat, siempre dispuestos a apoyar y compartir sus conocimientos. Además agradezco a Natalia Sobarzo, Marcela Quinteros y Geovanni Arredondo que me acompañaron en las pruebas de laboratorio. También a todo el equipo de Sol-Arsenic, quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudar y a los funcionarios de la facultad, siempre muy amables.

Agradezco a mis amigos, por darme la alegría y el cariño que hacen los días algo más que solo estudio. Mis amigos de la universidad, del colegio, del británico, de la vida. Que tienen un enorme espacio en mi corazón.

Agradezco a mis tíos, primos y abuelas, que siempre se han mostrado orgullosos de mis estudios y de quien soy. Que de alguna manera han guiado este proceso, compartiendo conmigo sus principios, su experiencia y amor. También agradezco a mis angelitos que me cuidan desde el cielo.

Finalmente, agradezco a mi familia, mi mamá, mi papá y mis tres hermanos: Jeannette, Mario, Constanza, Sebastián y Felipe, que me conocen, me tienen paciencia y comparten conmigo todo su amor, alegría y sabiduría, estaré siempre agradecida de la familia que tengo. También agradezco a mi pololo Felipe, que ha llenado de amor mis días, mi compañero y mi apoyo. Y a mi gran amiga Paula que es una hermana para mí. Ustedes son los que me alentaron hasta este punto, con sus palabras me dieron la fuerza para seguir, gracias por estar ahí conmigo, los amo.

Esta tesis cierra el capítulo que me lleva a ser profesional y tener una nueva herramienta con la que compartir mi energía al mundo.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo general	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. Metodología	2
1.4. Resultados esperados	3
1.5. Estructura del informe	3
2. Marco Teórico	4
2.1. Arsénico como contaminante	4
2.2. Tecnologías de remoción	7
2.3. Sol-Arsenic	8
2.4. Determinación de arsénico	9
2.5. Nanomateriales	9
2.5.1. Carbón activado	10
2.5.2. Dióxido de titania	10
2.5.3. Floculación de partículas	11
2.6. Fenómenos de superficie	14
2.6.1. Adsorción de arsénico	14
2.6.2. Foto-oxidación de arsénico	16
2.7. Reactores Químicos	17
2.7.1. Reactores Fotocatalíticos	21
3. Montaje y Metodología Experimental	22
3.1. Diseño Experimental	22
3.1.1. Diseño Sistema Batch	22
3.1.2. Diseño Sistema Prototipo	23
3.1.3. Agua de Estudio	28
3.2. Metodología Experimental	29
3.2.1. Experimentos en batch	29
3.2.2. Puesta en Marcha de Prototipo	31
3.2.3. Experimentos en Prototipo	33
3.2.4. Determinación de Arsénico	34
3.3. Error de mediciones	36

4. Análisis de Resultados	37
4.1. Pruebas realizadas en batch	37
4.1.1. Adsorción de As(III)	37
4.1.2. Adsorción de As(V)	40
4.1.3. Foto-oxidación	44
4.2. Pruebas realizadas en prototipo	46
4.3. Comparación Batch-Prototipo	50
5. Conclusiones	52
5.1. Recomendaciones	54
Bibliografía	55
Apéndices	57
A. Informes de análisis	59

Índice de Tablas

3.1. Número de Reynolds asociado a cada velocidad de estudio	30
3.2. Resumen de volúmenes en cada sección	31
3.3. Variación de temperatura para distintas operaciones del sistema	31
3.4. Determinación de arsénico con dos técnicas y error relativo	36
4.1. Variación de concentración de As(III) en el agua en 30 minutos, antes y después del cambio brusco de velocidad	40
4.2. Diferencia de concentración de As(V) en 30 minutos, antes y después del cambio brusco de velocidad	42
4.3. Resumen de valores obtenidos en foto-oxidación con conjunto de nanomaterial y titania sola	45
4.4. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de primer orden de foto-oxidación	46
4.5. Resumen de resultados en prototipo	49
4.6. Coeficientes de regresión lineal	50

Índice de Ilustraciones

2.1. Estructuras de As(III) y As(V). Fuente: Henke and Hutchison (2009)	4
2.2. Comportamiento del As para distintas combinaciones de ORP=potencial de oxidación reducción (Eh) y pH. Fuente: Jones (2007)	5
2.3. Distribución de As documentado en aguas subterráneas en el mundo. Áreas en azul son lagos. Fuente:Smedley and Kinniburgh (2001)	6
2.4. Arsénico en aguas naturales del norte de Chile. Fuente:Pedreros (2010)	6
2.5. Nanopartículas de TiO_2 diseñada. Fuente: García (2016)	11
2.6. Viscosidad y tasa de deformación, dependencia de coloides de TiO_2 a diferentes ϕ . Fuente:Tseng and Lin (2003)	12
2.7. Relación entre viscosidad y velocidad de corte para diferentes temperaturas, $20^\circ C$, $30^\circ C$, $40^\circ C$, $50^\circ C$, $60^\circ C$, $70^\circ C$ de arriba hacia abajo. Fuente:Yang et al. (2001)	13
2.8. Efecto del pH en la viscosidad. pH 1.19, pH 1.80, pH 3.70, pH5.04, pH 6.50, pH 8.71, pH 9.09. Fuente:Yang et al. (2001)	13
2.9. Conglomerados con bajo y alto contenido de CA. Fuente: Araña et al. (2003)	14
2.10. Esquema de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Fuente: Litter et al. (2009) .	17
2.11. Reactor batch. Fuente: Trambouze and Euzen (2004)	18
2.12. Rango de viscosidad de uso de varios tipos de agitador. Fuente: Trambouze and Euzen (2004)	19
2.13. Reactor tubular continuo. Fuente: Trambouze and Euzen (2004)	19
2.14. Perfiles de velocidad para varios regímenes de escurrimiento en tubería	20
3.1. Sistema batch	22
3.2. Fotorreactor, simulador solar	23
3.3. Foto de equipo Sol-Arsenic elaborado, sistema prototipo	24
3.4. Esquema del sistema prototipo, conexiones enumeradas.	24
3.5. Estanque con sus conexiones	25
3.6. Perfil transversal de sección fotocatalítica.	26
3.7. Bomba peristáltica y motor	26
3.8. Curva de potencia de la bomba. Fuente: Folleto de bomba DFCA ProMinent	27
3.9. Sistema de impulsión de la bomba. Fuente: Folleto de bomba DFCA ProMinent	27
3.10. Intercambiador de calor.	27
3.11. Curvas de seguimiento de temperatura con la inclusión de nuevos dispositivos	32
3.12. Curva de relación frecuencia de operación de la bomba con caudal, velocidad en línea y n° de Reynolds	32

3.13. Curva de calibración de concentración de arsénico(V) y medida de absorbancia para el espectrofotómetro ubicado en Laboratorio de Calidad de Aguas de Universidad de Chile. Fuente: García (2016)	35
4.1. Curva de concentración de As(III) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90	38
4.2. Relación entre % de adsorción en el minuto 90 y número de Reynolds	39
4.3. Curva de porcentaje de adsorción de As(III) en el conjunto de nanomaterial para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90	39
4.4. Curva de concentración de As(V) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90	40
4.5. Curva de porcentaje de adsorción de As(V) en el conjunto de nanomaterial para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90	41
4.6. Curva de concentración de As(V) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90, en carbón activado	42
4.7. Curva de concentración de As(V) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90, en dióxido de titanía	43
4.8. Curva de foto-oxidación en conjunto de nanomaterial	44
4.9. Curva de foto-oxidación en TiO_2	45
4.10. Ajuste lineal para cinética de primer orden de foto-oxidación	46
4.11. Curva de porcentaje de adsorción de As total en conjunto de nanomaterial y titanía sola	47
4.12. Curva de foto-oxidación de arsénico en conjunto de nanomaterial, para $Re=12255$, sin colector	48
4.13. Curva de foto-oxidación de arsénico en conjunto de nanomaterial, para $Re=12255$, con colector	48
4.14. Curva de foto-oxidación de arsénico en conjunto de nanomaterial, para $Re=1295$ con colector	49
4.15. Ajuste lineal para cinética de primer orden de foto-oxidación	49
4.16. Curva de porcentaje de adsorción de As total en conjunto de nanomaterial para los 3 casos de estudio	50
A.1. Informe de medición de muestras ICP	60
A.2. Informe de medición de muestras ICP	61

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

La agencia internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), establece que la exposición prolongada al arsénico (As), a través del consumo de agua y alimentos contaminados, puede causar cáncer y lesiones cutáneas. También se ha asociado a problemas de desarrollo, enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad y diabetes. Además, IARC lo clasifica desde 2012 como “carcinógeno para los seres humanos” (grupo 1) IARC (2012).

La contaminación por As en agua, puede deberse tanto a causas naturales como antropogénicas. En la naturaleza es removido desde rocas por fuerzas de arrastre tanto en cursos superficiales como subterráneos. Mientras que entre las mayores causas no naturales, está la industria de la madera y las actividades mineras.

Más de 150 millones de personas en el mundo son afectadas por esta problemática, localizadas en 50 países Singh et al. (2015). Chile es un país afectado en su zona centro y norte, con concentraciones que incluso sobrepasan los 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ en cursos de agua superficial.

Las principales tecnologías de remoción que han sido implementadas en plantas de agua potable, corresponden a oxidación-precipitación, coagulación-floculación-filtración, adsorción en lecho y osmosis inversa. Que presentan como desventaja común un alto costo de inversión y operación y el requerimiento de personal altamente calificado.

El proyecto Sol-Arsenic, del cual es parte este estudio, busca desarrollar una tecnología de remoción de As sencilla de operar y de bajo costo. Para esto, son desarrollados dos nanomateriales fotocatalíticos adsorbentes, que se añaden al agua a tratar en conjunto en forma de polvo. Los nanomateriales son diseñados especialmente para foto-oxidar el As(III) a As(V) en presencia de luz (solar o artificial) y adsorber el As(V) en ausencia de luz, en un solo sistema. El equipo buscará disminuir su contenido hasta el nivel recomendado por la normativa nacional e internacional (10 $\mu\text{g}/\text{l}$) para agua potable.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Estudiar el proceso de remoción de arsénico del agua con nanomateriales fotocatalizadores adsorbentes frente al número de Reynolds.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar capacidad y tiempos de equilibrio de adsorción de As(III) y As(V) en nanomateriales, en batch.
- Analizar respuesta de adsorción de As(III) y As(V) en nanomateriales frente a distintos números de Reynolds y si existe desorción, en batch.
- Determinar tiempo de foto-oxidación de As(III) a As(V) en nanomateriales en batch.
- Precisar porcentaje de remoción de As total en batch.
- Determinar capacidad y tiempos de adsorción de As(III) y As(V) en nanomateriales, en prototipo.
- Determinar tiempo de foto-oxidación de As(III) a As(V) en nanomateriales en prototipo.
- Determinar respuesta del sistema prototipo frente a distintos números de Reynolds y si existe desorción.
- Precisar porcentaje de remoción de As total en prototipo.
- Analizar y discutir resultados. Comparar remoción de arsénico en sistema batch y sistema prototipo.
- Proponer plan de operación para el sistema prototipo.

1.3. Metodología

A continuación, se describe la metodología a seguir para alcanzar los objetivos propuestos.

1. Revisión de antecedentes.
2. Diseño y elaboración de montaje experimental en sistema batch de laboratorio.
3. Realización de mediciones de concentración de arsénico residual en el agua con colorimetría en sistema batch para matriz de experimentos.
4. Procesamiento de datos de adsorción de As(III), foto-oxidación y adsorción de As(V) a escala batch.
5. Puesta en marcha de prototipo Sol-Arsenic.
6. Definición de metodología experimental y matriz de experimentos en prototipo.
7. Medición de contenido de arsénico residual en el agua con colorimetría en sistema prototipo para matriz de experimentos.

8. Procesamiento de datos de adsorción de As(III), foto-oxidación y adsorción de As(V) en prototipo.
9. Comparación de resultados en batch y prototipo.
10. Definición de recomendaciones para diseño y operación de sistema prototipo.

1.4. Resultados esperados

Mediante este trabajo investigativo, se busca obtener los siguientes resultados.

- Curva de adsorción de As(III) en conjunto de nanomateriales variando número de Reynolds en batch.
- Curva de adsorción de As(V) en conjunto de nanomateriales y cada uno por separado variando número de Reynolds en batch.
- Curva de cinética de primer orden para foto-oxidación de As(III) a As(V) en batch.
- Curva de remoción de As total en batch.
- Curva de adsorción de As(III), foto-oxidación y adsorción de As(V) en conjunto de nanomateriales variando número de Reynolds en prototipo.
- Curva de remoción de As total en prototipo.
- Discusión y análisis de resultados obtenidos en batch y prototipo, para la respuesta del sistema ante la variación de número de Reynolds.

1.5. Estructura del informe

En términos generales, el contenido de cada capítulo incluye lo siguiente.

Capítulo 2: Marco Teórico. Se caracteriza el arsénico, se resume las más comunes tecnologías de remoción y se describe Sol-Arsenic. Se describe los nanomateriales y fenómenos físico-químicos involucrados. Se especifica el método de determinación de arsénico y los reactores químicos utilizados.

Capítulo 3: Montaje y Metodología Experimental. Se detalla el montaje y la instrumentación del sistema a estudiar. Se incluye el procedimiento experimental para la toma de muestras y se describe la metodología de determinación de arsénico. Además, se calcula el error de las mediciones.

Capítulo 4: Análisis de Resultados. Se describe los resultados experimentales obtenidos de concentración de arsénico en el tiempo tanto en batch como prototipo. Se analiza, compara y discute los resultados.

Capítulo 5: Conclusiones. Discusión acerca de la metodología experimental empleada y de los resultados obtenidos. Recomendaciones al diseño y operación del prototipo.

Capítulo 2

Marco Teórico

El objetivo de estudiar distintos números de Reynolds en el funcionamiento de la tecnología Sol-Arsenic es determinar si el tipo escurrimiento influye en la eficiencia de remoción de As. A continuación se estudia cada uno de los elementos y fenómenos involucrados.

2.1. Arsénico como contaminante

El arsénico (As) es un elemento químico, perteneciente al grupo de los metaloides. Puede encontrarse en distintos estados de oxidación (-III, 0, III, V), de forma orgánica e inorgánica. Es conocido por su alta toxicidad, llegando incluso a ser descrito por la OMS como el peor envenenamiento masivo en la historia.

El arsénico está ampliamente distribuido en la atmósfera, hidrósfera y biosfera (5×10^{-4} % de la corteza terrestre), en una amplia gama de concentraciones Litter et al. (2010). Como otros minerales, presenta un ciclo en el medio ambiente, que inevitablemente expone a seres humanos. Jones (2007). Se moviliza tanto por procesos naturales (erosión, actividad biológica y emisiones volcánicas) como por actividad antropogénica Smedley and Kinniburgh (2001).

En cuanto a sus usos, se ha estimado que el 70 % de la producción mundial de arsénico se utiliza en tratamiento de madera como arseniato de cobre y cromo, el 22 % en productos químicos de uso agrícola y el resto en la obtención de vidrio, productos farmacéuticos y aleaciones no ferrosas WHO (2001).

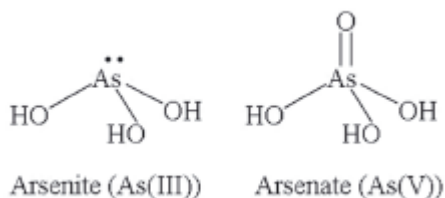


Figura 2.1: Estructuras de As(III) y As(V). Fuente: Henke and Hutchison (2009)

En aguas naturales, el As se encuentra principalmente disuelto de forma inorgánica; como As(III), en condiciones de reducción o como As(V), en condiciones de oxidación. En ambientes de fuerte reducción, puede encontrarse en su forma elemental As(0), insoluble o como As(-III), sin embargo, esta es una condición difícil de encontrar Jones (2007). En figura 2.1 se observa la estructura química de las principales especies de As.

La especiación del As disuelto en agua (figura 2.2) depende del pH, condiciones redox, química del agua y la actividad biológica presente. La especie de As(III) inorgánico, es especialmente tóxico y problemático en aguas subterráneas. H_3AsO_3 es la forma de As(III) dominante en aguas naturales, en condiciones de pH 0-9.2. La forma dominante en aguas en condiciones de oxidación, es H_3AsO_4 para pH muy ácido (pH<2) y sus aniones asociados $H_2AsO_4^{-1}$, $HAsO_4^{-2}$ y AsO_4^{-3} en menos ácida, neutro y aguas alcalinas respectivamente. Debido a condiciones de oxidación, en presencia de aire u oxígeno puro, el As(III) lentamente se oxida a As(V) Henke and Hutchison (2009).

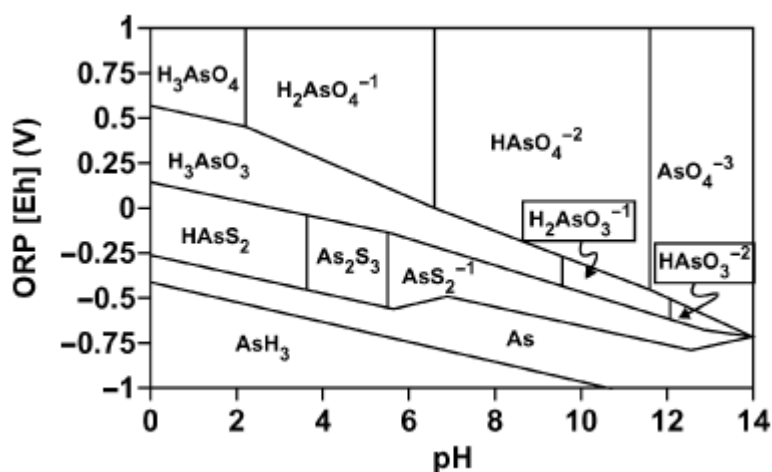


Figura 2.2: Comportamiento del As para distintas combinaciones de ORP=potencial de oxidación-reducción (Eh) y pH. Fuente: Jones (2007)

A pH neutro, el As(V) está cargado negativamente y puede ser adsorbido fuertemente en minerales en la superficie de la Tierra. Mientras la especie de As(III) es neutra, lo que reduce su afinidad a compuestos con superficie polarizada Asadullah et al. (2014).

La presencia de altos niveles de As en el agua, es un tema prioritario de preocupación ambiental, que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura Litter et al. (2010).

La exposición crónica de As vía el agua potable, provoca diversos tipos de lesiones cutáneas, tales como melanosis, leucomelanosis y queratosis. Otras manifestaciones incluyen efectos neurológicos, problemas obstétricos, presión arterial alta, diabetes mellitus, enfermedades del aparato respiratorio y vasos sanguíneos incluyendo cardiovasculares y cánceres típicamente involucrando la piel, pulmón y vejiga Rahman et al. (2009).

Sin lugar a dudas, dado su consumo masivo tanto para seres humanos como animales, la inquietud radica en el arsénico encontrado en el agua Pedreros (2010). Es por esto que la

Organización Mundial de la Salud ha propuesto una concentración máxima de arsénico de 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ en el agua para consumo humano, establecido también en Chile, en la norma NCh409 de agua potable.

Un gran número de acuíferos en varias partes del mundo han sido identificados con problemas de concentraciones de As sobre los 50 $\mu\text{g}/\text{l}$. Entre los países más afectados está: Argentina, Chile, México, China, Hungría, Estados Unidos, Bangladesh y Vietnam. El norte de Chile registra concentraciones entre 100 y 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ en acuíferos en ambiente de oxidación, áridos y de alta salinidad (Figura 2.3) Smedley and Kinniburgh (2001).



Figura 2.3: Distribución de As documentado en aguas subterráneas en el mundo. Áreas en azul son lagos. Fuente: Smedley and Kinniburgh (2001)

En Chile el arsénico data de la antigüedad. Ha sido posible identificarlo en cuerpos de agua superficial y en momias encontradas en valles de la zona norte, especialmente cerca de los ríos Camarones y Loa Pedreros (2010). Ciertos estudios atribuyen la presencia del arsénico en esta región al vulcanismo Terciario y Cuaternario, desarrollado en esa área de cordillera Santander et al. (1994).

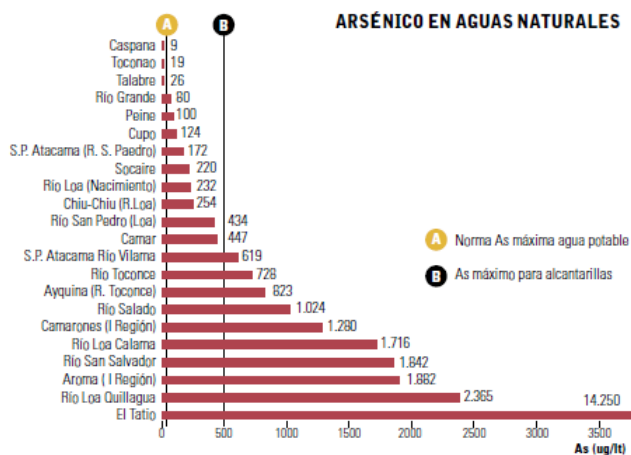


Figura 2.4: Arsénico en aguas naturales del norte de Chile. Fuente: Pedreros (2010)

En Chile el problema ha sido parcialmente resuelto con la instalación de plantas en grandes y medianas ciudades. Sin embargo, el problema persiste en el norte del país, típicamente asociado pequeñas comunidades rurales Bundschuh et al. (2012).

En la segunda región, la presencia natural de As se acentúa con el desarrollo de actividades mineras, que son la base de la economía regional. Algunos valores de concentración para cursos superficiales de la zona norte pueden ser vistos en la figura 2.4.

En Latinoamérica la población más afectada se encuentra dispersa en el área rural, ya que consume agua sin ningún tratamiento y desconoce el riesgo al que está expuesta Castro (2006).

2.2. Tecnologías de remoción

Existen alrededor de 14 tecnologías para remover arsénico del agua, con eficiencias que van desde 70 % hasta 99 % Castro (2006). La selección de una apropiada tecnología de remoción depende tanto de las características del lugar, como del agua a tratar. En particular depende de 1) aspectos técnicos: caudal de diseño, calidad del agua cruda y tratada, 2) aspectos ambientales: disposición de desechos, impacto ambiental de la obras y 3) aspectos económicos: costos de operación, instalación y mantención.

A continuación, se repasa brevemente las tecnologías disponibles para remoción de arsénico del agua, reportadas por Singh et al. (2015).

- Oxidación: El principal propósito de la oxidación es convertir el As(III) disuelto a As(V), que luego es seguido de la precipitación de As(V). La oxidación es realizada con químicos oxidantes comunes como dióxido de cloro, ozono, permanganato, óxido de manganeso, peróxido de hidrógeno, entre otros.

En una segunda etapa, se adiciona un proceso de filtración directa o coagulación-floculación-filtración, dependiendo de las características del agua. Esta corresponde a la tecnología más usada en grandes plantas de tratamiento de agua potable en Chile. Ahumada (2014)

La tasa de oxidación de As(III) en el agua puede ser incrementada con radiación UV en presencia de oxígeno o con oxidación fotocatalítica (PCO). La PCO de As(III) en suspensiones con pequeñas concentraciones de TiO_2 seguida de adsorción de As(V) en la superficie de TiO_2 en medios ligeramente ácidos, ha llevado la concentración de arsénico hasta límites normados.

Además, un nuevo método de oxidación es el tratamiento biológico que explota los procesos biológicos naturales de plantas y microorganismos.

- Coagulación-floculación: La adición de un coagulante seguida de la formación de un floc es una forma potente de remover arsénico de aguas. Los coagulantes cambian la carga superficial de sólidos para permitir la aglomeración. El producto final son partículas más grandes que sedimentan por gravedad.
- Adsorción: Proceso que usa sólidos para remover sustancias de soluciones líquidas o gaseosas. Ampliamente usado por su alta eficiencia, fácil operación y bajo costo. Re-

cientemente muchos estudios han desarrollado materiales basados en alúmina, carbón activado, óxido de hierro, arcillas y otros. La capacidad y velocidad de adsorción depende de la presencia de otros iones que compiten por los sitios de adsorción, además del pH del agua y especiación de arsénico.

- Intercambio iónico: Proceso físico químico donde un ion en la resina sólida es intercambiado por un ion del agua. La resina sólida es típicamente una red de hidrocarburo tridimensional elástica, que contiene un gran número de grupos ionizables, que pueden ser cambiados por iones de similar carga del agua, con más afinidad.
- Procesos de membrana: Las membranas son típicamente materiales sintéticos con billones de poros que actúan como una barrera selectiva. El movimiento de moléculas a través de la membrana requiere de una fuerza motriz y diferencia de presión entre los dos lados de la membrana.

Dado el tamaño de las especies de arsénico, sólo nanofiltración y osmosis inversa resultan adecuadas, presiones de 75-250 psi son requeridas, lo que implica un gran gasto energético, además de elevados costos de mantención y operación. Castro (2006)

En general estas tecnologías son costosas y complejas en su operación, se utilizan ampliamente en las grandes plantas de agua potable. Sin embargo, no son apropiadas para comunidades rurales, que corresponden a la población más afectada como se vio antes.

2.3. Sol-Arsenic

El proyecto Sol-Arsenic, apunta al desarrollo de una tecnología compacta de remoción de arsénico del agua, de bajo costo, alto rendimiento y fácil de operar.

La remoción del contaminante del agua, se basa en la utilización de dos nanomateriales: dióxido de titanía (TiO_2) y carbón activado (CA), que se añade en forma de polvo al agua en bajas concentraciones. Estos nanomateriales han sido diseñados especialmente para foto-oxidar el As(III) a As(V) en presencia de luz y adsorber el As(V) producido.

Para el funcionamiento de la tecnología, es básico una unidad de almacenamiento, donde se añade y mezcla homogéneamente los nanomateriales en el agua y un sistema reactor fotocatalítico, asistido por luz (solar y artificial), donde se irradia el flujo.

La tecnología funciona en dos etapas:

- Etapa inicial, en oscuridad en la unidad de almacenamiento, donde se añade el nanomaterial al agua y se deja actuar hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción de As(III).

- Etapa II, en que se irradia la solución en el reactor fotocatalítico, promoviendo la oxidación de As(III) a As(V), a la vez que el As(V) comienza a ser adsorbido. Esta etapa continúa hasta que se foto-oxida todo el As(III) y se llega al equilibrio de adsorción de As(V).

Concluidas las dos etapas, las especies disueltas en agua: As(III) y As(V) habrán sido adsorbidas en los nanomateriales, es decir que el As habrá sido removido del agua.

2.4. Determinación de arsénico

La necesidad del análisis y especiación de arsénico es crucial para conocer de manera certera los niveles de arsénico que pueden afectar aguas. A su vez, es imprescindible para desarrollar tecnologías de remoción de alta calidad Litter et al. (2010).

Históricamente, los métodos de colorimetría y gravimetría han sido usados para la determinación de arsénico. Aún así, estos métodos son semi-cuantitativos o escasamente sensibles. En años recientes, la adsorción espectrométrica atómica se ha vuelto el método de elección, dado que ofrece selectividad y sensibilidad en la detección de un amplio rango de metales, metaloides y no-metales, incluyendo arsénico WHO (2001).

Dentro de los métodos espectrofotométricos de análisis, se encuentra la espectrofotometría ultravioleta – visible (UV-Vis). Método utilizado, que se basa en la interacción entre radiación, principalmente electromagnética y materia y que presenta un límite de detección $20 \mu\text{g/l}$ WHO (2001).

Según la la ley de Lambert-Beer, la absorbancia de una solución, corresponde al logaritmo de la cantidad de intensidad de luz que absorbe la muestra y es directamente proporcional a la concentración del analito en solución.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \varepsilon CL \quad (2.1)$$

Donde A: Absorbancia medida, I: Intensidad de la luz transmitida, I_o : Intensidad de la luz incidente, ε : Coeficiente de absorción molar, característico de cada sustancia absorbente a cada longitud de onda, L: Longitud del camino óptico (distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra) y C: Concentración de la sustancia absorbente [mol/l].

Cuando un haz de radiación UV-visible atraviesa una solución que contiene un analito absorbente, la intensidad (I) que atraviesa la muestra es menor que la del haz incidente (I_o).

Es importante notar que la ley de Lambert-Beer se cumple para valores pequeños del producto εCL (0,01 a 0,1) y que la polaridad y el pH pueden afectar también la absorción de un compuesto Litter et al. (2010).

La determinación de concentración incluye un paso de reacción entre la especie y un compuesto que origina un derivado coloreado o absorbente en el UV-Vis. As(V) y el fosfato forman un complejo con molibdato reducido, que absorbe fuertemente en el rango infrarrojo (880 nm) Litter et al. (2010).

2.5. Nanomateriales

Los nanomateriales desarrollados especialmente para remover arsénico del agua, son carbón activado (CA), enfocado en la adsorción de arsénico y dióxido de Titania (TiO_2), con la

función de foto-oxidar As(III) a As(V), además de adsorber arsénico.

2.5.1. Carbón activado

Se ha reportado que el CA presenta una amplia área de superficie, un alto grado de reactividad de superficie y una favorable distribución en el tamaño de poro, todas características propicias para la adsorción Soltani et al. (2015).

La adsorción con CA, es por lo tanto una tecnología atractiva para el tratamiento de metales pesados de desechos industriales. Sin embargo, el costo del CA contra su capacidad de ser regenerado con eficiencia en ciclos consecutivos, han limitado su uso. Por otro lado, un precursor de bajo costo, como son los desechos de la agricultura, se ha propuesto como la nueva solución al tratamiento de aguas Soltani et al. (2015).

En el diseño del CA para Sol-Arsenic se estudió dos precursores: cáscara de arroz y aserrín de pino, ambos desechos de la agroindustria que cumplen con las condiciones básicas de sólido microparticulado, humedad $<10\%$, cenizas entre 1% y 3% y volátiles máximo esperado de 60% . Además, se probó la activación física y química frente a distintas condiciones de pH del medio García (2016).

De todo lo anterior, se obtuvo que el diseño más potente para el proceso de adsorción y foto-oxidación de arsénico, resulta ser el CA con precursor de aserrín de pino y activación física con CO_2 y adición de hierro.

La preparación de este CA requiere de tres fases: 1) Carbonización bajo los $700^\circ C$ en ausencia de oxígeno 2) Activación física, a $800^\circ C$ en presencia de gases oxidantes, en este caso CO_2 y finalmente 3) Dopaje con hierro, donde el CA se mezcla con solución de $FeCl_3$.

La primera fase de la preparación, apunta al enriquecimiento de carbono del precursor y a la formación de macroporos. Mientras la segunda etapa, desarrolla la formación o desaparición de microporos, colapsándolos, aumentando su área superficial. Finalmente, el dopaje ayuda a la afinidad electroquímica entre As y CA. Con todo lo anterior se propicia tanto la adsorción física como química.

Las propiedades texturales de este CA seleccionado son: pH superficial (pHz) de 9.5, un área superficial de $417\ m^2/g$ y un radio promedio de poro de 1.23 nm. Además, la concentración de CA determinada como óptima para la remoción de As es $0.1875\ g/l$ García (2016).

2.5.2. Dióxido de titania

El TiO_2 es un material ampliamente usado en fotocatalisis debido a que tiene un gran poder oxidante de sus poros y una gran fotoestabilidad y selección redox Su et al. (2004). Se ha reportado su alta eficiencia en la oxidación de As(III) a As(V). Sin embargo, el TiO_2 en general tiene una baja área de superficie y por lo tanto, baja capacidad de adsorción. Además

la dificultad de reusar el material ha limitado su uso Fostier et al. (2008).

TiO_2 es el fotocatalizador más activo reportado, cuyo requerimiento de energía de fotón va entre $300\text{ nm} < \lambda < 390\text{ nm}$. Además permanece estable después de repetidos ciclos, sin producir productos tóxicos Chong et al. (2010).

Entre las aplicaciones más comunes del TiO_2 , está la fotocatalisis, los dispositivos sensores, pintura y paneles solares Reyes et al. (2008).

Las propiedades del TiO_2 son función de su estructura, tamaño de partícula y morfología, y por lo tanto del método de síntesis. El TiO_2 existe en 3 fases cristalinas: anatasa, brookita y rutilo, siendo la anatasa la de mayor fotoactividad Reyes et al. (2008).

Para diseñar el TiO_2 utilizado en Sol-Arsenic, se sintetizó nanopartículas a partir de los dos métodos existentes: sol-gel e hidrotermal, con lo que se obtuvo distintas macroestructuras: nanopartículas, nanotubos y nanofibras. De las anteriores, se seleccionó aquella que resultó más eficiente en foto-oxidación, correspondiente a nanopartículas sintetizadas mediante sol-gel García (2016), que se observa en la figura 2.5.

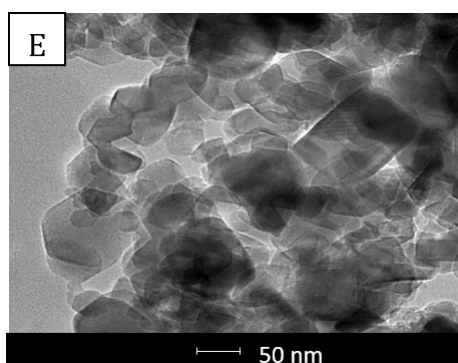


Figura 2.5: Nanopartículas de TiO_2 diseñada. Fuente: García (2016)

El método de preparación sol-gel consiste en las reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de titania $Ti(OR)_n$ para formar oxopolímeros, que luego son transformados en una red oxidante, calcinando a 400°C el material. Además se ha observado que el valor del pH inicial cumple un importante rol en el tamaño de las partículas Su et al. (2004).

Las propiedades del TiO_2 seleccionado son: Proporción de anatasa/rutilo 93/7%, separación de bandas de 3.17 eV, tamaño promedio de partículas de 50 nm y un área superficial igual a $29.6\text{ m}^2/\text{g}$. Y finalmente, la carga óptima determinada de TiO_2 para foto-oxidación es de 0.375 g/l García (2016).

2.5.3. Floculación de partículas

El fino tamaño de partícula de TiO_2 , junto con su gran proporción área superficial-volumen y energía superficial crean una gran tendencia a la aglomeración del catalizador durante la operación. Chong et al. (2010)

La conglomeración de nanopartículas de TiO_2 resulta en una reducción en el área superficial efectiva necesaria para la maximización de la actividad fotocatalítica. Para resolver esto, mucha atención ha sido puesta en el uso de silica en el método de sol-gel. Y la adición de electrolitos de fosfato o grupos ácidos de carboxilo, usados como agente dispersante. Tseng and Lin (2003)

Tseng and Lin (2003) estudio la reología y estructura coloidal de partículas de TiO_2 con tamaño 7-20 nm, área superficial específica de $323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y mayor fracción de anatasa, disueltas en agua destilada con concentración volumétrica (ϕ) entre 0.05 a 0.12, en un rango de velocidad de corte $10\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$, a 25°C . A continuación se resumen sus mayores resultados.

Como es visto en la figura 2.6 un comportamiento pseudo-plástico se observa para todas las suspensiones en el mayor rango de velocidad de corte examinado. Además, se revela que los conglomerados de partículas en suspensión son rotos en unidades menores con la aplicación de fuerzas, con lo que la resistencia a fluir es reducida, causando viscosidades menores con el aumento de velocidad de corte. Para $\phi=0.05$ la reducción de viscosidad aparenta estabilizarse para $\gamma > 700 \text{ s}^{-1}$. Esto sugiere que el solvente llena el espacio entre partículas en forma continua, por lo que la contribución de interacciones entre partículas a la viscosidad se vuelve mínima.

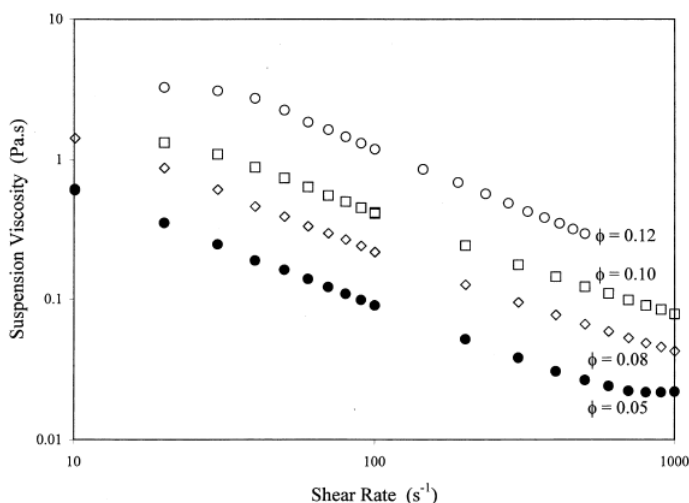


Figura 2.6: Viscosidad y tasa de deformación, dependencia de coloides de TiO_2 a diferentes ϕ . Fuente: Tseng and Lin (2003)

Además, la viscosidad relativa, η_r , incrementa exponencialmente con ϕ ($\eta_R = 13,47e^{35,98\phi}$) esto sugiere que las interacciones entre partículas (más específicamente, el potencial atractivo entre partículas) se vuelve más pronunciado como ϕ aumenta. Tseng and Lin (2003)

Yang et al. (2001) trabajó con TiO_2 de diámetro promedio 237 nm, densidad 385 kg/m^3 y fracción de anatasa 99 % y estudió los efectos de la distribución del tamaño de partícula, concentración de sólidos, temperatura y pH en el comportamiento reológico de suspensiones de TiO_2 , como se resume a continuación.

Las suspensiones exhiben un comportamiento Newtoniano para bajas fracciones volumétricas ($\phi = 0,109$) y no Newtoniano cuando ϕ es mayor que un valor crítico.

En cuanto al efecto de la temperatura, como es de esperar la viscosidad disminuye con el aumento de temperatura. Además, es interesante notar que la suspensión experimenta para $\gamma = 10\text{s}^{-1}$ y 50°C un comportamiento dilatante. Como se observa en la figura 2.7.

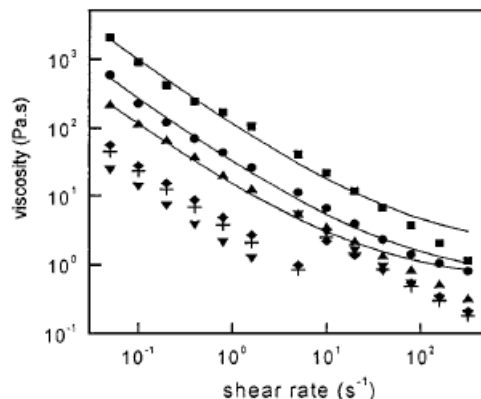


Figura 2.7: Relación entre viscosidad y velocidad de corte para diferentes temperaturas, 20°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C , 70°C de arriba hacia abajo. Fuente:Yang et al. (2001)

Las fuerzas coloidales incrementan con la interacción entre cargas. A pH 5-6.5 para el dióxido de titanía, las fuerzas de Van der Waals no se abren, entonces la suspensión está en su estado más floculada y la dispersión en el agua más disminuida, exhibiendo una máxima viscosidad. Como se ve en la figura 2.8

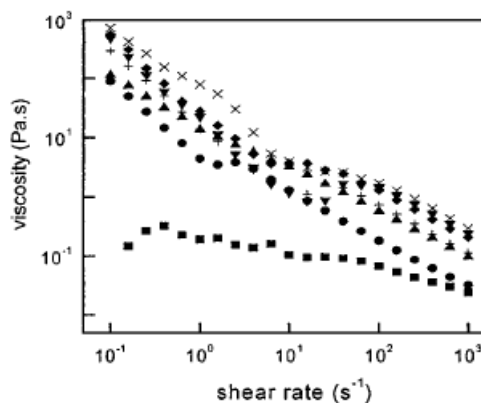


Figura 2.8: Efecto del pH en la viscosidad. pH 1.19, pH 1.80, pH 3.70, pH 5.04, pH 6.50, pH 8.71, pH 9.09. Fuente:Yang et al. (2001)

Respecto al carbón activado, no hay reportes de estudios de reología de nanopartículas de carbón, sino solo de nanotubos. Es algo sorprendente que incluso el campo de la reología de los nanotubos de carbón sea una disciplina escasamente desarrollada. Hay algunos atributos únicos que ponen estas partículas aparte de otros polímeros y coloides. En primer lugar, estos son notoriamente difíciles de dispersar y otra característica es su rigidez y relación de aspecto. Hobbie (2010) Siendo esta relación de aspecto lo que difiere del comportamiento de una nanopartícula.

Finalmente, se ha visto que TiO_2 con contenido de CA menor o igual al 13% en peso, no forman conglomerados, pero son adsorbidas en la superficie de AC, desarrollándose una

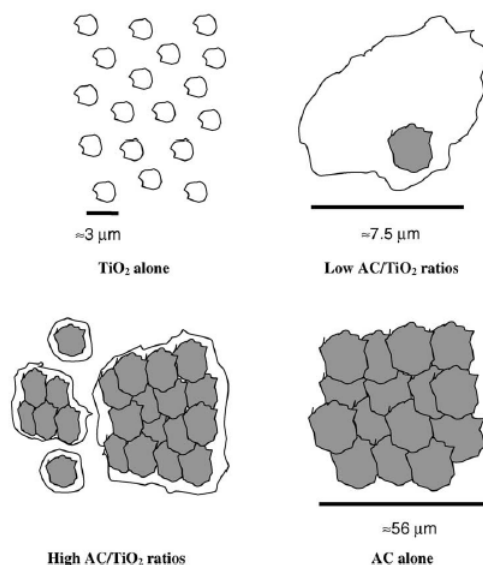


Figura 2.9: Conglomerados con bajo y alto contenido de CA. Fuente: Araña et al. (2003)

distribución homogénea de tamaño. Lo que permite la transferencia de cargas e incrementa la capacidad de catálisis.

Al contrario, catalizadores con mayor contenido de CA tienen una distribución más heterogénea. Las partículas de TiO_2 no se dispersan en la superficie de CA, pero tienden a formar conglomerados como CA lo hace. Adicionalmente, estos casos decantan mucho más lento en comparación a bajos contenidos de CA. Araña et al. (2003). Un esquema de la situación es presentado en figura 2.9

En el caso estudiado, la masa de CA respecto a TiO_2 están en relación 2:1, por lo tanto se ubica en el segundo caso con CA mayor al 13 %.

Los resultados presentados anteriormente, no pueden ser utilizados directamente debido a que la interacción entre partículas, depende de las propiedades y grupos funcionales específicos de cada nanomaterial diseñado.

2.6. Fenómenos de superficie

2.6.1. Adsorción de arsénico

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define adsorción como “Incremento en la concentración de una sustancia disuelta, en la interfaz de un condensado y una capa líquida o gaseosa, debido a la operación de fuerzas superficiales”. Mientras desorción lo define como “El opuesto a adsorción, es decir, disminución en la cantidad de sustancia adsorbida” IUPAC (2014). Luego, los fenómenos de adsorción y desorción son usados para indicar la dirección en la cual la concentración tiende el estado de equilibrio. La relación, a

temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio o concentración, es conocida como isoterma de adsorción Rouquerol et al. (1998).

En general, la adsorción es un fenómeno que requiere de ciertas características del adsorbente para que sea viable su uso en la industria, entre ellas: selectividad, capacidad y vida útil. Pal (2015) Además entre los desafíos de la adsorción con nanomateriales está el generar un material soporte, como un lecho, la posterior separación del nanomaterial de la solución y la regeneración del nanomaterial para ser reutilizado Lata and Samadder (2016).

La adsorción puede ser física o química, dependiendo de la interacción adsorbato y adsorbente. La adsorción física es debido sólo a fuerzas de atracción de Van der Waals. Mientras la adsorción química involucra interacciones químicas entre la superficie sólida del adsorbente y las moléculas de soluto Pal (2015).

Las isotermas de adsorción son usadas para entender el mecanismo de adsorción y cuantificar la distribución del adsorbato en la interfaz. La isoterma de Langmuir está basada en el concepto de una monocapa de adsorción, donde el microporo y adsorbato son de similar tamaño, tal que se alcanza una concentración de saturación. Luego, están las isotermas conocidas como BET, basadas en multicapas de adsorción Pal (2015).

Ha sido reportado tanto para el arsenito como arseniato, que el proceso de adsorción en nanopartículas, posee 3 pasos: (1) migración a la superficie, (2) disociación o desprotonación de complejos y (3) Complejación con la superficie. La ruta, en general, seguida por el adsorbato, parte por la difusión a la superficie externa, que depende del potencial de difusión, definido por la relación entre concentración de adsorbato y área superficial externa disponible. Luego sigue la difusión entre los espacios de poro, para llegar a los sitios de poro activos, donde será adsorbido ya sea de forma física o química Lata and Samadder (2016).

La capacidad de adsorción de arsénico de un material depende de las propiedades del adsorbente, las propiedades químicas del adsorbato, temperatura, pH y fuerza iónica. La adsorción de iones metálicos, es más compleja que la de componentes orgánicos, debido a que las cargas iónicas afectan la cinética de remoción de la solución Mohan and Pittman (2007).

Por otra parte, la comparación de datos de desorción con isotermas de adsorción, sugieren que la adsorción de arsénico es un proceso reversible. Más aún, sería posible incrementar la eficiencia de recuperación de carbón activado, en particular, casi al 100 %. Este es uno de los objetivos más importantes del proceso de adsorción, puesto que permite la regeneración del sorbato extenuado a través de la desorción del contaminante capturado Di Natale et al. (2013).

Varios modelos matemáticos han sido propuestos para describir la información de adsorción, que en general pueden ser clasificados en modelos de adsorción de reacción y modelos de adsorción de difusión. El primero originado en la cinética de reacción química, está basado en el proceso completo de adsorción. Mientras los modelos de difusión se construyen en la base de 3 pasos: (1) difusión a través de la película líquida alrededor de la partícula adsorbente, (2) difusión en el líquido contenido en los poros (difusión interna o intrapartícula), y (3) adsorción y desorción entre el adsorbato y los sitios activos Qiu et al. (2009).

De los modelos cinéticos revisados se encuentra que para describir la adsorción de plomo y cobre en carbón activado ha sido usado una función doble exponencial (DEM). Proceso dividido en dos etapas: rápida difusión externa e interna, seguida de lenta difusión intrapartícula. Que corresponde a un modelo particularmente adecuado para modelar adsorción de metales pesados Qiu et al. (2009).

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_a} \exp(-K_1 t) - \frac{D_2}{m_a} \exp(-K_2 t) \quad (2.2)$$

Donde D_1 (mmol/l) y k_1 (1/min) son parámetros de velocidad de adsorción y difusión de la etapa rápida respectivamente y D_2 , K_2 , de la etapa lenta. q_e, q_t (mg/g) son la capacidad de adsorción en el equilibrio y tiempo t .

Sin embargo, los valores de constantes no son suficientes para describir e interpretar la influencia de difusión interna o externa.

2.6.2. Foto-oxidación de arsénico

La oxidación de As(III) con oxígeno atmosférico es termodinámicamente posible, pero muy lento. El proceso puede ser acelerado con radiación UV. Sin embargo, no llega a tener una eficiencia tal que tenga una aplicación en remoción de arsénico del agua Litter et al. (2009).

El fenómeno de fotocatalisis, se define según IUPAC como “Cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación, bajo la acción de radiación ultravioleta, luz visible o infrarojo, en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe luz y es involucrado en la transformación química de la reacción asociada” IUPAC (2014).

Un número importante de características de la fotocatalisis han incrementado sus aplicaciones en el tratamiento de aguas, como: (1) operación a temperatura y presión ambiente, (2) completa mineralización sin contaminación secundaria y (3) bajos costos de operación Chong et al. (2010).

El semiconductor TiO_2 ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador debido a su electrón solitario ubicado en su orbital exterior. Cuando la superficie de TiO_2 es iluminada con fotones de energía $h\nu$ igual o superior a la energía de la brecha de bandas E_g , usualmente 3.2 eV (anatasa) o 3.0 eV (rutilo), el electrón es fotoexcitado hacia la banda de conducción cb , dejando un espacio en la banda de valencia vb . Esto crea un par electrón-hueco ($e_{cb}^- - h_{vb}^+$) Chong et al. (2010).

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras A , mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donora D (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido). Cada ion formado luego reacciona para formar los intermediarios y los productos finales Herrmann (2010). Como se esquematiza en la figura 2.10.

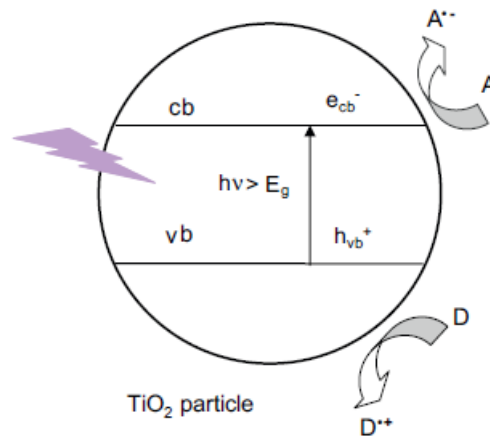


Figura 2.10: Esquema de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Fuente: Litter et al. (2009)

Existen ciertos parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotoreacción: 1) la masa del catalizador y concentración inicial de adsorbato, que son directamente proporcionales, hasta un valor límite que depende de la geometría del foto-reactor, 2) la longitud de onda, sigue el espectro de absorción del catalizador hasta el umbral igual a la energía E_g y 3) la temperatura óptima generalmente, está comprendida entre los 20 y 80 °C, por lo que concentradores de energía solar deben ser refrigerados Herrmann (2010).

La cinética de oxidación de As(III) ha sido investigada para concentraciones iniciales de 100 $\mu g/l$ y diferentes concentraciones de TiO_2 . Encontrándose que la concentración de As(III) decrece exponencialmente durante la irradiación, con correlaciones sobre 0.9 en todos los casos. Matemáticamente estos resultados pueden ser descritos con una ley de cinética de primer orden. Se ha encontrado que k varía entre 0.0025 y 0.1079 s^{-1} , dependiendo de la concentración de TiO_2 utilizada Bissen et al. (2001).

$$C_{As(III)} = C_o \exp(-kt) \quad (2.3)$$

Con $C_{As(III)}$: Concentración de As(III) en el tiempo, C_o : Concentración inicial de As(III) y k : Constante cinética de primer orden.

2.7. Reactores Químicos

Se llama reactor químico a cualquier dispositivo usado para llevar a cabo una reacción química. Esta transformación química es desarrollada para producir o eliminar un compuesto químico. Las principales características de un reactor a escala macroscópica son las fases presentes y el modo de operación.

Respecto a las fases, se distingue entre los siguientes casos: Sistema de una fase (líquida o gaseosa) y sistema multifase o sistema heterogéneo (combinación de dos más fases). En

estos últimos es importante distinguir si la fase sólida es parte de la reacción o actúa como un catalítico y no es consumido.

En cuanto al modo de operación, los reactores pueden ser clasificados como: batch o continuo.

En modo batch (figura 2.11), que es el reactor más simple que existe, los reactantes son añadidos al reactor y la transformación química se desarrolla como función del tiempo. A veces se llama a estos dispositivos sistema cerrado, porque no hay entradas ni salidas.

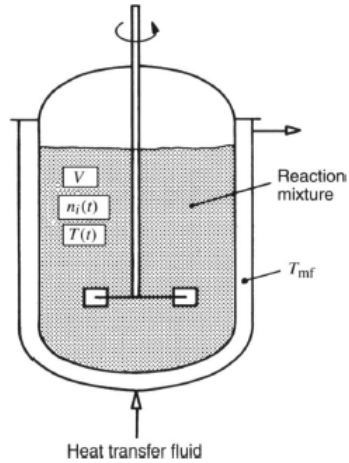


Figura 2.11: Reactor batch. Fuente: Trambouze and Euzen (2004)

Existen distintos tipos de agitadores, para hacer circular el flujo en un tanque. Los más comunes se clasifican en:

- Hélices
- Turbinas
- Anclas, con gran radio de acción
- Tornillo de Arquímedes

En la elección del mezclador más apropiado, es un elemento clave la viscosidad del fluido. En la figura 2.12 se indica el rango de uso de cada uno.

Por último, la potencia de disipación de un agitador (Φ), en el caso de agitadores con aspas, sólo depende de el número de Reynolds, que se define como

$$Re_{tanque} = \frac{\rho N_R D_A^2}{\mu} \quad (2.4)$$

Donde N_R : Velocidad de rotación del agitador (s^{-1}), D_A : Diámetro de las aspas (m), ρ : Densidad del fluido(kg/m^3), μ :Viscosidad dinámica(Pa s).

En general, en sistemas de agitación es aceptado que:

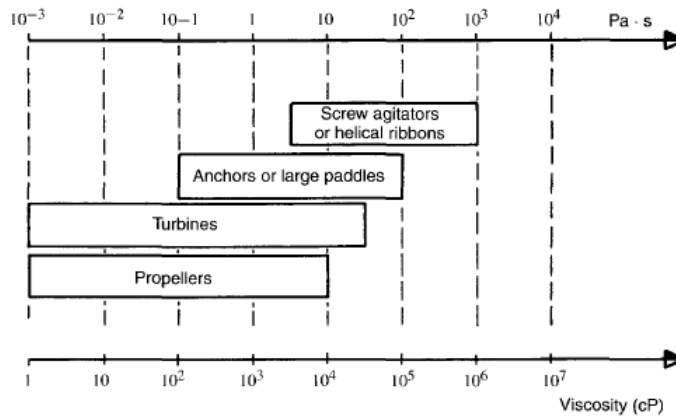


Figura 2.12: Rango de viscosidad de uso de varios tipos de agitador. Fuente: Trambouze and Euzen (2004)

$Re < 10$: Laminar

$10 < Re < 10000$: Transición

$Re > 10000$: Turbulento

En contraste, los dispositivos continuos, conocidos como sistemas abiertos, están equipados con entradas para introducir los reactantes y salidas donde los productos son retirados.

En un sistema continuo, las fases en el reactor se supone que fluyen desde el punto de introducción hasta el punto de descarga. Este flujo interno depende de la estructura del dispositivo y se clasifican en 2 modelos ideales:

- Flujo pistón, que ocurre cuando un fluido de baja viscosidad fluye a alta velocidad en un tubo. (Figura 2.13)
- Mezcla completa.

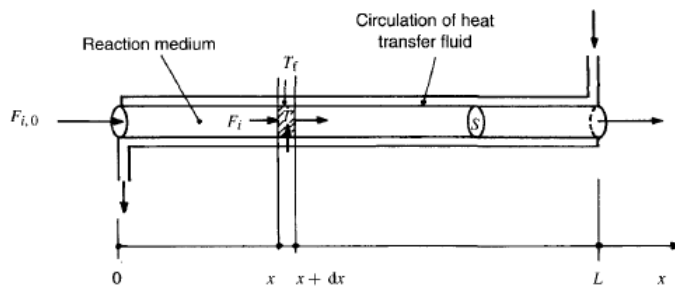


Figura 2.13: Reactor tubular continuo. Fuente: Trambouze and Euzen (2004)

Sin embargo, un reactor tubular real difiere en el perfil de velocidad de flujo pistón, como se ilustra en la figura 2.14. El perfil de velocidad de escurrimiento laminar es parabólico, mientras el régimen turbulento tiende a ser plano con el incremento del número de Reynolds. Trambouze and Euzen (2004)

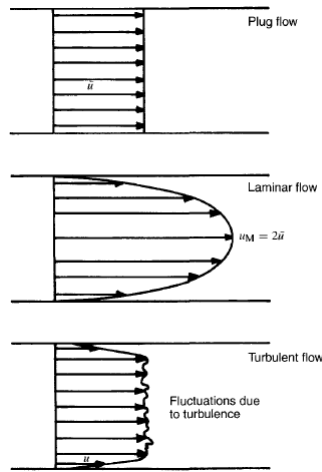


Figura 2.14: Perfiles de velocidad para varios regímenes de escurrimiento en tubería

A escala macroscópica, el número de Reynolds corresponde a un parámetro adimensional, que diferencia cuantitativamente el tipo de escurrimiento turbulento del laminar, se define como:

$$Re_{tuberia} = \frac{UL}{\nu} \quad (2.5)$$

Donde U : Velocidad media del flujo, L : Largo característico (diámetro) ν : Viscosidad cinemática. En que para el caso de escurrimiento en tuberías, la longitud característica del problema corresponde al diámetro de la tubería.

Para tuberías, en general es aceptado que:

$Re < 2000$: Laminar

$2000 < Re < 4000$: Transición

$Re > 4000$: Turbulento

Cuando un fluido entra a un recipiente de volumen V , en estado permanente (Caudal de entrada = caudal de salida = Q), el tiempo promedio de residencia se define $\theta = V/Q$ que puede diferir del tiempo real de residencia de una molécula dependiendo del tipo de escurrimiento.

En rigor, el flujo estudiado es del tipo trifásico, compuesto de: agua, aire y conglomerados de nanomaterial que no se degradan en la reacción. Es de interés que estos conglomerados de nanomaterial viajen en suspensión, homogéneamente distribuidos en el agua y en conjunto con burbujas de aire, necesarias para foto-oxidar el contaminante, en flujo turbulento para promover la mezcla.

El primer sistema experimental desarrollado corresponde a un reactor batch de pequeña escala, mientras el segundo sistema, correspondiente a la maqueta de una planta de trata-

miento real, está compuesto de un reactor batch de mayor escala mas un sistema continuo en tubería.

2.7.1. Reactores Fotocatalíticos

Los reactores fotocatalíticos para tratamiento de aguas pueden ser clasificados en dos configuraciones principales, dependiendo del estado del fotocatalizador: (1) Reactor con partículas de fotocatalizador suspendidas y (2) reactor con fotocatalizador inmovilizado en un soporte fijo continuo.

Sin embargo, un soporte fijo reduce la cantidad de sitios activos e incluso incrementa las limitaciones de transferencia de masa. Por esto, la aplicación de TiO_2 suspendida es usualmente preferida, pese a que es necesario un paso adicional para la post separación del catalizador Chong et al. (2010).

Entre las diferentes formas que puede adoptar el reactor, la usual es la tubular debido a la sencillez de manejo del fluido. Uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo, ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los valores prácticos de diámetro para fotorreactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm. Otro factor que influye de forma importante sobre la concentración óptima de catalizador es la forma en que incide la radiación y evitar cualquier posible sedimentación del catalizador Blanco (2005).

Capítulo 3

Montaje y Metodología Experimental

En este capítulo se describen los elementos principales del montaje experimental y su puesta en marcha. Además se incluye la metodología experimental y procesamiento de datos.

3.1. Diseño Experimental

El trabajo experimental se divide en dos etapas. Por una parte, pruebas en sistema batch a pequeña escala, en laboratorio de Ciencia de los Materiales. Mientras por otra parte, se realizan experimentos sobre maqueta de una planta de tratamiento real, en laboratorio de hidráulica Francisco Javier Domínguez. Ambos laboratorios están ubicados en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.1.1. Diseño Sistema Batch

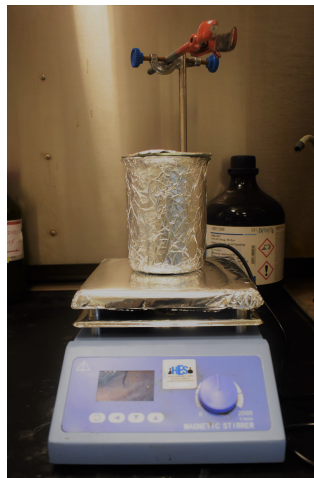


Figura 3.1: Sistema batch

El sistema batch consiste en un sistema sencillo y a escala de laboratorio, donde se realizan pruebas piloto para estimar la cinética química de adsorción y foto-oxidación del nanomaterial.

El sistema se compone de: un vaso precipitado de 500 ml con tapa que se envuelve en papel metálico, para evitar la oxidación natural de As(III) a As(V), una placa agitadora magnética y un sensor de temperatura y pH, como se observa en la figura 3.1.

En el caso de experimentos de foto-oxidación, se utiliza un simulador solar, con 12 lámparas (8 UV visible + 4 UVA), al interior del cual se realiza el experimento (Figura 3.2).



Figura 3.2: Fotorreactor, simulador solar

La placa agitadora magnética hace girar una barra magnética recubierta de plástico al interior del vaso. La barra utilizada para agitar la solución es de 4 cm. Además, es posible fijar el número de revoluciones por segundo entre 100 y 2000 Hz y la temperatura sobre la placa.

3.1.2. Diseño Sistema Prototipo

El prototipo consiste en una instalación experimental, en la cual se realiza una etapa previa de estudio a lo que sería una planta de tratamiento de aguas real. En este prototipo, se desea estudiar el funcionamiento de la tecnología en un sistema continuo, pudiendo variar características del flujo y tiempos de retención.

El sistema está formado por un estanque, una sección fotocatalítica, un sistema de impulsión, un sistema de enfriamiento y la línea que conecta los elementos anteriores: manguera y conexiones, como se observa en la figura 3.4. Donde todas las uniones son selladas con silicona, tal que se eviten filtraciones que puedan ser focos de contaminación.

A continuación se describe en detalle cada una de las unidades.

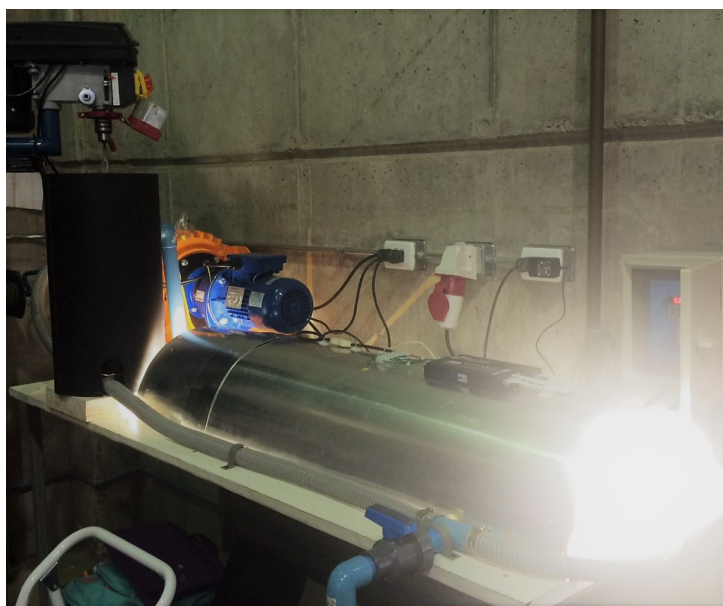


Figura 3.3: Foto de equipo Sol-Arsenic elaborado, sistema prototipo

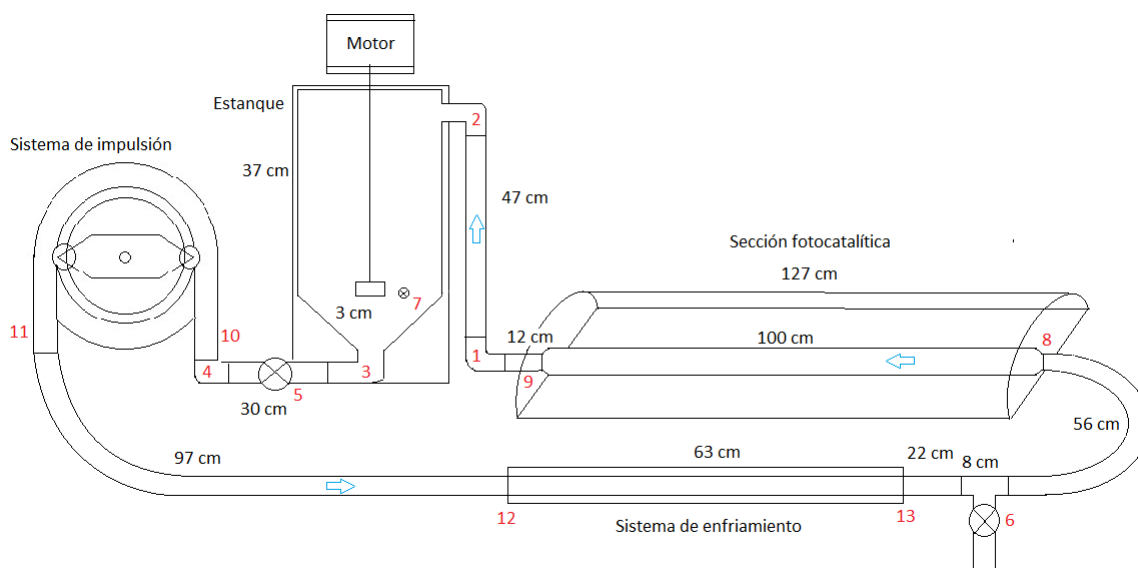


Figura 3.4: Esquema del sistema prototipo, conexiones enumeradas.

3.1.2.1. Estanque

El estanque corresponde a una estructura cerrada de acrílico negro, con un sistema de agitación integrado, que corresponde a un reactor batch que imita el montaje de laboratorio, pero de mayor escala.

En la etapa inicial, la válvula que va a continuación se mantiene cerrada, para que el nanomaterial se mezcle y la adsorción de As(III) ocurra en el estanque, en oscuridad. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción de As(III), se abre la válvula, para dar paso al escurrimiento hacia el foto-reactor, donde inicia la foto-oxidación y simultánea adsorción

de $As(V)$. La válvula se deja abierta, permitiendo la recirculación hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción de $As(V)$.

La estructura es un cilindro con base cónica, que se une al sistema en la entrada y salida mediante codos de pvc. Sus dimensiones son: diámetro de 0.25 m, alto externo (h) de 0.37 m y alto central (H) de 0.40 m, con lo que se obtiene una capacidad máxima de 18 l. (Figura 3.5)

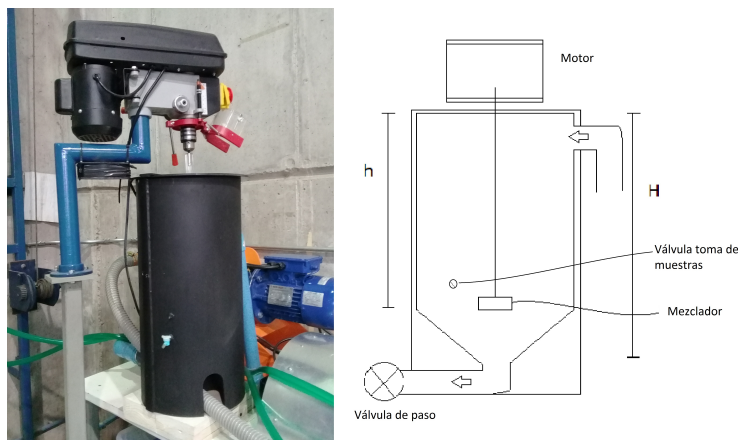


Figura 3.5: Estanque con sus conexiones

El sistema de agitación, corresponde a un mezclador con forma de hélice con 4 aspas de 2 cm, que rota sobre un eje vertical, conectado a un motor que permite regular la velocidad de agitación.

Además, el estanque cuenta con una pequeña válvula de 3 mm de diámetro desde donde son tomadas las muestras.

3.1.2.2. Sección Fotocatalítica

Esta sección es donde sucede la fotocatalisis dado que el flujo permanece irradiado y no en oscuridad como en el resto del sistema.

El foto-reactor posee una configuración tipo cilindro parabólico compuesto (CPC), que corresponde a una parábola truncada de alto 20 cm y ancho 32.2 cm como se observa en la figura 3.6, además tiene 1.27 m de largo. Está forrado en material reflectante y tiene instaladas 5 lámparas tipo tubo fluorescente: 4 UV visible y 1 UVA, que simulan la radiación solar.

Al interior del foto-reactor, se encuentra un tubo de borosilicato, de medidas de 1 m de largo y 4 cm de diámetro, por donde escurre el fluido.

Además la base del sistema, corresponde a un colector solar, con forma parabólica de aluminio que sirve como material reflector de la luz.



Figura 3.6: Perfil transversal de sección fotocatalítica.

3.1.2.3. Sistema de Impulsión

El sistema de impulsión es requerido dado que el flujo se hace recircular en el sistema y debe ser levantado para reingresar en el estanque desde su parte superior.



Figura 3.7: Bomba peristáltica y motor

La bomba es de tipo peristáltica, modelo DFCA 050, marca Dulco con un motor marca Ber-Mar (figura 3.7), modelo 3PH. La presión máxima de operación es de 8 bar, con una capacidad máxima de bombeo para esta presión de 2400 L/h, como se observa en la curva de potencia de la bomba, figura 3.8, el volumen de bombeo por revolución es 1.46 L/rev.

Además, para el accionamiento de la bomba, se utiliza un variador de frecuencia, que se conecta al motor de la bomba y regula indirectamente la velocidad de rotación de los rodillos. Estos rodillos aplastan la manguera de elastómero que impulsa el fluido como se ve en la figura 3.9.

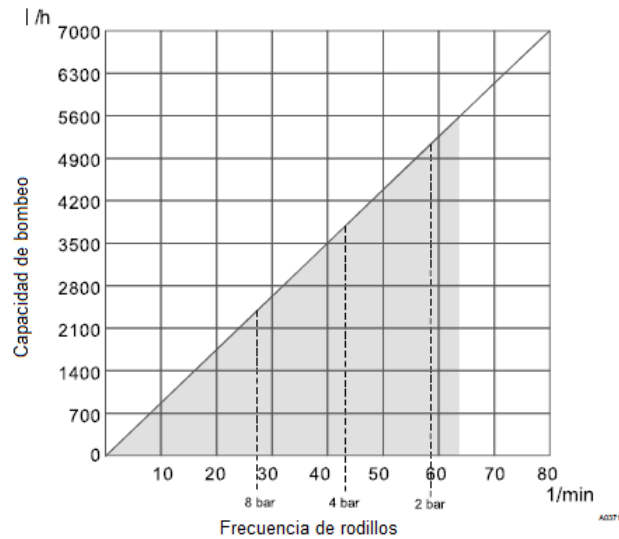


Figura 3.8: Curva de potencia de la bomba. Fuente: Folleto de bomba DFCa ProMinent

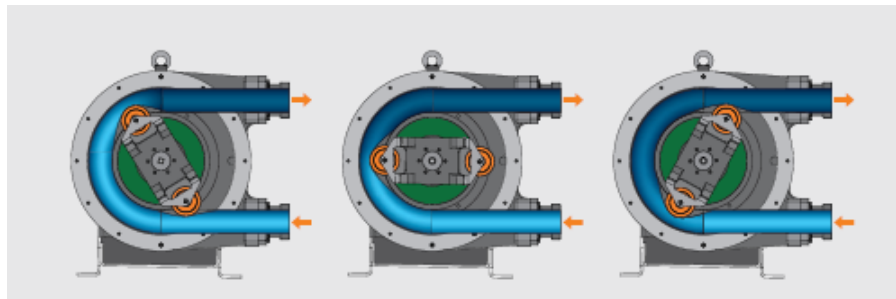


Figura 3.9: Sistema de impulsión de la bomba. Fuente: Folleto de bomba DFCa ProMinent

3.1.2.4. Sistema de Enfriamiento

El sistema de enfriamiento es el conjunto de elementos que tiene como objetivo eliminar el exceso de temperatura ocasionado por la operación del motor del sistema de agitación del estanque, la bomba y la sección fotocatalítica.

El elemento principal del sistema de enfriamiento corresponde a un intercambiador de calor, instalado en la línea de tuberías, es de contacto indirecto y utiliza agua fría para intercambiar calor. En la figura 3.10 se observa el intercambiador de calor, que está recubierto en papel metálico para mantener la sección en oscuridad.



Figura 3.10: Intercambiador de calor.

Además, se utilizan 3 ventiladores ubicados uno en el motor del agitador del estanque y dos en la sección fotocatalítica para disipar el calor producido en estas secciones.

3.1.2.5. Línea y Conexiones

La línea que conecta los elementos del sistema corresponde a una manguera oscura de 3.2 cm de diámetro y largo 3.45 m.

Además existen 13 singularidades en el sistema, enumerados en la figura 3.4. Correspondientes a conexiones entre elementos que son: un codo después de la sección fotocatalítica, un codo a la entrada y uno a la salida del estanque y un codo en la bomba (1-4), todos de pvc.

También se utilizan 3 válvulas mariposa en el sistema: 2 conectadas en la línea, una para vaciar el sistema, ubicada después del intercambiador de calor y otra, como llave de paso después del estanque, para separar la etapa inicial de la etapa de recirculación. Ambas válvulas son de 4 cm de diámetro.

La válvula restante, es 3 mm de diámetro, está ubicada en el estanque y permite la toma de muestras de pequeños volúmenes.

Las 3 válvulas mencionadas están señaladas con los números: 5, 6 y 7 respectivamente a como fueron nombradas, en la figura 3.4

Por último están los cambios de sección, números 8-13, en que se pasa de 3.2 cm de diámetro de la manguera a 4 cm de diámetro en el foto-reactor y enfriador.

3.1.3. Agua de Estudio

El agua de estudio corresponde a una solución de agua destilada con arsénico en concentración de 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$. En el caso de experimentos de foto-oxidación y adsorción de As(III) en batch y experimentos en prototipo se utiliza una solución de As(III). En la caso de experimentos de adsorción de As(V) en batch, se utiliza una solución de As(V).

Para preparar el agua de estudio se emplean sales de arsénico que se disuelven en agua destilada, a las que se ajusta el pH y se trabajan a temperatura ambiente.

Para el caso de soluciones de As(III), se utiliza sal NaAsO_2 y en el caso de soluciones de As(V) se utiliza sal $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La cantidad de sal necesaria que se debe disolver, se calcula con el peso molecular de la sal y el arsénico (74.92 g/mol) y la pureza de sal utilizada.

$$m_{sal} = C_{As} \times V_{agua} \times \frac{1}{PM_{As}} \times PM_{sal} \times P_{sal} \quad (3.1)$$

Donde m_{sal} : masa requerida de sal, C_{As} : concentración de As deseada(g/L), V_{agua} : Volumen

de agua destilada en que se va a disolver (L), PM_{As} : Peso molecular As (g/mol), PM_{sal} : Peso molecular sal (g/mol) y P_{sal} : pureza de la sal (%)

Finalmente, se ajusta el pH de la solución a pH neutro, igual a 7.0 ± 0.1 , agregando ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, según se necesite bajar o subir el pH respectivamente.

En cuanto a la temperatura, esta variable del agua se controla constantemente y se trabaja entre 20 y 25°C en batch y entre 10 y 15°C en prototipo.

3.2. Metodología Experimental

3.2.1. Experimentos en batch

En batch se realizan 3 tipos de pruebas: Adsorción de As(V), adsorción de As(III) y foto-oxidación. Los 3 tipos de pruebas tienen un procedimiento similar que se describe a continuación, indicando además los cambios que se deben realizar en cada una.

1. **Preparación del montaje:** Primero se debe armar el sistema batch y ordenar el material de trabajo. Luego se debe preparar el agua de estudio. Solución de As(V) en el caso de experimentos de adsorción de As(V) y solución de As(III) para pruebas de adsorción de As(III) y foto-oxidación. Esta agua de estudio debe ser añadida al vaso precipitado instalado sobre placa agitadora con barra imán en su interior. Aquí es importante registrar la temperatura y el pH del agua. Luego, se debe fijar el número de revoluciones por minuto (rpm) a la placa y dar inicio a la agitación.
2. **Inicio del experimento:** Se añade el nanomaterial al agua de estudio en agitación y se da inicio al tiempo. La carga de CA utilizada es 37.5 mg y la carga de TiO_2 corresponde a 75 mg.
3. **Toma de muestras:** Con una micropipeta se toman alícuotas de 10 ml desde el sistema en agitación, sin detenerlo y se colocan en un tubo de ensayo tapado, en los siguientes tiempos.

Para el caso de experimentos de adsorción:

0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 92, 95, 100 y 120 minutos.

Y para experimentos de foto-oxidación:

0, 30, 60, 65, 70, 80, 90, 105, 120, 150, 180, 300 minutos.

4. **Variaciones:** En el caso de los experimentos de adsorción de As(III) y As(V), se estudian 4 velocidades iniciales (rpm 1) distintas: 150, 450, 750 y 1000 rpm que se dejan constantes hasta el minuto 90 en que se cambia la velocidad de agitación de la placa a 1000 rpm (rpm 2) rápidamente. Esto se realiza con la intención de estudiar la respuesta de los nanomateriales ante distintas velocidades de agitación y ante cambios bruscos de esta.

Para los experimentos de foto-oxidación, no se varía la velocidad durante el experimento y se trabaja con 450 rpm constante, pero en el minuto 60 se debe encender las lámparas para dar inicio a la foto-oxidación, suponiendo que en 60 minutos ya se alcanza el

equilibrio de adsorción de As(III).

5. **Retiro del nanomaterial:** Una vez que se toma una muestra, esta debe ser centrifugada por 10 minutos a una velocidad de 6000 rpm. Luego, con la micropipeta se toma una alicuota, cuidando no tomar el material sedimentado. Esta alicuota se hace pasar por una membrana de 0.2 nm, con lo que la muestra queda libre de nanomaterial y lista para ser medida.
6. **Limpieza:** Finalmente, el material de trabajo y la instalación son lavadas con ácido clorhídrico en concentración 1 molar, para remover el As y ser vuelto a utilizar.

La elección de las velocidades de agitación se realiza con un análisis visual de la agitación del agua. Donde para 150 rpm no se observan vórtices y con 1000 rpm el tamaño del vórtice llega hasta la base del vaso.

El número de Reynolds para las velocidades de agitación estudiadas, se calcula con ecuación 2.4. En todos los casos se encuentra en régimen de transición y se presenta en la tabla 3.1.

Vel. agitación (rpm)	N° de Reynolds Re_{tanque}
150	563
450	1688
750	2813
1000	3750

Tabla 3.1: Número de Reynolds asociado a cada velocidad de estudio

El primer conjunto de experimentos en batch, está compuesto de 12 ensayos, en que se estudia la cinética de adsorción de As(V). Para el conjunto de nanomaterial y cada uno de sus componentes, dióxido de titanía y carbón activado por separado. Para las 4 velocidades.

La segunda partida de experimentos, corresponde a los ensayos de adsorción de As(III), que se estudia para el conjunto de nanomaterial (y no para cada uno de sus componentes). Esto para las 4 velocidades de agitación, da un total de 4 experimentos.

En el caso de adsorción de As(V), se estudia cada componente dado el interés que representa para la tecnología potenciar este fenómeno, esperando llegar hasta límites de concentración normados para el agua.

Finalmente se estudia la foto-oxidación de As(III) a As(V) sólo para la velocidad intermedia de 450 rpm. Trabajando con el conjunto de nanomaterial y dióxido de titanía sola. Lo que suma 2 experimentos más. El carbón activado no se estudia, pues no tiene propiedades tales que foto-oxiden el contaminante.

En el caso de la foto-oxidación esta no se relaciona en el estudio con cambios en la agitación, puesto que el proceso no conlleva una desorción de partículas. Sino más bien se relaciona con cambios de geometría del sistema, en batch se irradia desde arriba un vaso que contiene la solución con nanomaterial, mientras en prototipo el foto-reactor diseñado es tubular y se irradia radialmente en todas las direcciones.

En resumen, se realizan 18 experimentos en el sistema batch.

3.2.2. Puesta en Marcha de Prototipo

La máquina prototipo, es un sistema continuo en que deben ocurrir los fenómenos de adsorción y fotocatalisis y que debe contar con un diseño sencillo y seguro.

Lo primero, es armar la unidad básica de operación, compuesta por 1) el sistema bomba, es decir bomba, motor y variador de frecuencia, 2) la unidad de almacenamiento, correspondiente al estanque con su sistema de agitación y 3) el sistema tubería, que integra la línea de mangueras con el tubo de borosilicato y sus conexiones.

Con la unidad básica armada, se realizan pruebas de funcionamiento del equipo con agua destilada sin arsénico y sin nanomaterial, en que se verifica los sellos de las conexiones, tal que no existan filtraciones y se prueba el punto de toma de muestras habilitado. Además de que cada dispositivo funcione correctamente.

Una vez concluidas las pruebas de seguridad, con la unidad básica lista para operar, se inician las pruebas para definir las condiciones en que operará la máquina.

Lo primero, es definir cuál será el volumen de trabajo con el que se realizarán las pruebas. Para esto se calcula el volumen necesario para llenar cada unidad y se considera 1 l de agua en agitación en el estanque, con esto se obtiene un volumen de 7 l necesario.

Tabla 3.2: Resumen de volúmenes en cada sección

Volumen Estanque (l)	18.65
Volumen trabajo estanque (l)	1.00
Volumen línea (l)	2.77
Volumen tubo (l)	1.26
Volumen Bomba (l)	1.97
Volumen oscuridad (l)	5.74
Volumen luz (l)	1.26
Volumen total en el sistema (l)	7.00

Luego se realiza un seguimiento de la temperatura, dado que esta es una variable relevante en foto-oxidación que debe ser controlada.

Tabla 3.3: Variación de temperatura para distintas operaciones del sistema

Dispositivos	$\Delta T^{\circ}C$
Unidad básica	7.0
+ lámparas	14.4
+ sist. Enfriamiento	3.9
+ colector	4.8

En tabla 3.3 se resume la variación de temperatura encontrada para un seguimiento de 4 horas de funcionamiento del sistema, para una operación de la bomba de 50 hz. Pruebas realizadas con agua sin arsénico, pero con carga de nanomaterial.

De las mediciones de temperatura, se encuentra que al integrar el sistema de lámparas

requeridas para simulación solar, la temperatura aumenta casi 15°C . Luego, pensando en que la foto-oxidación no debe ocurrir por sobre los 70°C y que un sistema de tratamiento real contaría con más de un tubo de borosilicato irradiado por lámparas. Es que se decide probar la inclusión de un sistema de enfriamiento, con el cual se llega a un aumento de temperatura de 4°C . Finalmente se incluye el colector solar, que aumenta la incidencia de rayos, con lo que la temperatura aumenta en 4.8°C .

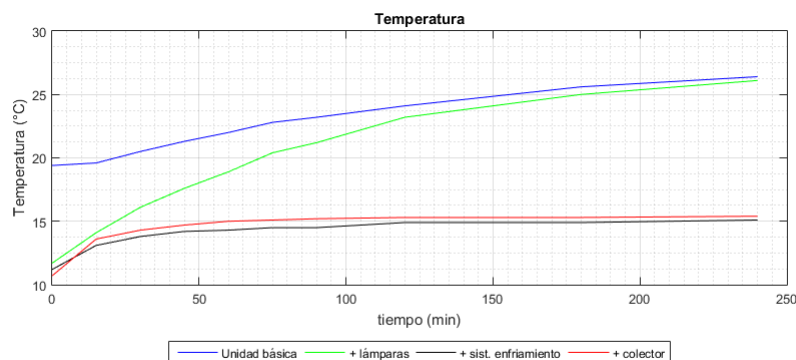


Figura 3.11: Curvas de seguimiento de temperatura con la inclusión de nuevos dispositivos

Del gráfico 3.11 de seguimiento de temperatura, se observa que para el sistema final: con colector, la temperatura aumenta en la primera hora, para luego mantenerse en equilibrio.

Finalmente para concluir las pruebas preliminares, con el sistema con todos sus dispositivos funcionando correctamente, se realiza una relación entre la frecuencia de operación de la bomba y el caudal. Para esto se afora el caudal a la entrada del estanque y se realizan 5 aforos para cada frecuencia en el rango 5-50 hz cada 5 hz.

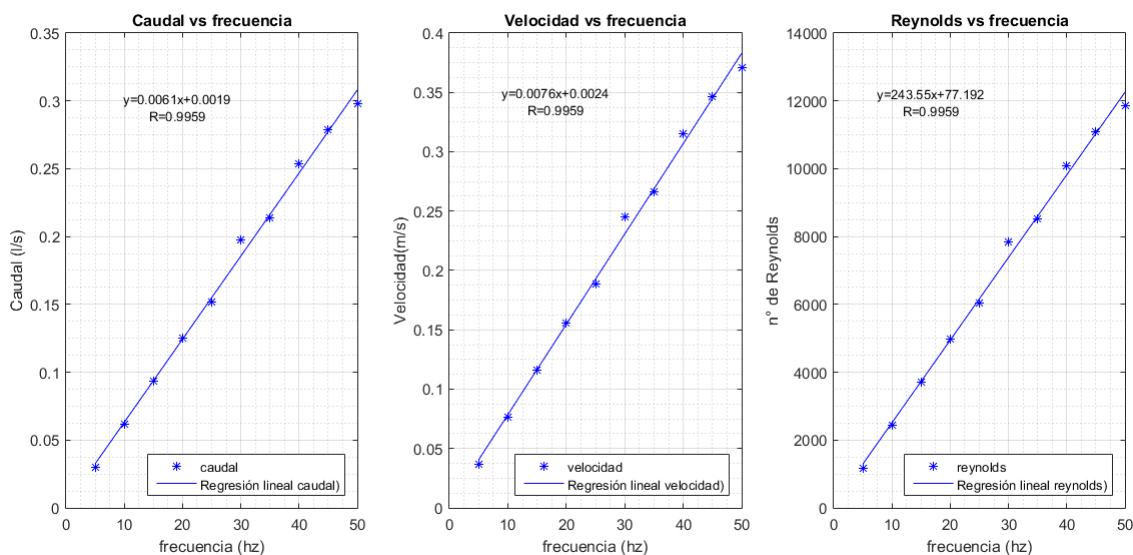


Figura 3.12: Curva de relación frecuencia de operación de la bomba con caudal, velocidad en línea y n° de Reynolds

Además a partir de los caudales medidos, se calcula velocidad y número de Reynolds, en

las mangueras y se obtienen las relaciones mostradas en la figura 3.12 que corresponden a una regresión lineal de los puntos.

Luego, se llega a que el número de Reynolds puede ser variado entre 1295 y 12255.

Además se calcula el número de Reynolds en el tanque, obteniéndose un valor de $Re=1823$, régimen de transición, cercano al Re de 150 rpm en batch.

3.2.3. Experimentos en Prototipo

La metodología experimental en prototipo es similar a la realizada para foto-oxidación en batch y se describe a continuación.

1. **Preparación del montaje:** Se prepara el material, se encienden los dispositivos y se añade el agua de estudio al estanque, con la válvula de salida cerrada. Se ajusta pH y se mide temperatura.
2. **Inicio del experimento:** Se añade el nanomaterial al estanque en agitación, con lo que inicia el experimento. La carga a utilizar corresponde a 1312,5 mg de CA y 2625 mg de TiO_2 .
3. **Etapa I preliminar:** Esta etapa sucede en el estanque, en oscuridad, con la válvula cerrada y con una velocidad de agitación en el tanque de 620 rpm, correspondiente a un número de Reynolds de 1823. Se desarrolla hasta que la concentración de As(III) se estabiliza en el tiempo.
4. **Etapa II en irradiación:** En esta etapa se fija una frecuencia de operación del variador de la bomba. Se apaga la agitación del tanque y se encienden las luces del foto-reactor. Se abre la válvula, con lo que se permite el paso de flujo y su recirculación y se reinicia el tiempo. El experimento se deja correr hasta que el sistema encuentra un nuevo equilibrio.
5. **Toma de muestras:** Las muestras son tomadas desde la válvula para toma de muestras ubicada en el estanque en ambas etapas (I: preliminar, II: en irradiación) con un tubo de ensayo. Cada muestra de 12 ml, se toma en los siguientes tiempos.
Etapa I: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 minutos.
Etapa II: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 minutos.
6. **Retiro del nanomaterial:** Al igual que en batch, las muestras son puestas en la centrífuga por 10 minutos a velocidad de 6000 rpm y luego son filtradas con membrana de 0.2 μm con tal de remover el nanomaterial.
7. **Limpieza:** Finalmente, el sistema es lavado con agua destilada, haciendo recircular volúmenes de 4 l durante 5 minutos, 4 veces.

El primer experimento a realizar es sin colector y a frecuencia máxima de operación de la bomba, es decir para el mayor Reynolds en tubería que se puede operar correspondiente a 11718. Luego, se repite la experiencia, pero con colector, con tal de comparar su aporte en el proceso de foto-oxidación.

Con estos dos experimentos ya es posible describir el comportamiento de la tecnología

para una condición. Sin embargo, interesa encontrar la relación con el número de Reynolds, bajo la hipótesis de que es el tipo de escurrimiento, lo que puede influir en la eficiencia de la tecnología. Luego, se realiza otro experimento para una frecuencia de operación de la bomba baja con número de Reynolds en tubería igual a 1295. Con todo lo anterior, se completan 3 experimentos de remoción.

3.2.4. Determinación de Arsénico

Las muestras tomadas de los experimentos, en prototipo o batch, son centrifugadas y luego filtradas con membrana para remover el nanomaterial. Luego, se llevan a laboratorio para la determinación de concentración de As(III) y As(V) disuelto en el agua.

Para determinar la concentración de arsénico en el agua, se utiliza el método indirecto de determinación llamado colorimetría, que se basa en la formación de un complejo de arsénico y fosfato con molibdato reducido (Mo), que absorbe fuertemente en el rango infrarrojo (880 nm). Litter et al. (2009)

La solución de fosfato es preparada a partir de 0.3402 g de KH_2PO_4 que se disuelven hasta 250 ml de agua desionizada para llevar a la concentración de 10 mmol/l. 25 ml de la solución anterior son diluidos en una solución de 250 ml con agua desionizada para llevar a la concentración de 1 mmol/l.

Por otra parte, se prepara el reactivo Mo, que utiliza 4 soluciones.

A: Ácido ascórbico (10.8%) B: Heptamolibdato de amonio (3%) C: Tartrato Antimonio Potasio (0.56%) D: Ácido Sulfúrico (13.98%)

El reactivo A debe ser preparado el mismo día en que se va a utilizar y se procede pesando 1.0829 g de $C_6H_8O_6$, que se disuelve en agua desionizada hasta 10 ml. (613 mmol/l)

Para la preparación de B, se pesan 0.7489 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, que se disuelven en 10 ml de agua desionizada a 55°C durante 15 minutos. Luego se termina de aforar hasta 25 ml con agua desionizada. (24 mmol/l)

Para preparar C se pesan 0.1348 g de $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$, que se disuelven hasta 25 ml de agua desionizada. (8 mmol/l)

Para preparar D se miden 6.9 ml de H_2SO_4 , que se disuelven en 15 ml de agua desionizada, cuidando que el proceso es exotérmico y la solución se calienta. Luego se afora hasta 25 ml con agua desionizada. (2.5 mol/l)

Finalmente para armar el reactivo Mo, se debe añadir los reactivos en el orden señalado por las letras y en la razón que se muestra a continuación: A:B:C:D=2:2:1:5. Este reactivo es estable durante 3 horas a temperatura no mayor a 30°C y debe tener un color amarillo-verdoso.

Una vez que se tienen listos los reactivos, se añade sobre 4 ml de muestra: fosfato en

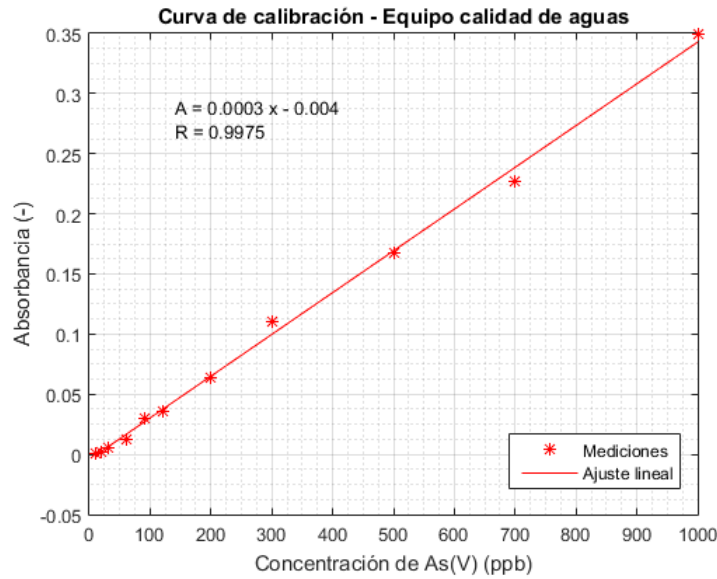


Figura 3.13: Curva de calibración de concentración de arsénico(V) y medida de absorbancia para el espectrofotómetro ubicado en Laboratorio de Calidad de Aguas de Universidad de Chile. Fuente: García (2016)

concentración de $10\mu\text{mol/l}$, HCl 0.1% y $400\mu\text{l}$ de reactivo Mo. Esto se agita durante 10 minutos, en que alcanza el color azul y se lleva a medir su absorbancia para 880 nm en un espectrofotómetro.

Luego, con la curva de calibración mostrada en la figura 3.13 se lleva la medida de absorbancia a concentración de As(V).

Es decir, que la medida de concentración se obtiene con la función inversa a la ecuación planteada en el gráfico, resultando:

$$C = \frac{A + 0,0044}{0,0003} \quad (3.2)$$

Donde C: Concentración de As(V), A: Medida de absorbancia.

Por otra parte, considerando que el método sólo es capaz de detectar As(V), es que se utiliza permanganato de sodio para oxidar el As(III) presente en la muestra a As(V) y determinar por diferencia, la concentración de As(III).

Para esto se debe añadir $138\mu\text{l}$ de KMnO_4 sobre 4 ml de muestra sin alterar, se añade el fosfato y HCl y se agita por 10 minutos. Luego, se agrega $400\mu\text{l}$ de reactivo Mo, se agita por 10 minutos y se mide absorbancia. Con la curva de calibración, figura 3.13 se lleva la medida de absorbancia a concentración de As total en la muestra ($C[\text{muestra oxidada}]$). Y finalmente la concentración de As(III) ($C[\text{AsIII}]$) se determina como:

$$C[\text{AsIII}] = C[\text{muestraoxidada}] - C[\text{muestrasinoxidar}] \quad (3.3)$$

3.3. Error de mediciones

Se envía dos muestras al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), Laboratorio de Geoquímica de Fluidos a medición con la técnica espectrometría de masa cuadrúpulo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, método que tiene un límite de detección de $0.02 \mu\text{g}/\text{l}$.

Muestras que también son medidas con colorimetría en casa para comparar. De este análisis se obtiene los resultados presentados en tabla 3.4. El informe de calidad se incluye en Anexos, apéndice B.

	Colorimetría (ppb)	ICP-MS (ppb)	Error relativo ε (%)
Muestra 1	1038	967	6.8
Muestra 2	58	53.9	7.1

Tabla 3.4: Determinación de arsénico con dos técnicas y error relativo

Luego con ecuación 3.4, se determina el error relativo de cada medición colorimétrica, mostrado en la tabla 3.4. De lo que se concluye un error de las mediciones de un 7% del valor de concentración determinado. Es decir, $C \pm 0,07 * C$

$$\varepsilon = \frac{C_{ICP} - C_C}{C_{ICP}} * 100 \quad (3.4)$$

Donde C_{ICP}, C_C Concentración medida con técnica ICP y colorimetría respectivamente.

Esto corrobora el error determinado en el proyecto Sol-Arsenic García (2016) para el método colorimétrico de determinación de As.

Capítulo 4

Análisis de Resultados

De las mediciones realizadas según la matriz de experimentos, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

El capítulo se subdivide en dos partes; primero, la parte trabajada en sistema batch a pequeña escala de laboratorio y luego las pruebas realizadas en prototipo, es decir, en maqueta de planta de tratamiento de aguas, correspondiente a un sistema continuo.

Finalmente, se compara ambos sistemas, para concluir respecto a la operación óptima.

4.1. Pruebas realizadas en batch

En sistema batch se busca caracterizar el comportamiento de los nanomateriales, es decir, establecer su cinética de adsorción y foto-oxidación. Para esto, se estudia cómo varía la concentración de As en el tiempo para cada uno de los casos de interés: Adsorción de As(III), adsorción de As(V) y foto-oxidación.

Además, se varía la velocidad de agitación en las pruebas de adsorción, para establecer la respuesta del material ante la variable número de Reynolds.

En todas las pruebas realizadas, se sigue la misma metodología y se mantiene las condiciones de temperatura ambiente y pH, 25°C y $7 \pm 0,1$ respectivamente.

4.1.1. Adsorción de As(III)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para el estudio de la cinética de adsorción de As(III) del conjunto de nanomaterial. En la figura 4.1 se puede observar como varía la concentración de As(III) en el agua en el tiempo ante distintos números de Reynolds.

De la figura 4.1, se analiza primero los resultados entre en el minuto 0 y 90, en que el

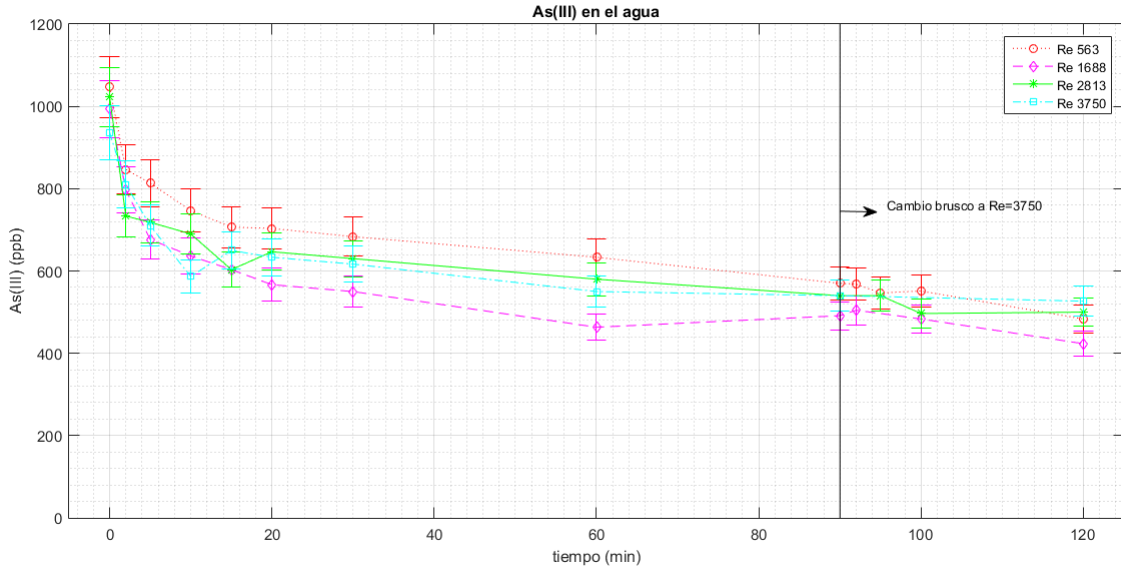


Figura 4.1: Curva de concentración de As(III) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90

número de Reynolds se mantiene constante. Se observa que el fenómeno de adsorción de As(III) en el conjunto de nanomaterial describe una curva similar en todos los casos, pero con capacidades distintas.

Los menores niveles de As(III) en el agua son alcanzados con un número de Reynolds igual a 1688. La diferencia con los otros Reynolds es baja, pero mayor que el error y a los 90 minutos es de 80 ppb contra el peor caso. Por lo tanto, existe una velocidad preferencial dentro del régimen de transición estudiado, con la que mejora la capacidad de adsorción.

Este número de Reynolds óptimo corresponde a un intermedio entre los estudiados. En el caso de $Re=563$ se sospecha que la velocidad no es suficiente para mantener las partículas bien mezcladas. Mientras que para $Re=2813$ y $Re=3750$ se piensa que la velocidad de difusión del As al nanomaterial es sobrepasada.

Para cuantificar la capacidad de adsorción del nanomaterial se lleva la concentración de arsénico en el agua a porcentaje de adsorción en el material con la ecuación 4.1.

$$As(III)(\%) = \frac{C_o - C(t)}{C_o} * 100 \quad (4.1)$$

Donde $As(III) (\%)$: Porcentaje de As(III) adsorbido en el nanomaterial C_o : Concentración inicial de As en el agua, $C(t)$: Concentración de As en tiempo t en el agua.

Con el fin de ilustrar el comportamiento de adsorción de As(III) descrito antes para los distintos números de Reynolds, se grafica todos los puntos obtenidos para el tiempo final $t=90$. Encontrándose un buen ajuste cuadrático, presentado en figura 4.2. Dependiendo del número de Reynolds utilizado las diferencias pueden ser de hasta un 10 % entre los Reynolds

estudiados.

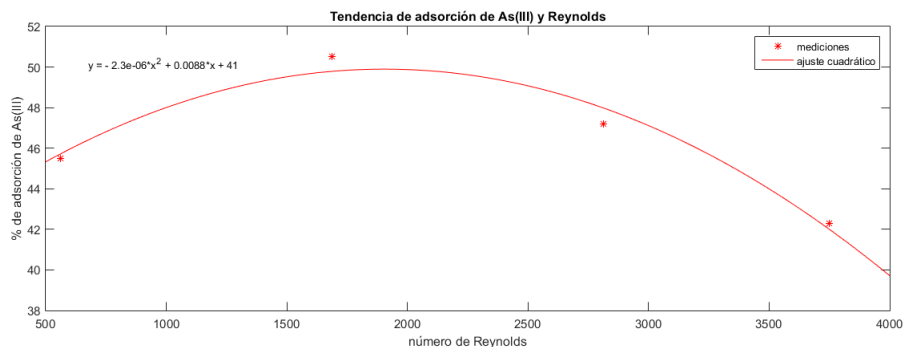


Figura 4.2: Relación entre % de adsorción en el minuto 90 y número de Reynolds

Se grafica los resultados de porcentaje de adsorción en el tiempo en figura 4.3. En este caso, dado que el error de cada punto crece con la propagación de errores, todas las curvas quedan dentro de un mismo rango. En cuanto a la tendencia, se observa que las curvas son crecientes. Aun así, se considera que en 60 minutos, ya ha sido alcanzado el equilibrio de adsorción, por ser la diferencia con el punto siguiente menor que el error del método.

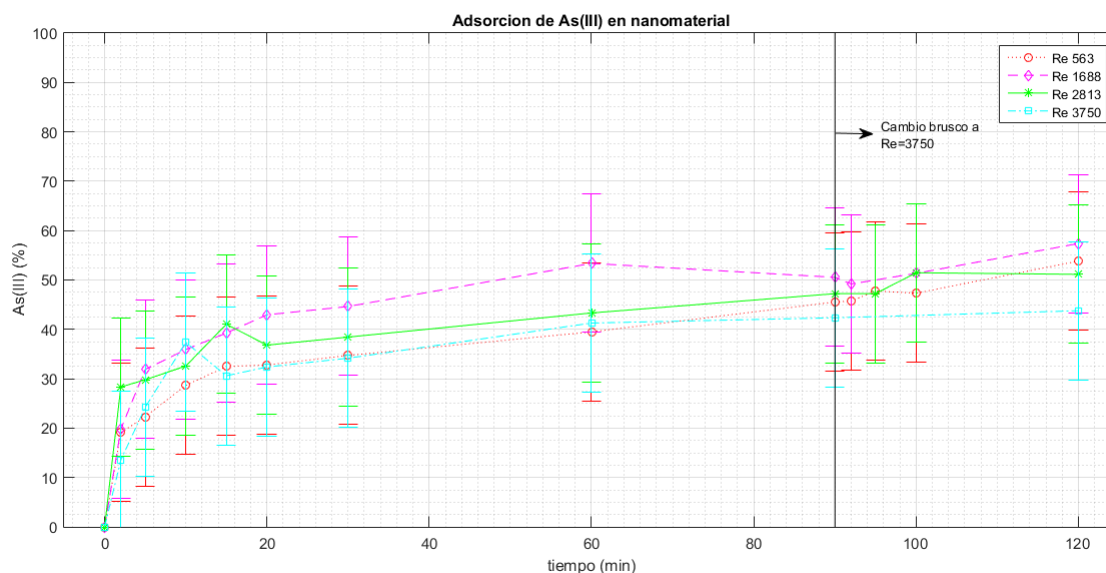


Figura 4.3: Curva de porcentaje de adsorción de As(III) en el conjunto de nanomaterial para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90

Luego, se obtiene un valor promedio de equilibrio de adsorción igual a 44 % en 60 minutos para el rango de Reynolds estudiado.

Por otra parte, se analiza la segunda parte de los experimentos realizados, en que la velocidad es aumentada bruscamente a la velocidad máxima en el minuto 90 y se mantiene así por 30 minutos.

En ninguno de los casos en figura 4.1, se observa una alza de concentración del contaminante en el agua posterior a la subida de velocidad. Lo que indica que no existe desorción de

Re	Concentración de As(V) (ppb)			Delta (ppb)	
	min. 60	min. 90	min. 120	90' - 60'	120' - 90'
563	633 ± 44	570 ± 40	483 ± 34	-63 ± 84	-87 ± 74
1688	463 ± 32	491 ± 34	423 ± 30	28 ± 67	-68 ± 64
2813	580 ± 41	540 ± 38	500 ± 35	-40 ± 78	-40 ± 73
3750	550 ± 39	540 ± 38	527 ± 37	-10 ± 76	-13 ± 75

Tabla 4.1: Variación de concentración de As(III) en el agua en 30 minutos, antes y después del cambio brusco de velocidad

As desde el nanomaterial.

Mas aún de tabla 4.1 se tiene que la variación de concentración antes y después del cambio brusco de agitación es similar y es del orden del error. Por lo tanto, se concluye que un alza brusca de Reynolds no provoca desorción y no afecta al sistema.

4.1.2. Adsorción de As(V)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el estudio del comportamiento cinético del conjunto de nanomaterial ante el fenómeno de adsorción de As(V). En figura 4.4, se muestra la variación de concentración de As(V) en el agua en el tiempo ante distintos Reynolds.

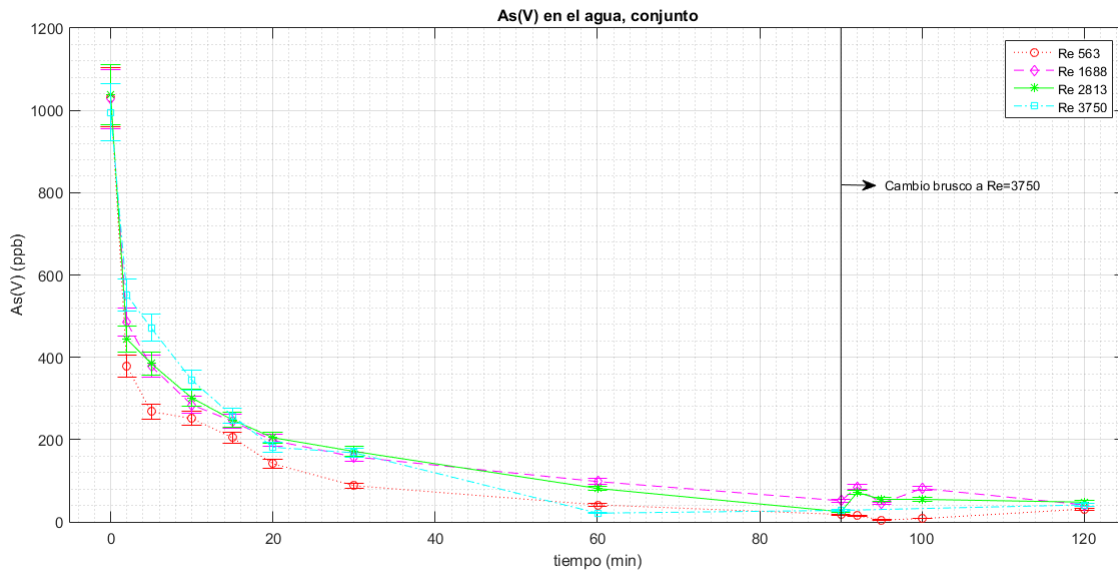


Figura 4.4: Curva de concentración de As(V) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90

De figura 4.4, se analiza primero el comportamiento del fenómeno entre 0 y 90 minutos, en que el número de Reynolds se mantiene constante a lo largo de cada experiencia. De esto, se observa que la concentración presenta un descenso muy rápido en los primeros 30 minutos, con capacidad de adsorción similar para todos los Reynolds estudiados.

El caso de Reynolds igual a 563 presenta el descenso más rápido, sin embargo, a los 90 minutos las diferencias de concentración con el peor resultado en ese tiempo (Reynolds igual a 1688) no sobrepasan los 30 ppb. Por otra parte, las curvas se entrecruzan sin establecer una preferencia clara. Luego, se estima que el conjunto de nanomaterial es escasamente sensible ante los cambios de número de Reynolds en el rango estudiado para el fenómeno de adsorción de As(V).

Para cuantificar la capacidad de adsorción del conjunto de nanomaterial, se lleva los resultados a porcentaje de adsorción con ecuación 4.1 y se grafica en 4.5.

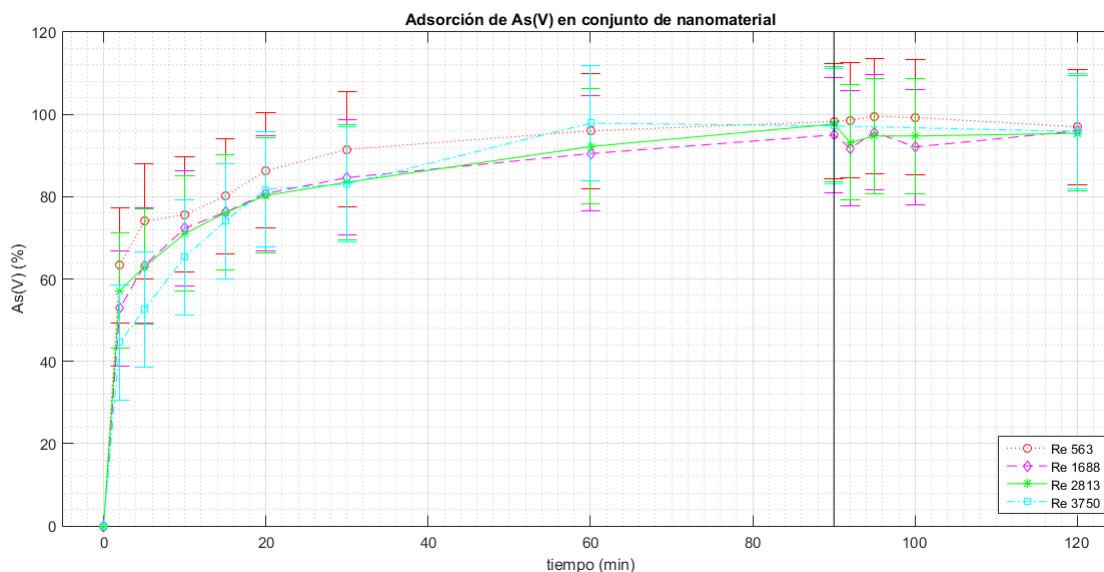


Figura 4.5: Curva de porcentaje de adsorción de As(V) en el conjunto de nanomaterial para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90

De figura 4.5 se tiene que la capacidad de adsorción es similar en todos los casos como se dijo antes. Por ser la diferencia menor con el punto siguiente que el error del método de medición, se considera que a los 60 minutos ya ha sido alcanzado el equilibrio de adsorción de As(V) con un promedio de 94 %.

Si se compara los resultados obtenidos para la adsorción de As(III) y la adsorción de As(V). Se tiene una gran diferencia de capacidad de adsorción, llegando a un 44 % para el As(III) contra un 94 % el As(V). Además, se observó que el primer fenómeno es más sensible a la variación del número de Reynolds.

Lo anterior se explica con la afinidad contaminante-nanomaterial, dado que el pH superficial del carbón activado es positivo y la carga del As(V) y As(III) a pH neutro es negativa y neutra respectivamente.

El porcentaje de adsorción de As(III) es bajo debido a que la adsorción de esta especie neutra, está más bien relacionada con un proceso físico, que de afinidad con la polaridad del carbón activado Asadullah et al. (2014).

Para estimar la respuesta del conjunto de nanomaterial ante un cambio brusco del número de Reynolds, se analiza entre el minuto 90 y 120 del gráfico 4.4. Para Re=1688 y Re=2813,

se observan pequeños saltos de concentración. Sin embargo, es importante notar que las mediciones pasado los 60 minutos están muy cerca del límite de detección del método de 20 ppb, por lo tanto pueden haber errores debido a esto.

Re	Concentración de As(V) (ppb)			Delta (ppb)	
	min. 60	min. 90	min. 120	90' - 60'	120' - 90'
563	41 ± 3	18 ± 1	31 ± 2	-23 ± 4	13 ± 3
1688	98 ± 7	51 ± 4	41 ± 3	-47 ± 10	-10 ± 6
2813	81 ± 6	25 ± 2	48 ± 3	-57 ± 7	23 ± 5
3750	21 ± 1	28 ± 2	41 ± 3	7 ± 3	13 ± 5

Tabla 4.2: Diferencia de concentración de As(V) en 30 minutos, antes y después del cambio brusco de velocidad

En tabla 4.2 se compara la variación de concentración de As(III) 30 minutos antes y después de el cambio brusco de velocidad llevado a cabo en el minuto 90. Se tiene que en 3 casos la diferencia 120'-90' es positiva, es decir que la concentración en el agua aumenta. Sin embargo, la variación es tan pequeña y se encuentra tan cerca del límite de detección que se concluye que la desorción no es un fenómeno relevante.

Es decir, el conjunto de nanomaterial resulta ser potente en adsorción de As(V) para distintos números de Reynolds e incluso ante cambios bruscos de velocidad.

Luego, dado el interés que existe en la adsorción de la especie de As(V), dada su menor toxicidad. Es que se estudia por separado el fenómeno de adsorción de As(V) en el dióxido de titanía y en el carbón activado. Utilizando las mismas cargas de material (37.5 y 75 mg) que se usa en el conjunto.

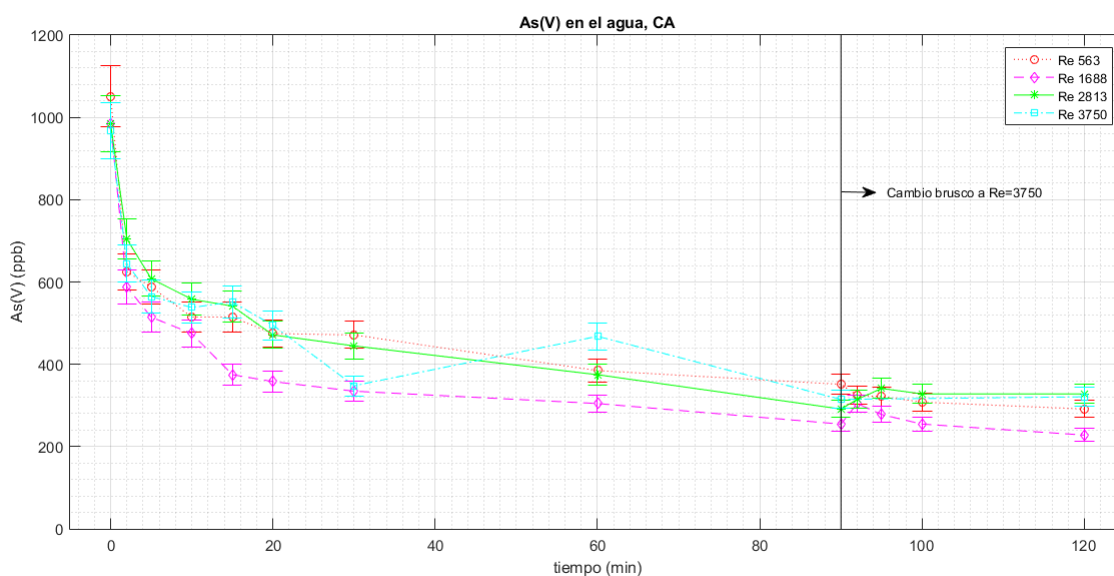


Figura 4.6: Curva de concentración de As(V) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90, en carbón activado

En cuanto al comportamiento ante distintos números de Reynolds se observa que la titanía

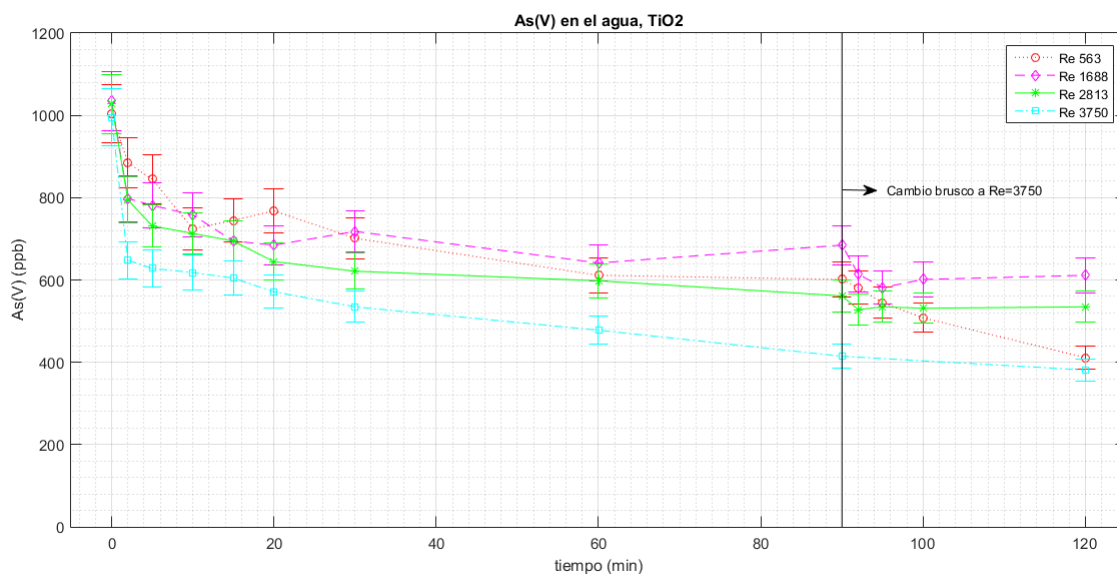


Figura 4.7: Curva de concentración de As(V) en el agua para distintos Reynolds y cambio brusco en el minuto 90, en dióxido de titanio

es más sensible a esta variable y que su óptimo ocurre para $Re=3750$, el caso del carbón es menos sensible y su óptimo ocurre para $Re=1688$. Se estima que esta diferencia se debe a que la titanio es más densa que el carbón por lo tanto, requiere un Reynolds más alto para su adecuada mezcla. Por otro lado, la afinidad del carbón al arsénico provoca que sea menos sensible.

Para el estudio del cambio brusco de Reynolds, en ningún caso se observa desorción. En el caso del carbón el sistema no es afectado por este suceso y en el caso de la titanio la adsorción mejora.

Por otro lado, se promedia la capacidad de adsorción a los 60 minutos y se obtiene para la titanio un 43 % y un 62 % para el carbón.

En conclusión, se tiene que el orden creciente de capacidad de adsorción de As(V) de los materiales es: TiO_2 , CA y conjunto de nanomaterial. Lo que coincide con el número de sitios de adsorción disponibles en cada caso, que es proporcional al área superficial.

Además, se puede concluir que la adsorción del conjunto de nanomaterial es menor que la suma de adsorción de TiO_2 más CA. Esto se encuentra reportado en experimentos de fotoreactividad que muestran que la presencia de CA junto con TiO_2 en materiales binarios, incrementa enormemente la habilidad catalítica del semiconductor, indicando una clara sinergia entre el semiconductor y CA, probablemente por medio de una interfaz de contacto común Matos et al. (2010). Es decir, que en esta interfaz común se pierden algunos sitios de adsorción.

Otra razón para que el conjunto de nanomaterial no alcance el 100 % de adsorción pese a las capacidades de los materiales que lo componen, es que el fenómeno de adsorción es un proceso que depende de cuánto adsorbato haya en el medio. Pues aun teniendo más sitios

de adsorción disponibles, se va haciendo más difícil encontrar las recónditas moléculas de arsénico disueltas en agua que van quedando.

4.1.3. Foto-oxidación

En esta sección se estudia el proceso de foto-oxidación de As(III) a As(V) en el conjunto de nanomaterial y en TiO_2 solo. Con el objetivo de estimar y comparar tiempos y capacidad de foto-oxidación.

Vale destacar que no se varía el número de Reynolds, dado que la desorción de partículas no está vinculada a la foto-oxidación. Más bien, este fenómeno se compone de una serie de reacciones químicas que oxidan el arsénico, sin que este quede adsorbido. El número de Reynolds utilizado es igual a 1688.

Para estudiar el proceso de foto-oxidación, primero se debe dejar que el As(III) sea adsorbido hasta el equilibrio de adsorción del nanomaterial en 60 minutos. Esto se realiza para que la variación de concentración de As(III) en las medidas posteriores, solo se deba al proceso de foto-oxidación.

En figura 4.8 y 4.9 se grafica las mediciones de As(III) y As(V) en el tiempo. Los primeros 60 minutos son de oscuridad, para que ocurra el equilibrio de adsorción de As(III). El tiempo 0 corresponde al momento en que se encienden las lámparas y luego se mide durante 240 minutos en que se espera que el As(III) sea oxidado a As(V).

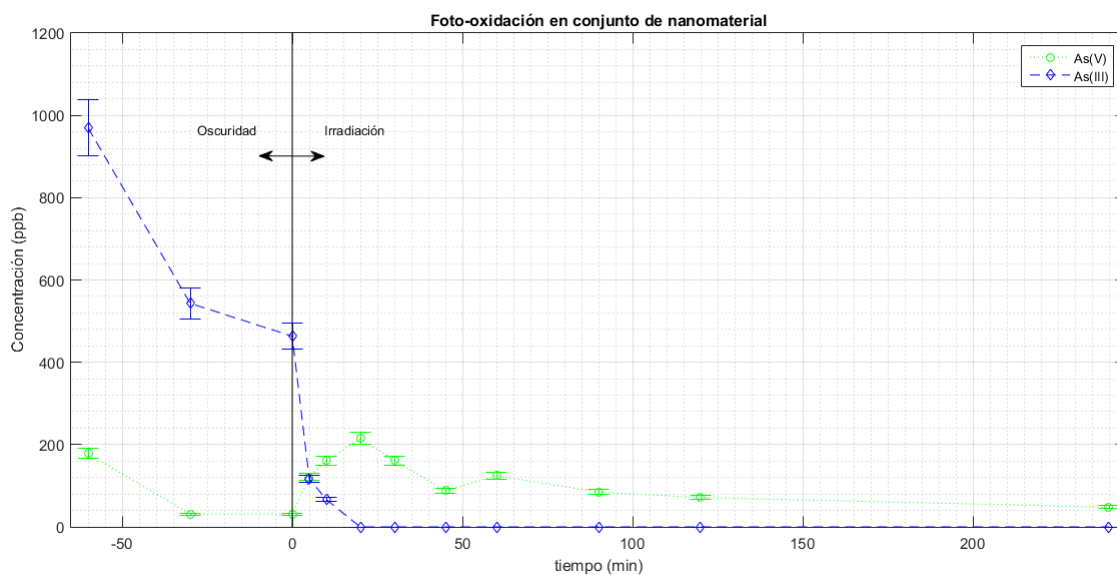


Figura 4.8: Curva de foto-oxidación en conjunto de nanomaterial

De figura 4.8 se tiene que la foto-oxidación de arsénico en el conjunto de nanomaterial ocurre en un 100%. Parte de una concentración de 463 ppb y se tarda un tiempo de 20 minutos. Por otra parte, el porcentaje de adsorción de As(III) es de un 52% en 60 minutos y de un 90% la adsorción de As(V) al finalizar la experiencia.

	Conjunto	TiO_2
C As(III) inicial (ppb)	970 ± 68	1027 ± 72
C As(III) t=0 (ppb)	463 ± 32	813 ± 57
Tiempo foto-oxid. (min)	20	30
C As(V) final (ppb)	48 ± 3	375 ± 26

Tabla 4.3: Resumen de valores obtenidos en foto-oxidación con conjunto de nanomaterial y titania sola

Comparando con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de As(III), se tiene que la capacidad de adsorción alcanzada coincide con lo obtenido para el mismo Reynolds de estudio, correspondiente al caso óptimo entre los Reynolds estudiados antes.

En cuanto a la adsorción de As(V), la foto-oxidación no es análoga a la adsorción estudiada en la sección anterior, pues ahora la concentración de As(V) inicial es variable y depende de la velocidad con que ocurra la foto-oxidación.

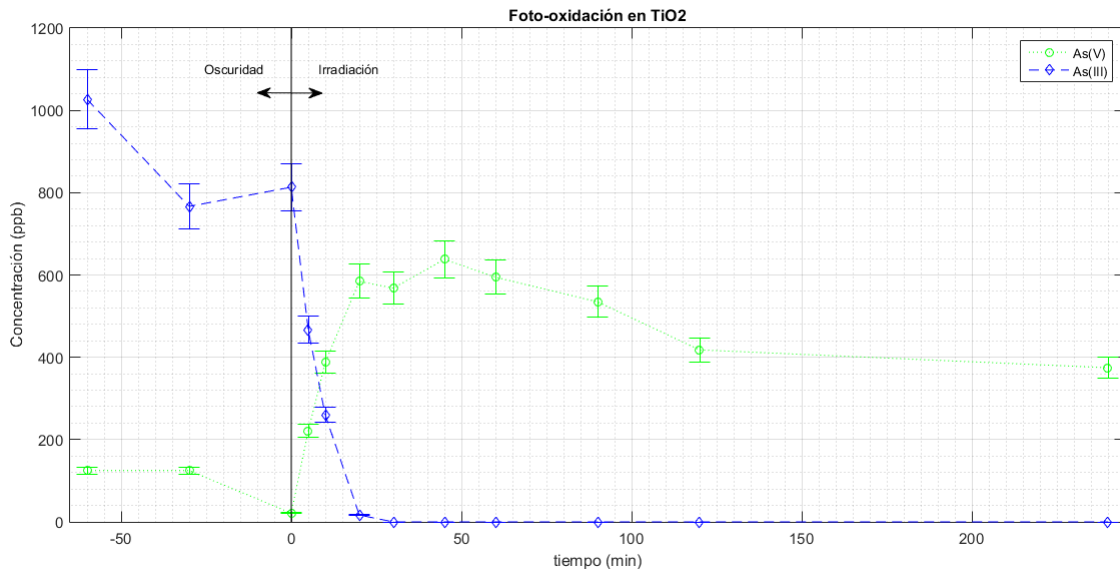


Figura 4.9: Curva de foto-oxidación en TiO_2

En el caso del dióxido de titania sola, en figura 4.9 se observa que la foto-oxidación también ocurre en un 100 %, pero partiendo desde una concentración de 813 ppb y tardando 30 minutos. En cuanto a adsorción, para el As(III) en los primeros 60 minutos se alcanza un 21 %, mientras que el As(V) al finalizar la experiencia llega a un 55 %.

Si se compara la adsorción de As(III) y As(V) en el conjunto de nanomaterial y en dióxido de titania, se tiene que la capacidad casi se duplica en presencia del carbón activado. Esto se debe a los sitios de adsorción disponibles que aporta este nanomaterial al conjunto, debido a su alta área superficial.

Resumiendo, en tabla 4.3 se presentan los principales resultados.

Luego, para comparar la foto-oxidación en el conjunto y en TiO_2 , considerando que se

parte desde distintas concentraciones de As(III) en $t=0$ y tardan distinto tiempo, es que se ajusta un modelo de cinética de primer orden a los datos. Para lo que se realiza una regresión lineal del logaritmo de los puntos de concentración de As(III) desde el tiempo 0 hasta su desaparición, obligando a la recta a pasar por 0. Los coeficientes de ajuste e índice de bondad de cada recta (R^2) se muestran en la tabla 4.4 y se grafican en 4.10.

Tabla 4.4: Coeficientes de ajuste para modelo cinético de primer orden de foto-oxidación

Ajuste $\ln(C_0/C)=kt$		
Material	k	R^2
Conjunto	0.2103	0.93
TiO_2	0.1751	0.93

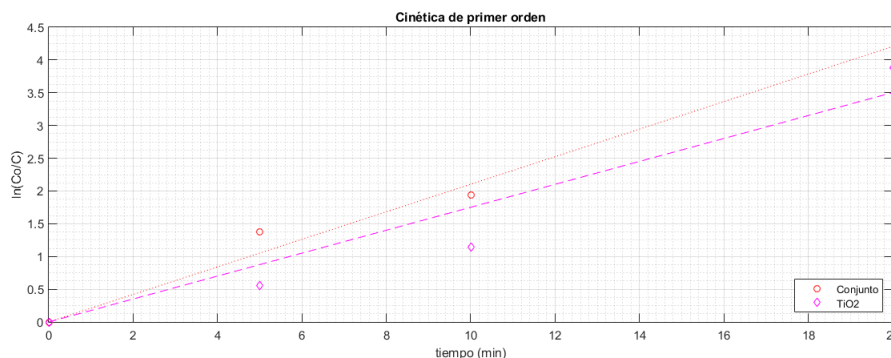


Figura 4.10: Ajuste lineal para cinética de primer orden de foto-oxidación

De las regresiones lineales calculadas, lo que se obtiene es la constante cinética aparente (k) de reacción igual a la pendiente de las rectas. Correspondiente a 0.210 (1/min) y 0.157 (1/min) para el conjunto y TiO_2 respectivamente. Esto implica que la velocidad reacción es más lenta en la titania.

Lo anterior corresponde a lo esperado, en que el carbón activado ayuda en el conjunto de nanomaterial a mejorar tiempos de actividad fotocatalítica, según ha sido reportado por Matos et al. (2010).

Finalmente, interesa comparar cuánto arsénico total (As_t) es removido desde el agua en cada experimento, con $As_t = As(III) + As(V)$. En figura 4.11 se grafica el porcentaje de adsorción de As_t en cada tiempo para TiO_2 y conjunto de nanomaterial. Donde se observa una diferencia de 28% entre ambos casos, llegando a un 96% de adsorción el conjunto y a un 68% el TiO_2 al finalizar la experiencia

4.2. Pruebas realizadas en prototipo

El prototipo corresponde a la maqueta de una planta de tratamiento de aguas. Se compone principalmente de un estanque en que ocurre la etapa I de adsorción de As(III) y de un foto-reactor donde ocurre la etapa II de foto-oxidación y adsorción de As(V).

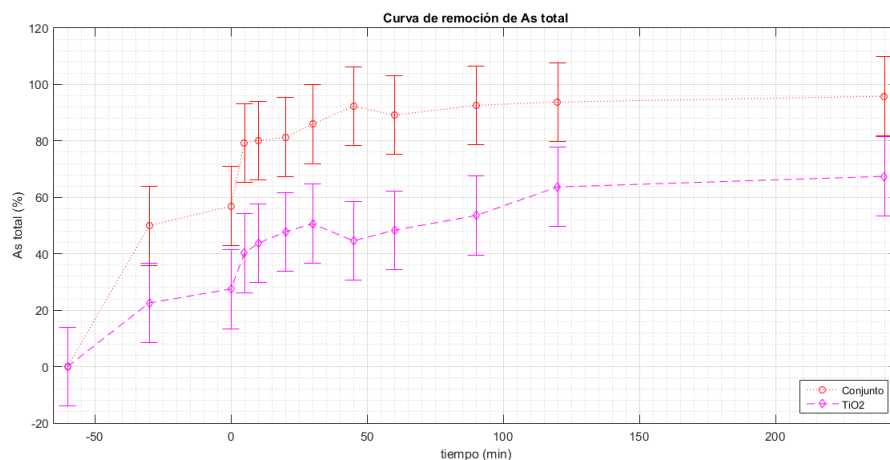


Figura 4.11: Curva de porcentaje de adsorción de As total en conjunto de nanomaterial y titania sola

Para objeto del estudio, el prototipo es visto como una caja negra, al interior del cual se desconoce lo que está ocurriendo y solo es posible conocer la concentración de As en un punto.

Para estudiar la remoción de arsénico en el prototipo se realizan 3 pruebas, con las cuales se pretende analizar la contribución del colector solar integrado a la sección fotocatalítica y por otra parte, estudiar un escurrimiento turbulento ($Re=12255$) contra un escurrimiento laminar ($Re=1295$) en tubería. En tanque siempre se trabaja con $Re=1823$, que corresponde al más cercano al óptimo estudiado en batch entre las posibles revoluciones que permite el motor del tanque.

A continuación se presentan las gráficas de las mediciones de concentración de arsénico en el agua en el tiempo en las 3 experiencias realizadas (Figuras 4.12-4.14). Los valores negativos de tiempo corresponden a la etapa I de oscuridad en tanque, mientras el 0 corresponde al momento en que inicia la etapa II, en que se da paso a la circulación por la línea y se encienden las luces del foto-reactor.

En figura 4.12 se trabaja sin colector solar y se utiliza un $Re=12255$. En la etapa I se alcanza una adsorción de As(III) de 18% y se considera que a los 60 minutos ya ha sido alcanzado el equilibrio. Luego en etapa II se foto-oxida en un 100% el As(III) a As(V) en 120 minutos, partiendo de una concentración de 660 ppb y se adsorbe un 76% de As(V) al terminar la experiencia. Además se estima que a los 180 minutos se alcanza el equilibrio del sistema, dado que se ha completado la foto-oxidación y ya no varía la concentración de As(V).

El siguiente caso, corresponde al mismo número de Reynolds en tubería, pero ahora utilizando el colector solar en el foto-reactor. Como se observa en figura 4.13 a los 60 minutos ya se alcanza el equilibrio de adsorción de As(III) y en $t=0$ llega a un 30% de adsorción de As(III). En etapa II la foto-oxidación tarda 90 minutos partiendo desde 533 ppb de As(III). Al finalizar la experiencia la adsorción de As(V) llega a un 78%. Y se considera alcanzado el equilibrio del sistema en 180 minutos.

El último caso de estudio se trabaja con colector, pero ahora con un $Re=1295$, figura 4.14. La adsorción de $As(III)$ en este caso llega a un 26 % y se mide solo hasta el minuto 60 considerando los anteriores resultados. En etapa II, tarda 120 minutos la foto-oxidación partiendo desde 593 ppb de $As(III)$ y la adsorción de $As(V)$ es de un 29 % al finalizar la experiencia. En 150 minutos ya se alcanza el equilibrio del sistema.

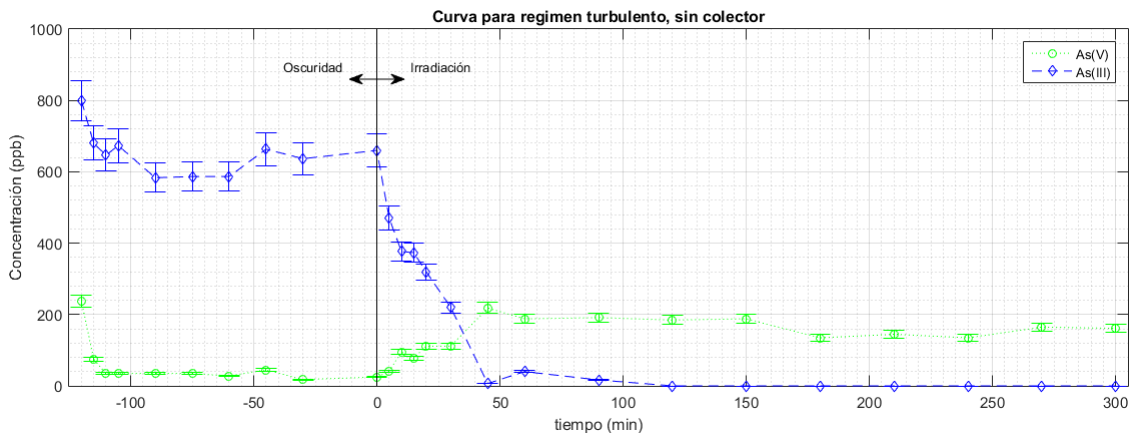


Figura 4.12: Curva de foto-oxidación de arsénico en conjunto de nanomaterial, para $Re=12255$, sin colector

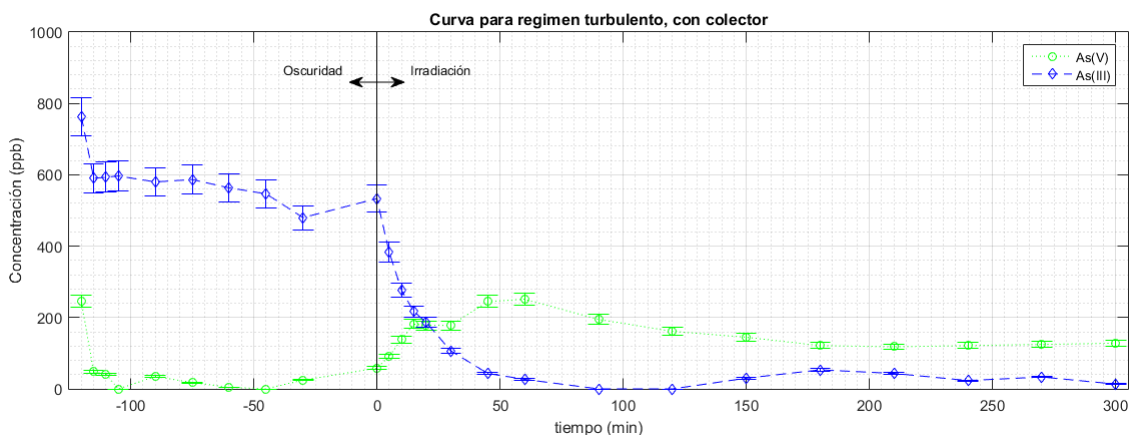


Figura 4.13: Curva de foto-oxidación de arsénico en conjunto de nanomaterial, para $Re=12255$, con colector

En cuanto a la figura 4.13, es importante mencionar que la reaparición de $As(III)$ posterior al minuto 120, es debido a error del método de medición de arsénico. Dado que no existen las condiciones Eh-pH como para que reaparezca esta especie.

En tabla 4.5 se resume los resultados a los que se llega en cada experiencia.

Se compara la etapa I en las 3 experiencias, en que se trabaja bajo las mismas condiciones. En porcentaje de adsorción de $As(III)$ se obtiene: 18 %, 30 % y 26 % respectivamente. En el primer caso, el nanomaterial es añadido sin el agua en agitación y se observa que este decanta, quedando atrapado en las conexiones del estanque. Eliminando este caso, se espera una adsorción de $As(III)$ promedio de 28 % para $Re=1823$.

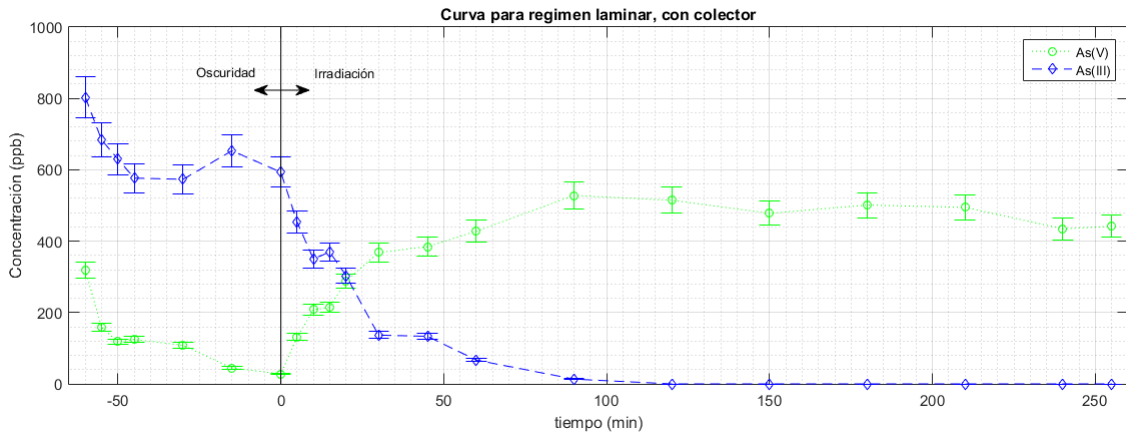


Figura 4.14: Curva de foto-oxidación de arsénico en conjunto de nanomaterial, para $Re=1295$ con colector

	Turbulento sin colector	Turbulento con colector	Laminar con colector
C As(III) inicial (ppb)	800 ± 56	763 ± 53	803 ± 56
C As(III) t=0 (ppb)	660 ± 46	533 ± 37	593 ± 42
Tiempo foto-oxid. (min)	120	90	120
C As(V) final (ppb)	161 ± 11	128 ± 9	441 ± 31

Tabla 4.5: Resumen de resultados en prototipo

Luego, se ajusta un modelo de cinética de primer orden a la foto-oxidación en los 3 casos, como se observa en figura 4.15. Los coeficientes de ajuste y bondad se muestran en la tabla 4.6.

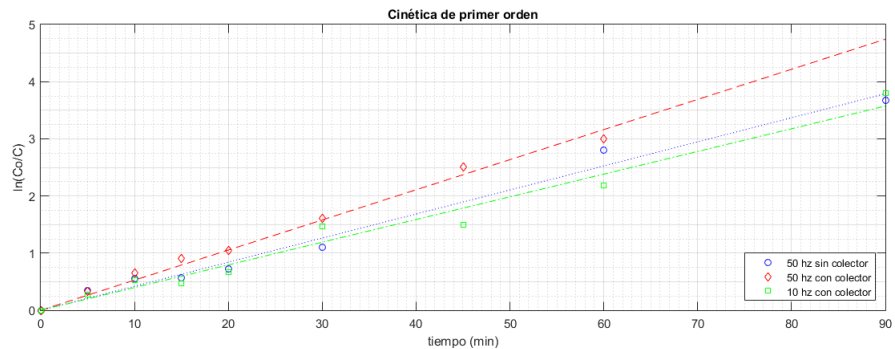


Figura 4.15: Ajuste lineal para cinética de primer orden de foto-oxidación

Con el ajuste realizado, se obtiene que los valores para la constante cinética en orden creciente son: laminar con colector < turbulento sin colector < turbulento con colector. Es decir, que la velocidad aparente de reacción mejora en régimen turbulento y con el uso del colector. Esto se debe, por una parte a que el régimen turbulento promueve la mezcla de partículas y por otra, a que el colector con su geometría parabólica truncada aporta a la incidencia de rayos en el foto-reactor.

Se analiza la adsorción de As(V) en la etapa II, los porcentajes obtenidos son: 76 %, 78 %

Ajuste $\ln(C_0/C) = k t$		
Condición	k	R^2
Turbulento, sin colector	0.0421	0.99
Turbulento, con colector	0.0527	0.99
Laminar, con colector	0.0397	0.97

Tabla 4.6: Coeficientes de regresión lineal

y 29%. Los dos primeros casos en régimen turbulento, sin y con colector respectivamente y el último caso en laminar.

Por lo tanto como era de esperar, el colector no afecta a la capacidad de adsorción, mientras el tipo de escurrimiento determina el desarrollo de este fenómeno. Encontrándose un valor muy por debajo para el régimen laminar y observándose que la velocidad no es suficiente para que ocurra la mezcla en el estanque, hallándose material sedimentado.

Para ilustrar de mejor manera la remoción de As en cada situación, se grafica en figura 4.16 el porcentaje de As total adsorbido en el nanomaterial en cada caso.

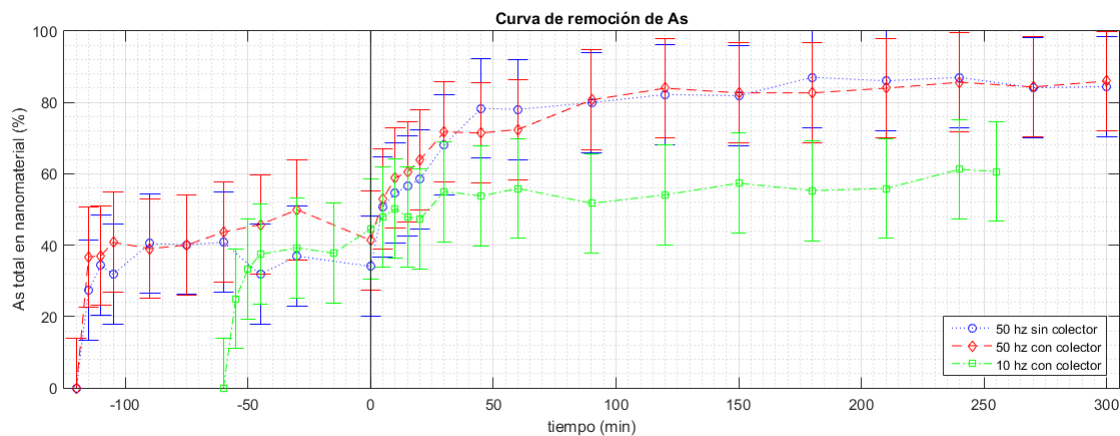


Figura 4.16: Curva de porcentaje de adsorción de As total en conjunto de nanomaterial para los 3 casos de estudio

De la figura 4.16 se concluye que en términos de remoción de As, el uso de colector no contribuye a alcanzar una mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, favorece los tiempos de foto-oxidación, lo que reduce el largo requerido para el foto-reactor. Además de esta gráfica, se concluye que las diferencias dependiendo del régimen de escurrimiento utilizado son de más del 20%.

4.3. Comparación Batch-Prototipo

La etapa I de adsorción de As(III) en oscuridad es directamente comparable, pues el tanque en prototipo corresponde a un reactor batch de mayor escala, con el mismo tipo de escurrimiento y bajo las mismas condiciones. De los resultados obtenidos, en batch con

Re=1688 se alcanza un 53 % de adsorción, mientras en prototipo con Re=1823 se obtiene un 28 %. Es decir que la capacidad de adsorción de As(III) se reduce en un 25 % en el prototipo, pese a utilizarse un Reynolds similar.

Esta disminución en capacidad de adsorción, se asocia al diseño no óptimo del tanque para lograr una mezcla homogénea, pues el nanomaterial es factible de quedar atrapado en las conexiones y por otra parte, el diámetro del agitador es del mismo tamaño en el batch que en el tanque, pero con un volumen mucho mayor.

En la adsorción de As(V) no se tiene el mismo tipo de escurrimiento en batch en que se hace rotar el agua en un vaso, que en prototipo en que el flujo escurre por tuberías. Si pese a esto se compara los resultados, en batch se llega a un 90 % de adsorción de As(V) en régimen de transición, mientras en prototipo a un 77 % en régimen turbulento.

Luego, se sospecha que la velocidad de escurrimiento en prototipo esté siendo muy alta para que la adsorción de As(V) se lleve a cabo. Otra posibilidad que se observa es que el nanomaterial se esté quedando estancado en codos.

Por último, si se compara la constante de velocidad cinética aparente obtenida en batch y prototipo (en régimen turbulento con colector, mejor caso estudiado). Se obtiene en batch $k=0.21$, mientras en prototipo $k=0.053$. Es decir que sería mucho más rápida la foto-oxidación en batch.

Sin embargo, considerando que no todo el flujo es irradiado continuamente en prototipo, sino sólo la fracción de volumen que está pasando por el foto-reactor (1.26 l). Y considerando que en batch el tiempo de desaparición de As(III) es de 20 minutos. Es que se calcula cuánto tiempo es necesario para que los 7 l de trabajo permanezcan irradiados un tiempo de 20 minutos, luego con una relación directa:

$$\frac{1,26l}{20min} = \frac{7l}{tmin} \quad (4.2)$$

Se obtiene un tiempo $t=112$ minutos. Mas aún con colector, el sistema tarda 90 minutos, es decir un 20 % menos que el batch.

Esto implica que la nueva geometría diseñada para el foto-reactor, con escurrimiento en tubería favorece al proceso de foto-oxidación y debe considerarse su ampliación con tal de no hacer recircular el flujo por tuberías en oscuridad.

Capítulo 5

Conclusiones

Los resultados demuestran que el conjunto de nanomaterial $TiO_2 - CA$ desarrollado, puede adsorber y foto-oxidar As(III) y adsorber As(V) de forma estable en condiciones de pH neutro y temperatura ambiente, lo que puede ser una forma muy eficiente y de bajo costo de remover arsénico de aguas contaminadas.

De las experiencias realizadas, en ningún caso se encuentra desorción del contaminante, es por esto que se denomina estable a la tecnología.

La adsorción de As(III) con conjunto $TiO_2 - CA$, alcanza un óptimo de 53 % de adsorción en 60 minutos, para un Reynolds intermedio de estudio $Re=1688$. Con diferencias de más de un 10 % de capacidad según velocidad de operación. Además, aumentos bruscos de velocidad no afectan al equilibrio del sistema.

En conclusión, la adsorción de As(III) es sensible ante la variable velocidad de agitación del medio y el óptimo se encuentra entre la suficiente velocidad para mezclar las partículas y no sobrepasar la velocidad para que la difusión externa del contaminante al poro pueda ser realizada.

La adsorción de As(V) tiene un valor promedio de capacidad de adsorción en conjunto $TiO_2 - CA$ de 94 % en 60 minutos. Y no se establece una óptima velocidad dado que la diferencia entre curvas es muy pequeña. En cuanto al cambio brusco de velocidad, tampoco se observan importantes diferencias. Con lo que se concluye que el conjunto $TiO_2 - CA$ es potente en adsorción de As(V) para el rango de Reynolds estudiado.

Las diferencias en capacidad de adsorción de As(III) y As(V), se deben a la polaridad de las moléculas de cada especie a pH neutro y la afinidad química de estas con el conjunto de nanomaterial.

La adsorción de As(V) en carbón activado, alcanza un óptimo con $Re=1688$ en 60 minutos con un 69 % de remoción. Presenta alrededor de un 10 % de diferencia ante la variación del Reynolds y ante cambios bruscos no se rompe el equilibrio.

Para la titania se obtiene un óptimo para $Re=3750$ de 52 % en 60 minutos. Ante la variable

número de Reynolds presenta diferencias de casi un 20 %, se piensa que esto se debe a su mayor densidad que ocasiona mayor sedimentación de partículas. Por otro lado, la capacidad menor de adsorción en titania se debe a que esta tiene un área superficial considerablemente menor que el carbón.

Respecto a la cinética de adsorción de As(III) y As(V) no es posible realizar un buen ajuste de los datos. Se prueba con función exponencial, doble exponencial y de potencia, pero no queda descrito correctamente el fenómeno y se sobreestima los resultados.

En foto-oxidación de As(III) a As(V) se obtiene resultados más favorables en conjunto $TiO_2 - CA$ que con titania pura. La constante de velocidad aparente de reacción en el conjunto es igual a 0.21 (1/min), mientras para la titania se obtiene un valor de 0.175 (1/min). Esto implica que la reacción es más rápida con el carbón activado presente, que más allá de interferir en la irradiación, crea un efecto sinérgico con la titania, aportando sitios de adsorción de paso en el proceso de foto-oxidación, lo que reduce los tiempos.

De la puesta en marcha de la máquina prototipo, los resultados más importantes obtenidos son que con el sistema de enfriamiento instalado, la temperatura sube 5°C en los primeros 20 minutos y luego permanece constante y el rango de número de Reynolds en que opera el sistema que va desde 1295 hasta 12255.

Luego de las pruebas realizadas en prototipo se tiene que la adsorción de As(III) en tanque alcanza en promedio un 28 % con $Re=1823$, lo que resulta decaer un 25 % respecto al batch.

El colector y el régimen turbulento favorecen a los tiempos de foto-oxidación, aumentando la constante de velocidad aparente de 0.04 a 0.05 (1/min). Además se observa que el diseño del foto-reactor con escurrimiento en tubo de borosilicato y comparado con el batch, mejora en un 20 % los tiempos de foto-oxidación de As(III).

La adsorción de As(V) se reduce de un 90 % en batch en régimen de transición, a un 77 % en prototipo en régimen turbulento. Se propone para mejorar esto, estudiar menores velocidades de escurrimiento y descartar los codos en el sistema, debido al estancamiento que provocan de nanomaterial.

En términos generales, respecto a la adsorción de arsénico en conjunto $TiO_2 - CA$ se observa que la variable número de Reynolds es importante durante el proceso para que las partículas se mantengan bien mezcladas y para que ocurra la difusión del contaminante al material. En cuanto a cambios bruscos del número de Reynolds, no se observa desorción, es decir que una vez que ya ha sido adsorbido el contaminante la variable número de Reynolds no afecta al equilibrio del sistema.

En cuanto a la agregación de partículas, no se observa efectos macroscópicos y se estima que no es una variable relevante en la remoción de As en Sol-Arsenic, debido a la baja concentración del nanomaterial. Este análisis requiere de mediciones adicionales a las realizadas.

Por otra parte, la optimización de la remoción de As hasta niveles normados de agua potable, requiere de un método de detección de As más preciso, dado el límite de detección de 20 $\mu g/l$ con el que se trabajó y el error relativo de 7 %.

Los alcances de esta investigación están acotadas a que cada sistema experimental trabajado es visto como una caja negra, al interior del cual se desconoce los fenómenos que están ocurriendo. En caso de que se quisiera conocer la relación directa que existe entre el número de Reynolds y la remoción de As, sería necesario realizar un seguimiento a la trayectoria de los conglomerados de nanomaterial, con lo cual se podría dilucidar los fenómenos de transporte.

5.1. Recomendaciones

Finalmente se realiza algunas recomendaciones de diseño y operación para la máquina prototipo en base a los resultados obtenidos.

Primero, se debe mejorar el diseño del sistema de mezcla del tanque y sus conexiones. Las aspas del agitador se recomienda que sean más grandes para el volumen de trabajo. Y las conexiones se propone ubicar al costado, tal que no haya estancamiento en estas. Otra opción, es cambiar a un sistema de mezcla continuo calculando los tiempos de retención adecuados, esto tal que se optimice el funcionamiento de la planta.

En cuanto a la operación en el estanque se propone mantener el número de Reynolds utilizado.

Por otro lado, para el sistema de tuberías, se propone reducir el diámetro de las tuberías verticales, para minimizar puntos de estancamiento y evitar codos.

Además, se propone probar velocidades intermedias de operación, que deberían ser más adecuadas para maximizar la adsorción de As(V).

En cuanto al foto-reactor, dado que su geometría es favorable, se propone ampliar el número de tubos irradiados, tal que no sea necesaria la recirculación en el sistema. Además del uso de colectores solares.

Bibliografía

- Ahumada, G. (2014). Tratamiento De Agua Potable En Chile : Remoción de Arsénico. *Avances y desafíos en la problemática del arsénico en aguas de Chile y el mundo*.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Tello Rendón, E., Garriga I Cabo, C., González-Díaz, O., Herrera-Melián, J. A., Pérez-Peña, J., Colón, G., and Navío, J. A. (2003). TiO₂ activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(2):161–172.
- Asadullah, M., Jahan, I., Ahmed, M. B., Adawiyah, P., Malek, N. H., and Rahman, M. S. (2014). Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3):887–896.
- Bissen, M., Vieillard-Baron, M. M., Schindelin, A. J., and Frimmel, F. H. (2001). TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere*, 44(4):751–757.
- Blanco, J. (2005). El Reactor Fotocatalítico: Estado del Arte. *Solar Safe Water*, pages 227–302.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., Liu, C. W., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L., and Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429:2–35.
- Castro, M. (2006). Remoción de arsénico en el agua para bebida y bioremediación de suelos. *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America Remoción*, (June):1–20.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., and Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10):2997–3027.
- Di Natale, F., Erto, A., and Lancia, A. (2013). Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 260:451–458.
- Fostier, A. H., Pereira, M. d. S. S., Rath, S., and Guimarães, J. R. (2008). Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere*, 72(2):319–324.

- García, A. (2016). Informe de avance anual. Technical report, Conicyt.
- Henke, K. R. and Hutchison, A. (2009). *Arsenic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Herrmann, J. M. (2010). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. In *Solar Safe Water*, pages 153–170.
- Hobbie, E. K. (2010). Shear rheology of carbon nanotube suspensions. *Rheologica Acta*, 49(4):323–334.
- IARC (2012). Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 104. *IARC Monographs*, 7(000050):1–25.
- IUPAC (2014). Compendium of Chemical Terminology 2nd ed. (the "Gold Book"). *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, page 1670.
- Jones, F. T. (2007). A broad view of arsenic. *Poultry science*, 86(1):2–14.
- Lata, S. and Samadder, S. R. (2016). Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, 166:387–406.
- Litter, M., Armienta, M., and Farías, S. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED.
- Litter, M. I., Morgada, M. E., and Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158(5):1105–1118.
- Matos, J., García-López, E., Palmisano, L., García, A., and Marci, G. (2010). Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2):170–180.
- Mohan, D. and Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2):1–53.
- Pal, P. (2015). *Adsorption Method of Arsenic Separation from Water*. Elsevier Inc.
- Pedrerros, R. (2010). Historia del Arsénico en la II Región. *Revista de la facultad de medicina y odontología, Universidad de Antofagasta*, pages 9–11.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., and Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5):716–724.
- Rahman, M. M., Ng, J. C., and Naidu, R. (2009). Chronic exposure of arsenic via drinking water and its adverse health impacts on humans. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(SUPPL. 1):189–200.
- Reyes, D., Rodríguez, G., Espinosa, M. E., Cab, C., de Coss, R., and Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14):145605.

- Rouquerol, J., Rouquerol, F., and Sing, K. (1998). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Elsevier, first edition.
- Santander, M., Jamett, A., Peña, L., Muñoz, L., and Gras, N. (1994). Arsenico en el cabello de habitantes del norte de Chile. *Centro Regional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas*, pages 258–263.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., and Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112:247–270.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2001). A review of Source and behaviour of arsenic in natural waters. *British Geological Survey*, 17:61.
- Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I., and González, L. A. (2015). Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 264:899–935.
- Su, C., Hong, B. Y., and Tseng, C. M. (2004). Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96(3):119–126.
- Trambouze, P. and Euzen, J.-P. (2004). *Chemical Reactors From design to operation*. INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE PUBLICATIONS Pierre.
- Tseng, W. J. and Lin, K. C. (2003). Rheology and colloidal structure of aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions. *Materials Science and Engineering A*, 355(1-2):186–192.
- WHO (2001). *Arsenic and arsenic compound*. Environmental Health Criteria 224, second edition.
- Yang, H.-G., Li, C.-Z., Gu, H.-C., and Fang, T.-N. (2001). Rheological Behavior of Titanium Dioxide Suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 236(1):96–103.

Apéndice

Apéndice A

Informes de análisis

En las figuras A.1, A.2 se adjunta los informes recibidos de mediciones de concentración de arsénico con técnica ICP. Estas mediciones fueron utilizadas en la verificación del error de medición que tiene el método de colorimetría utilizado en el estudio.



CENTRO DE EXCELENCIA EN GEOTERMIA DE LOS ANDES (CEGA)

LABORATORIO DE GEOQUÍMICA DE FLUIDOS

Plaza Ercilla 803, Santiago
Teléfono: 56-2-29771050 56-2-29771051
e-mail: vrodriguezarias@ing.uchile.cl

INFORME DE ANÁLISIS

Fecha de informe: 10 de agosto de 2017

Muestras recibidas: 03 de agosto de 2017

Análisis solicitado: Arsénico.

Análisis solicitado por: Yurieth Quintero

Instrumentación utilizada:

Espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, Thermo Scientific ICP-MS Q iCAP Q.

RESULTADOS

Muestra N°	Arsénico (µg/L)
Co 1/08/17	967
Cf 1/08/17	53,9

Solución de Referencia*	Arsénico (µg/L)
QWSTM-15 ICP-MS observado	35,8
QWSTM-15 ICP-MS esperado	35,2

Figura A.1: Informe de medición de muestras ICP



CENTRO DE EXCELENCIA EN GEOTERMIA DE LOS ANDES (CEGA)

LABORATORIO DE GEOQUÍMICA DE FLUIDOS

Plaza Ercilla 803, Santiago
Teléfono: 58-2-29771060 58-2-29771061
e-mail: vrodriguezarias@ing.uohile.cl

	Arsénico ($\mu\text{g/L}$)
LOD ICP-MS	0,02

Notas:

*Resultado de soluciones de referencia leídas como muestra, entre muestras.
LOD = límite de detección

Q.F. Verónica Rodríguez
Químico encargada
Laboratorio Geoquímica de Fluidos

Figura A.2: Informe de medición de muestras ICP