



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA FOTO-OXIDACIÓN DE ARSÉNICO
MEDIANTE NANOMATERIALES Y LUZ SOLAR SIMULADA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL

FERNANDA ROCÍO CUADRA BOUFFANAIS

PROFESORA GUÍA:

ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

SANTIAGO MONTSERRAT MICHELINI

JOSÉ MIGUEL CARDEMIL IGLESIAS

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:

Ingeniera Civil, Mención Hidráulica, Sanitaria y Ambiental

POR: Fernanda Rocío Cuadra Bouffanais

FECHA: 24/07/2017

PROFESORA GUÍA: Andreina García González

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA FOTO-OXIDACIÓN DE ARSÉNICO
MEDIANTE NANOMATERIALES Y LUZ SOLAR SIMULADA

El presente trabajo tiene como finalidad determinar la eficiencia de remoción de arsénico del agua a través de la foto-oxidación y adsorción del contaminante, con la ayuda de nanomateriales, que corresponde a un mix de TiO_2 y de carbón activado y luz solar simulada. Para esto, se llevan a cabo tres etapas.

La primera etapa consiste en caracterizar los nanomateriales, es decir, determinar algunas propiedades que presenta el dióxido de titanio (TiO_2) y el carbón activado (CA), de manera de comprobar que son buenos candidatos para la remoción de arsénico en el agua. En el caso del primer nanomaterial, se analiza la energía de separación de banda, las fases cristalinas que presenta y el tamaño de las partículas, mientras que, para el segundo, se determina el pH superficial. En la segunda etapa, se ejecutan pruebas de foto-oxidación de arsénico en un simulador solar, en donde se realiza un seguimiento cinético del contaminante y se determina, por el método de colorimetría, la concentración de arsénico que presenta la solución a lo largo del tiempo. En estas pruebas, se compara el efecto que tiene utilizar sólo TiO_2 , versus la utilización del mix de TiO_2 y CA, el pH y el efecto de usar diferentes tipos de lámparas (UV-C, UV-A y visible), en proporciones similares al espectro solar que llega a la superficie terrestre. En base a los resultados en el simulador solar, se desarrolla SolArsenic, una instalación que permite la remoción de arsénico del agua mediante el uso de estos nanomateriales, una combinación de lámparas y un colector solar, el cual permite concentrar y reflejar la luz sobre un tubo de borosilicato que contiene el agua contaminada.

Los resultados de las propiedades de los materiales reflejan ser los indicados para tratar el agua contaminada con arsénico. En relación al TiO_2 , producido en el laboratorio, este absorbe en una longitud de onda en el espectro UV-A, muy cercano al visible y presenta una predominancia de la fase anatasa a escala de nanopartícula. Por su parte, el carbón activado dopado con hierro, CAP- CO_2 -Fe, presenta un pH ácido, es decir, con tendencia a unirse a especies negativas, como ocurre con el As(V), en pH mayores a 2. Por otro lado, se tiene que las mejores condiciones para la foto-oxidación, son bajo la presencia del mix de TiO_2 y CA, con lámparas visibles y UV-A, razón por la cual se diseña SolArsenic, incorporando estas características, además de un colector solar, que permita mejorar el proceso.

La incorporación de SolArsenic como tecnología de tratamiento del agua contaminada con arsénico, propone un sistema eficaz, que puede remover grandes concentraciones del contaminante, como lo son 5000 [ppb] y utilizando fuentes naturales de energía, como lo es la luz solar.

A mis padres y esposo,

Agradecimientos

Finalmente llegó el día de escribir estas palabras y dar por terminada esta etapa. La verdad es que ha sido un periodo agotador, de mucho estudio, de sacrificar salidas, horas de sueño y momentos familiares. Pero, a su vez, me ha permitido madurar enormemente, tener logros académicos y conocer a grandes amigos y por supuesto, al amor de mi vida.

Me gustaría partir agradeciendo a mi Profesora Guía, Andreina García, con quien he tenido el agrado de compartir dos años de trabajo de investigación y una publicación. Es una persona con muchas capacidades y que distribuye muy eficientemente su tiempo. Además, durante el último año, trabajé junto a Santiago Montserrat, el Profesor Co-Guía de mi memoria, quien me ayudó en diversas oportunidades con cálculos y recomendaciones relacionadas al trabajo. Por otro lado, mi Profesor Integrante, José Cardemil, a quien conocí en la etapa final y quien ha sido una persona sumamente dispuesta a ayudar y colaborar con el trabajo, además de solucionar problemas que se presentaron durante el proceso. También, quiero agradecerle a Marcela Quintero, con quien tuve el agrado de trabajar en el proyecto y quien fue mi constante guía y apoyo de trabajo.

Pero mi apoyo incondicional ha sido mi familia. Mis padres, que me han entregado todas las comodidades, el cariño, han escuchado mis reclamos, me han aconsejado, han celebrado las alegrías y me han guiado durante todo el camino. Los admiro mucho por la perseverancia, el esfuerzo y las ganas con las que enfrentan la vida. Sin duda que no podría haberlo logrado sin su ayuda y sin su ejemplo. Mis hermanas, ahora con sus respectivas familias, que a pesar de no tenerlas viviendo cerca, siempre nos comunicamos y apoyamos en todo. Mi abuela, quien siempre me recibía con un plato de camionero y me facilitaba las cosas para poder quedarme en Santiago. A mis otros abuelos, que ya partieron, pero que no dudo que siguen tan presentes como lo fueron en vida. Mis amistades, con quien compartimos momentos de estudio y escasas salidas. Mi nueva familia, con quien he compartido estos 5 últimos años y de quienes estoy muy agradecida de todo el cariño que he recibido y muy contenta de que el destino nos permita enlazarnos y agrandar el clan. A todos los quiero mucho y les agradezco enormemente.

Para finalizar, me gustaría agradecer a mi reciente esposo. Fueron 4 años de pololeo y 2 años de relación a la distancia. Llevar una relación así por tanto tiempo es muy difícil y se deben hacer grandes esfuerzos, pero sin duda que todo esto valió la pena. Ahora construiremos un futuro juntos, nos seguiremos desarrollando académicamente y viviremos una experiencia en el extranjero, con un nuevo idioma, nuevos desafíos y nuevas responsabilidades.

Tabla de contenido

Agradecimientos	iii
Índice de Tablas.....	vi
Índice de Figuras	viii
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo General	2
1.1.2. Objetivos Específicos	2
1.2. Organización del informe	2
2. Marco Teórico.....	3
2.1. Especiación y reactividad del arsénico.....	3
2.2. Normativa nacional e internacional.....	5
2.3. Tecnologías de tratamiento más comunes en la remoción de arsénico	5
2.3.1. Oxidación, coagulación, floculación, sedimentación, filtración	5
2.3.2. Adsorción	5
2.3.3. Intercambio iónico.....	6
2.3.4. Filtración a través de membranas	6
2.4. Principio de fotocatalisis heterogénea.....	6
2.5. Propiedades de los materiales	8
2.5.1. Energía de separación de banda	8
2.5.2. Fases cristalinas.....	9
2.5.3. Tamaño de las partículas	10
2.6. Influencia de parámetros físicos en la cinética de la reacción.....	10
2.6.1. Masa del catalizador.....	11
2.6.2. Longitud de onda.....	11
2.6.3. Concentración inicial.....	11
2.6.4. Temperatura	11
2.6.5. Flujo radiante.....	11
2.6.6. Rendimiento cuántico.....	11
2.7. Colectores solares.....	12
3. Metodología	13
3.1. Caracterización del material bi-funcional, para foto-oxidación y adsorción de arsénico.....	13
3.1.1. Síntesis del dióxido de titanio	13
3.1.2. Propiedades del dióxido de titanio	14

3.1.3.	Síntesis del carbón activado	14
3.1.4.	Propiedad del carbón activado	16
3.2.	Pruebas de foto-oxidación de arsénico III.....	16
3.2.1.	Metodología para foto-oxidación de As(III)	16
3.2.2.	Metodología para determinación de As(V) por Colorimetría	20
3.3.	Diseño y construcción de instalación para tratamiento de aguas	23
3.3.1.	Descripción del sistema.....	24
3.3.2.	Pérdida de carga.....	25
3.3.3.	Determinación de la bomba.....	27
3.3.4.	Determinación del caudal según la frecuencia	28
3.3.5.	Colector solar	29
4.	Caracterización de los Nanomateriales	31
4.1.	Caracterización del dióxido de titanio.....	31
4.1.1.	Energía de separación de banda de TiO ₂ (4)	31
4.1.2.	Fases cristalinas de TiO ₂ (4).....	32
4.1.3.	Tamaño de las partículas de TiO ₂ (4).....	32
4.2.	Caracterización del carbón activado.....	33
4.2.1.	pH superficial de CAP-CO ₂ -Fe	33
4.3.	Proporción del mix TiO ₂ /CAP-CO ₂ -Fe	34
5.	Pruebas de foto-oxidación de As(III)	35
5.1.	Efecto del pH y de la modificación de TiO ₂ (4) con CAP-CO ₂ -Fe en la cinética de reacción.....	35
5.2.	Efecto de la potencia en la cinética de reacción.....	38
6.	Diseño y construcción de SolArsenic.....	44
6.1.	Diseño del sistema de iluminación.....	44
6.2.	Colector solar	45
7.	Conclusiones	47
8.	Bibliografía	49
9.	Anexos.....	51
9.1.	Anexo 1	51
9.2.	Anexo 2	63

Índice de Tablas

Tabla 2.1.- Comparación de regulación de arsénico en normativas. Fuente: Nch 409, Nch1333, EPA y FAO, 2016.....	5
Tabla 3.1.-Características en proceso de síntesis de las 6 muestras de TiO ₂	14
Tabla 3.2.- Caracterización de los precursores del carbón activado.....	15
Tabla 3.3.- Análisis de cenizas en los precursores de carbón activado.....	15
Tabla 3.4.- Rendimiento de los distintos procesos de síntesis.	15
Tabla 3.5.- Pruebas de foto-oxidación de arsénico en simulador solar.	19
Tabla 3.6.- Valores de curva de calibración de As(V).	21
Tabla 3.7.- Valores de curva de calibración de As(III).	22
Tabla 3.8.- Dimensiones del estanque.	24
Tabla 3.9.- Dimensiones del sistema.....	25
Tabla 3.10.- Coeficientes de pérdida singular. Fuente: M. Vernal, 2016.....	27
Tabla 3.11.- Pérdida de carga en el sistema, según el número de Reynolds.....	27
Tabla 3.12.- Características de la bomba. Fuente: ProMInent Chile, 2016.....	28
Tabla 3.13.- Número de Reynolds a partir de la frecuencia.....	28
Tabla 5.1.- Adsorción de arsénico de TiO ₂ (4) versus el mix, a un pH 4.....	37
Tabla 5.2.- Adsorción de arsénico de TiO ₂ (4) versus el mix, a un pH 7.....	38
Tabla 5.3.- Distribución de luz y potencia, para cada combinación de lámparas.	39
Tabla 5.4.- Potencia, foto-oxidación y adsorción de arsénico, según combinaciones de lámparas.	42
Tabla 6.1.- Dimensiones del caparazón para las lámparas.	44
Tabla 9.1.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para TiO ₂ (4), a pH 4.....	51
Tabla 9.2.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para TiO ₂ (4), a pH 4.....	52
Tabla 9.3.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para TiO ₂ (4), a pH 4.....	53
Tabla 9.4.- Concentración de As(V), en función del tiempo para el mix, a pH 4.....	54
Tabla 9.5.- Concentración de arsénico total, en función del tiempo para el mix, a pH 4.....	55
Tabla 9.6.- Concentración de As(III), en función del tiempo para el mix, a pH 4.....	56
Tabla 9.7.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para TiO ₂ (4), a pH 7.....	57
Tabla 9.8.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para TiO ₂ (4), a pH 7.....	58
Tabla 9.9.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para TiO ₂ (4), a pH 7.....	59
Tabla 9.10.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para el mix, a pH 7.....	60
Tabla 9.11.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para el mix, a pH 7.....	61
Tabla 9.12.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para el mix, a pH 7.....	62
Tabla 9.13.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-A.....	63
Tabla 9.14.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-A.....	64
Tabla 9.15.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-A.....	65
Tabla 9.16.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-C.....	66
Tabla 9.17.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-C.....	67
Tabla 9.18.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-C.....	68

Tabla 9.19.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas visibles.	69
Tabla 9.20.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas visibles.	70
Tabla 9.21.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas visibles.	71
Tabla 9.22.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-C.	72
Tabla 9.23.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-C.	73
Tabla 9.24.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-C.	74
Tabla 9.25.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-A.	75
Tabla 9.26.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-A.	76
Tabla 9.27.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-A.	77

Índice de Figuras

Figura 2.1.- Especiación del arsénico. Fuente: Kowalski, 2014	4
Figura 2.2.- Reactividad del arsénico. Fuente: Kowalski, 2014.....	4
Figura 2.3.- Mecanismo del proceso de fotocatalisis heterogénea. Fuente: Spasiano, 2014.....	7
Figura 2.4.- Región UV de fotoactividad de TiO ₂ . Fuente: Daghrir et al, 2013.	8
Figura 2.5.- Esquema de foto-oxidación con TiO ₂ de As(III). Fuente: Guan et al, 2012.	9
Figura 2.6.- Esquema de anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c) TiO ₂ . Fuente: Zhang et al, 2014.	9
Figura 2.7.- Influencia de parámetros en la cinética de la reacción. Fuente: Herrmann, 2005.	10
Figura 2.8.- Reflexión sobre un reactor CPC. Fuente: Gálvez, 2005.....	12
Figura 3.1.- Fotoreactor para proceso de foto-oxidación de As(III).....	17
Figura 3.2.- Centrífuga.....	17
Figura 3.3.- Filtros para separar material sólido de la solución.	18
Figura 3.4.- Muestras de solución para ser analizadas.	18
Figura 3.5.- Espectro solar. Fuente: Biernat et al., 2013.....	19
Figura 3.6.- Curva de calibración de As(V).	21
Figura 3.7.- Curva de calibración de As(III).....	22
Figura 3.8.- Esquema de sistema de remoción de arsénico en el agua. Fuente: A. García, 2016.	24
Figura 3.9.- Gráfico del caudal medido y el caudal promedio en función de la frecuencia.....	29
Figura 3.10.- Obtención de la curva de un captador CPC. Fuente: Gálvez, 2005.....	29
Figura 4.1.- Espectros de reflectancia difusa para TiO ₂ (4).	31
Figura 4.2.- Gráfico intensidad en función del ángulo para TiO ₂ (4).	32
Figura 4.3.- Imágenes de microscopia de transmisión para TiO ₂ (4).....	33
Figura 4.4.- pH superficial de CAP-CO ₂ -Fe.	33
Figura 5.1.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando TiO ₂ (4), a pH 4.....	35
Figura 5.2.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando el mix, a pH 4.	36
Figura 5.3.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando TiO ₂ (4), a pH 7.	36
Figura 5.4.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando el mix, a pH 7.	37
Figura 5.5.- Intensidad de la radiación en función de la disposición de lámparas en el fotoreactor.	39
Figura 5.6.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 86 [%] lámparas visibles y 14 [%] UV-A a pH=4, con TiO ₂ (4).....	40
Figura 5.7.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 86 [%] lámparas visibles y 14 [%] UV-C, a pH=4, con TiO ₂ (4).....	40
Figura 5.8.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 100 [%] lámparas visibles, a pH=4, con TiO ₂ (4).....	41
Figura 5.9.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 100 [%] lámparas UV-C, a pH=4, con TiO ₂ (4).	41
Figura 5.10.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 100 [%] lámparas UV-A, a pH=4, con TiO ₂ (4).....	42
Figura 6.1.- Diseño de lámparas en SolArsenic.	44
Figura 6.2.- Capuchón de lámparas en SolArsenic.....	45
Figura 6.3.- Diseño colector solar.....	45
Figura 6.4.- Colector solar instalado en SolArsenic.....	46
Figura 6.5.- SolArsenic.....	46

1. Introducción

El arsénico, metaloide presente en el agua, representa una gran amenaza para la salud, siendo causante de, entre otros efectos, el cáncer de piel, problemas cardiovasculares y lesiones cutáneas, según la Organización Mundial de la Salud (OMS). Por esta razón, resulta indispensable su remoción hasta cumplir con los límites de concentración máxima permitida en el agua, según el uso que se le dé a ésta (10 [µg/L] para agua potable y 100 [µg/L] para riego (EPA, 2016)). Existen diversos métodos de remoción de arsénico del agua, dentro de los cuales se encuentran la oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración, el proceso de osmosis inversa y el intercambio iónico. Sin embargo, se presenta la necesidad de elaborar nuevas tecnologías que no requieran de un personal altamente calificado para su operación, además de tener menores costos y sistemas de menor tamaño enfocados a zonas rurales o a puntos críticos de contaminación por arsénico en el agua en las ciudades.

Estudios previos demuestran la implementación de nuevos métodos de remoción del contaminante basados en el principio de fotocatalisis heterogénea, en donde un semiconductor se activa químicamente por radiación, generando la excitación fotónica que activa el sistema de catálisis. Tal es el caso de Nguyen et al. (2007) en donde se desarrollan experimentos con dióxido de titanio (TiO₂) como foto-catalizador, que prueban que la foto-oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) es posible en minutos, además de que el TiO₂ puede adsorber As(III) y As(V) en su superficie. Por otro lado, Yao et al. (2010) sintetizan un foto-catalizador compuesto de TiO₂ en una fibra de carbón activado, de donde se obtiene que 0,8 mg/L de As(III) pueden ser oxidados a As(V) en 30 minutos bajo la presencia de 3 (g/L) de foto-catalizador y bajo la radiación de luz ultravioleta. Finalmente, Gálvez (2005) demuestra el uso de colectores solares parabólicos compuestos (CPCs) como una buena opción en aplicaciones de fotocatalisis solar, ya que captan toda la radiación que llega en el ángulo de aceptación, es decir, el ángulo en el que los rayos incidentes son interceptados o reflejados sobre el tubo en el cual se encuentra el agua a tratar.

Frente a la problemática de la contaminación del agua por arsénico, se propone entonces el desarrollo de una tecnología efectiva que permita la remoción total del contaminante o hasta cumplir con la normativa internacional de 0,01 [mg/L] de arsénico presente en el agua potable. Esto, por medio de los procesos de foto-oxidación y adsorción, con la ayuda de nanomateriales fotocatalizadores y de luz solar simulada y logrando impactar económica y socialmente a una parte importante de la población mundial, incluyendo a Chile. Además, se pretende aprovechar el potencial energético del norte del país, que representa una de las zonas con mayor radiación solar en el mundo y a la vez uno de los principales focos de contaminación por arsénico.

El proyecto contempla 3 etapas. La primera consiste en determinar un nanomaterial sólido, compuesto por dióxido de titanio y carbón activado, para ser utilizado en la foto-oxidación y adsorción de arsénico. La finalidad de la segunda etapa es ejecutar pruebas de foto-oxidación de arsénico (III), en un simulador solar y en presencia de estos materiales, de manera de poder definir que combinaciones de dióxido de titanio y carbón activado son más eficaces en la remoción del contaminante y cuáles son las propiedades que los caracterizan, tales como la energía de separación de banda, el tamaño de los poros y las fases cristalinas. Finalmente, cuando se determine el nanomaterial más apropiado para remover el arsénico del agua, se diseña y construye una instalación para tratamiento de aguas, que utilice luz solar simulada. Esta corresponde a la tercera

etapa y su objetivo es que se lleve a cabo el proceso de fotocátalisis heterogénea en el equipo, de manera de remover el arsénico (III) del agua.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

El proyecto consiste en un estudio experimental que permite determinar la eficacia de la foto-oxidación de arsénico en el agua, utilizando el método de fotocátalisis heterogénea, el cual requiere como fuente externa luz solar.

1.1.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar el material bi-funcional, compuesto por nanomateriales de dióxido de titanio y carbón activado, para foto-oxidación y adsorción de arsénico, a utilizar en el sistema de tratamiento.
2. Desarrollar pruebas de foto-oxidación de arsénico III en un simulador solar, en presencia de nanomateriales sólidos en un mix de dióxido de titanio y/o carbón activado, bajo condiciones específicas dadas.
3. Diseño y construcción de una instalación para tratamiento de aguas, utilizando luz solar simulada.

1.2. Organización del informe

El trabajo se compone de un marco teórico, en el capítulo 2, en donde se lleva a cabo una revisión bibliográfica acerca del arsénico como contaminante, las tecnologías de tratamiento más comunes y los estudios relacionados al principio de fotocátalisis heterogénea, que permitan el desarrollo de una nueva tecnología de remoción del contaminante. Posteriormente, en el capítulo 3, se describe la metodología de trabajo, mientras que en el capítulo 4, 5 y 6 se muestran los resultados y el análisis de la caracterización de los nanomateriales, de las pruebas de foto-oxidación de As(III) y del diseño de una instalación que permita la remoción de arsénico, respectivamente. Finalmente, en el capítulo 7 se tienen las conclusiones del trabajo.

2. Marco Teórico

El arsénico es un metaloide presente en el agua, que provoca efectos adversos en la salud, tales como vómitos, dolor abdominal, diarrea y calambres musculares a corto plazo y a largo plazo puede generar lesiones cutáneas, cáncer de piel, de vejiga y de pulmón; problemas de desarrollo, enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad y diabetes (OMS, 2016). Existen diversas tecnologías para la remoción de contaminante del agua, las cuales se basan principalmente en procesos físico-químicos. A continuación, se definen las características principales del arsénico, las tecnologías de tratamiento convencionales del contaminante, se introduce el concepto de fotocatalisis heterogénea, las propiedades de los materiales que se utilizan en este proceso, la influencia de parámetros físicos en la cinética de las reacciones de foto-oxidación y finalmente, se habla de los colectores solares, estructuras que se utilizan en la fotocatalisis.

2.1. Especiación y reactividad del arsénico

Las especies más comunes que contienen este elemento son arsenito y arsenato. El arsenito se encuentra en un estado de oxidación +3, como H_3AsO_3 entre los pH 0 y 9 y como H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} para pH mayores a 9, como se aprecia en la Figura 2.1. El arsenato, con estado de oxidación +5, se encuentra como H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} para pH entre 2 y 14. La diferencia entre el arsenito y el arsenato es básicamente el valor del potencial redox, el cual es bajo para el arsenito, es decir está presente en un ambiente reductor y alto para el arsenato (ambiente de oxidación). La presencia de oxígeno disuelto permite la oxidación de arsenito a arsenato y esto ocurre en altos valores de potencial redox. Los compuestos con arsenato pueden permanecer disueltos en solución, ser adsorbidos, formar compuestos insolubles como el arsenato férrico o transformarse en arsenito, si hay condiciones ambientales reductoras. Los compuestos con arsenito pueden ser oxidados a arsenato, reaccionar con sulfuros o producir compuestos de organoarsénico por medio de microorganismos y procesos de metilación. La Figura 2.2 muestra un esquema con todos estos procesos (K.P. Kowalski, 2014).

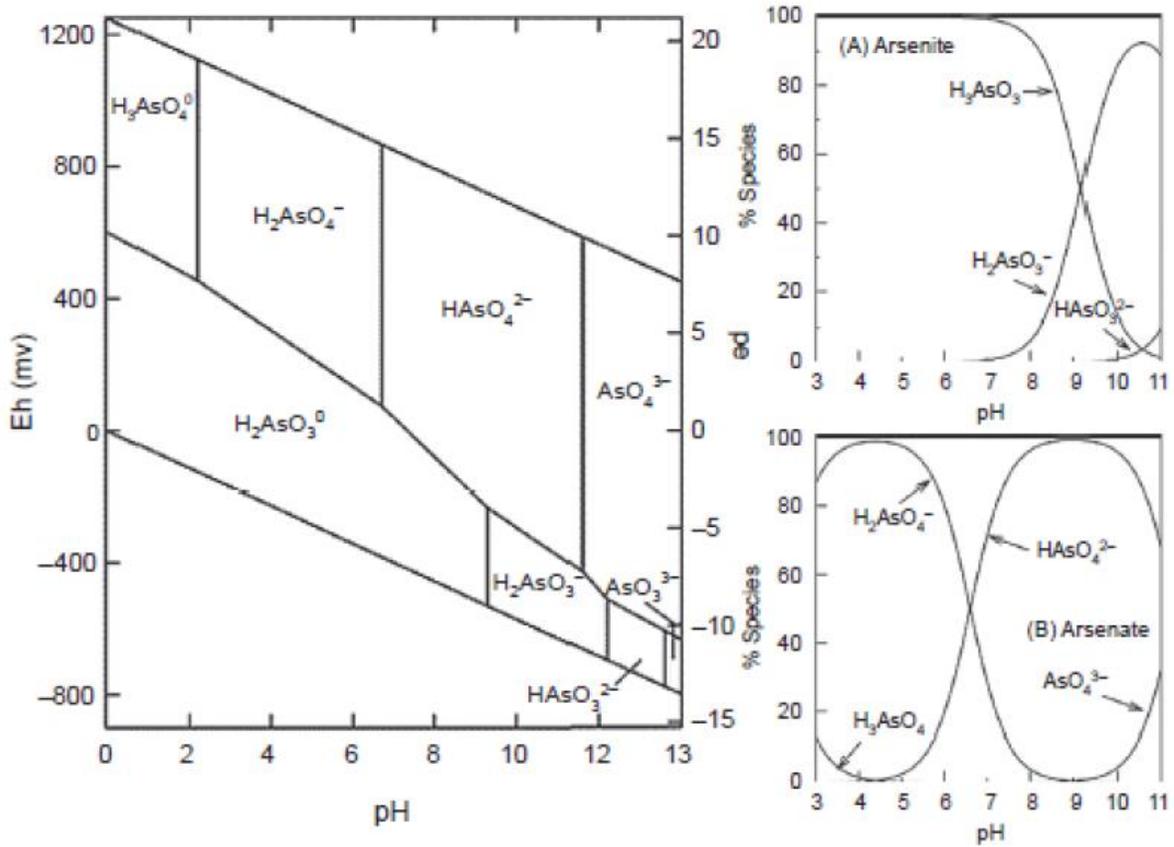


Figura 2.1.- Especiación del arsénico. Fuente: Kowalski, 2014

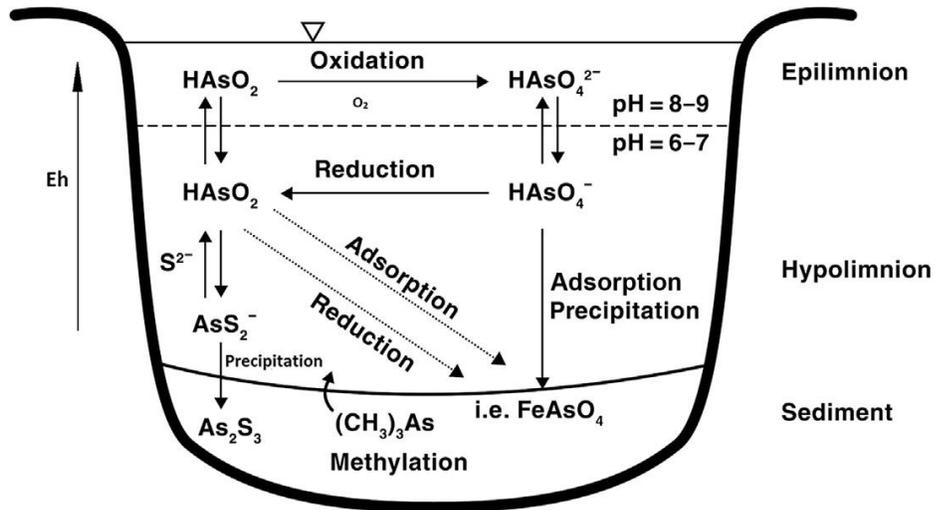


Figura 2.2.- Reactividad del arsénico. Fuente: Kowalski, 2014

2.2. Normativa nacional e internacional

En la Tabla 2.1 es posible apreciar las concentraciones máximas de arsénico que se permiten en el agua potable y en el agua para riego, usos más frecuentes en las zonas rurales. En ésta se muestran los límites según la norma chilena (Nch 409, norma de calidad del agua potable y Nch1333, norma de calidad del agua para riego) y según estándares internacionales, como los son la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO).

Tabla 2.1.- Comparación de regulación de arsénico en normativas. Fuente: Nch 409, Nch1333, EPA y FAO, 2016.

Concentración máxima [mg/l]/Normativa	Nch 409	Nch 1333	EPA	FAO
Agua potable	0,01	-	0,01	-
Riego	-	0,1	0,1	0,1

2.3. Tecnologías de tratamiento más comunes en la remoción de arsénico

A continuación, se muestran 4 tecnologías convencionales de tratamiento de arsénico en el agua. Cabe destacar, que generalmente se combinan procesos para reducir costos y mejorar la eficiencia de remoción.

2.3.1. Oxidación, coagulación, floculación, sedimentación, filtración

El proceso se inicia con la oxidación de As(III) a As(V), a través de oxidantes como el cloro, hipoclorito de calcio y permanganato de potasio (Ahumada, 2016). Esto se lleva a cabo dado a que es más fácil la remoción de As(V) que de As(III). El primero posee mayor disociación y para pH entre 6 y 9, el As(III) se encuentra como especie sin carga. En cambio, el As(V) como especie cargada negativamente, lo cual le permite ser removida por sorción, intercambio iónico o precipitación/coprecipitación (Kowalski, 2014). A continuación, se añade una dosis de coagulante, sustancia insoluble en el agua que permite la formación de aglomerados, los cuales pueden ser eliminados posteriormente por sedimentación o filtración. La eficiencia del proceso se ve influida por el pH y la dosis de coagulante, donde se utiliza sulfato de aluminio, sulfato férrico o cloruro férrico.

2.3.2. Adsorción

Corresponde a la acumulación de moléculas en la interfaz sólida/líquida. Esta adsorción en lecho puede ser con hidróxido de hierro o con alúmina activada, por ejemplo (Ahumada, 2016). Al igual que el punto anterior, se adsorbe preferentemente arsénico (V) antes que arsénico (III), ya que este último es más tóxico con respecto al primero (Salgado, 2013).

2.3.3. Intercambio iónico

Este proceso no remueve el arsénico (III), ya que generalmente éste se encuentra formando compuestos sin carga en el agua, de manera que, si se pretende remover este elemento, se debe primero oxidar a arsénico (V). Este último, se encuentra en compuestos que están cargados negativamente, por lo que si puede ser removido a través de intercambio iónico (Figura 2.1).

El método consiste en un intercambio de iones entre un material insoluble de intercambio, que corresponde a una resina e iones en solución. Los costos son elevados en comparación a los sistemas de tratamientos convencionales a gran escala. Dentro de los factores que influyen en la eficiencia del proceso, se encuentra el pH, el tipo de resina, la concentración de arsénico del caudal afluente, los parámetros de diseño de la operación de la planta, entre otros (Ahumada, 2016).

2.3.4. Filtración a través de membranas

Esta categoría incluye el proceso de osmosis inversa, que consiste en forzar la circulación de agua utilizando una gran presión, a través de una membrana semipermeable, de manera de poder remover las sustancias disueltas en el agua.

Es un método muy eficiente y se utiliza en la remoción de arsénico en aguas subterráneas, pero se puede ver afectado por la turbiedad y la incrustación de partículas en la membrana, las cuales afectan la capacidad de remoción del contaminante (Ahumada, 2016).

2.4. Principio de fotocátalisis heterogénea

Se ha demostrado que la tecnología de fotocátalisis solar es efectiva para tratar agua subterránea, agua potable y agua residual industrial, contaminada con arsénico. El término fotocátalisis se refiere a la aceleración de una fotoreacción debido a la presencia de un catalizador. Un fotocatalizador heterogéneo corresponde a una sustancia semiconductor que puede ser activada químicamente por radiación (Spasiano et al., 2014). Cuando un catalizador semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es iluminado con fotones que tienen una energía igual o mayor a la energía de separación de banda (E_g), se disocian fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia. La excitación fotónica del catalizador es el primer paso en la activación del sistema de catálisis (Herrmann, 2005). En la banda de valencia se encuentran los protones (H^+) que permiten la formación de hidroxilos (OH^\cdot), responsables de atacar al contaminante y oxidarlo, formando compuestos o moléculas inocuas para el medio ambiente. La Figura 2.3 muestra este proceso. Los huecos en la banda de valencia son importantes oxidantes, mientras que los electrones de la banda de conducción son reductores. El tamaño de separación de banda es una medida de la fuerza del enlace químico.

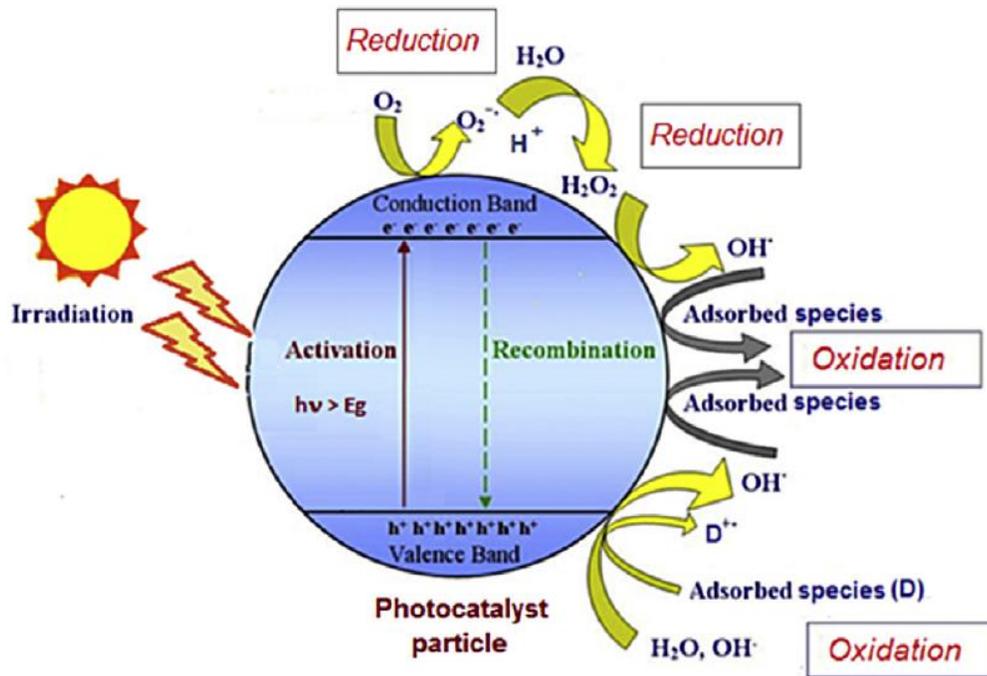


Figura 2.3.- Mecanismo del proceso de fotocatalisis heterogénea. Fuente: Spasiano, 2014.

El dióxido de titanio es una sustancia semiconductor que lleva a cabo el proceso de foto-oxidación al ser irradiado. Producto de la estabilidad fotoquímica, el alto poder de oxidación, la alta resistencia a la fotocorrosión en ambientes acuosos, la seguridad y un menor costo en comparación a otros materiales fotocatalíticos, representa a uno de los mejores candidatos para aplicaciones solares. Pero, como desventaja, este compuesto absorbe, solamente, en el rango de luz ultravioleta, con una longitud de onda menor a 385 [nm], debido a su gran separación de banda, de 3-3,2 eV (Daghrir et al., 2013). Este rango de luz comprende alrededor del 5-7 % de la energía solar que llega a la superficie terrestre (Fernández Ibáñez, 2005). El rango UV se divide en 4 regiones: UV-A (luz UV larga), UV-B, UV-C (luz UV corta) y UVV (luz ultravioleta de vacío), como se observa en la Figura 2.4. Cuando la luz solar atraviesa la atmósfera, el ozono, el vapor de agua, el oxígeno y el dióxido de carbono, absorbe toda la radiación UV-C y aproximadamente el 90% de la radiación UV-B. La atmósfera absorbe la radiación UV-A en menor medida. En consecuencia, la radiación UV que alcanza la superficie terrestre se compone en su mayor parte de rayos UV-A, con una pequeña parte de rayos UV-B (OMS et al., 2003).

La longitud de onda se obtiene a partir de la ecuación de Planck (Pruneda, 2012), como se observa a continuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

donde E[eV] es la energía del fotón o energía de separación de banda, h corresponde a la constante de Planck, equivalente a $4,14 \cdot 10^{-15}$ [eVs], c es la velocidad de la luz, con un valor de $3 \cdot 10^8$ [m/s] y λ [m] es la longitud de onda.

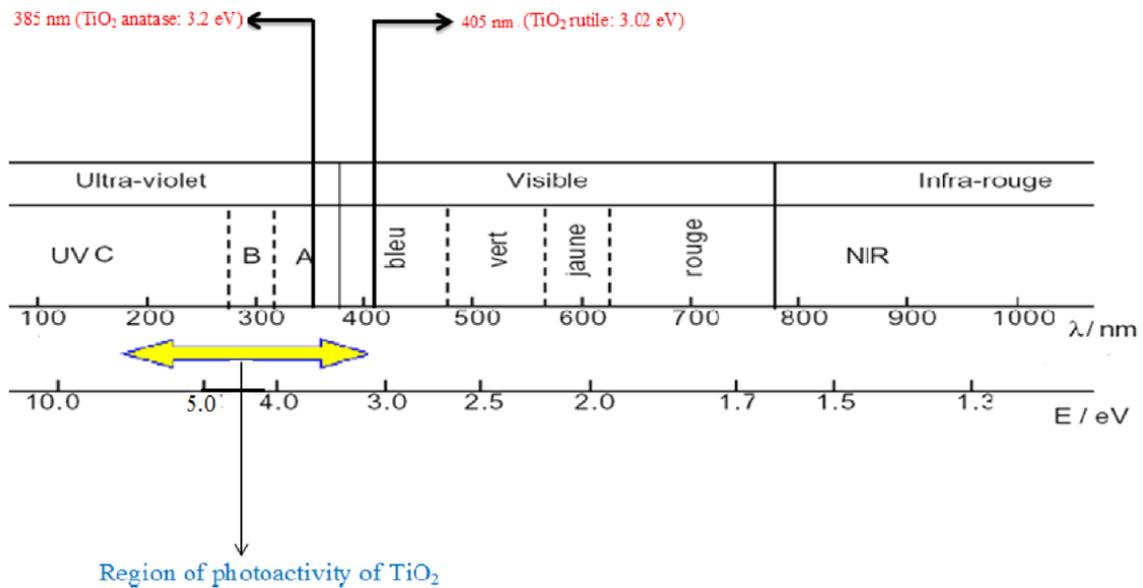


Figura 2.4.- Región UV de fotoactividad de TiO_2 . Fuente: Daghrir et al, 2013.

La fotocatalisis depende de factores como el pH, la especiación del ion metálico, la presencia de oxígeno y la naturaleza del semiconductor (Litter, 2005).

2.5. Propiedades de los materiales

Para llevar a cabo una caracterización del material, se determinan 3 propiedades en el caso del dióxido de titanio: la energía de separación de banda, las fases cristalinas y el tamaño de las partículas. El otro material que se utiliza es el carbón activado, uno de los principales responsables de la adsorción de arsénico en el agua (Asadullah et al., 2013). Como propiedad de este material, se determina el pH superficial, que permite obtener la afinidad de adsorción con el contaminante (García et al., 2016).

2.5.1. Energía de separación de banda

El potencial redox de la pareja $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ es menor que el potencial de la banda de valencia, es decir, los huecos (hidroxilos, OH) foto-generados tienen el potencial termodinámico suficiente para oxidar As(III) a As(V) . Además, se ha demostrado que la fotocatalisis con TiO_2 resulta efectiva oxidando As(III) a As(V) con oxígeno (Guan et al., 2012). En la Figura 2.5 es posible apreciar un esquema de la foto-oxidación de As(III) , con TiO_2 como catalizador.

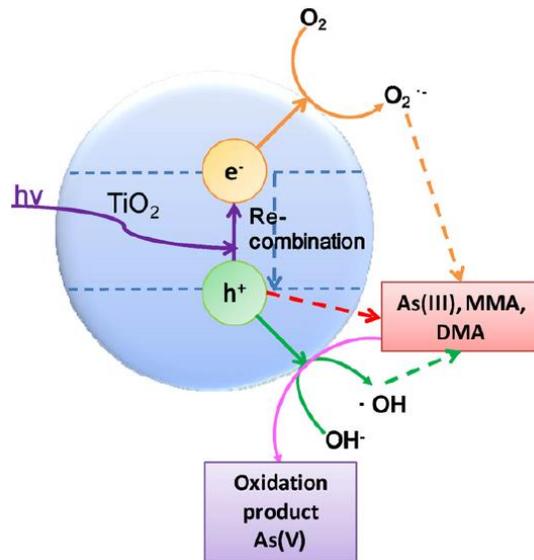


Figura 2.5.- Esquema de foto-oxidación con TiO₂ de As(III). Fuente: Guan et al, 2012.

A partir de esta propiedad entonces, la cual se determina por medio de la técnica de reflectancia difusa con espectroscopia UV-visible, es posible determinar en qué espectro de la luz se produce la fotocatalisis, ya que se relaciona con la longitud de onda, como se menciona en el capítulo 2.4 del presente trabajo.

2.5.2. Fases cristalinas

Las propiedades del material de nanopartículas de TiO₂ dependen de la estructura cristalina, la cual se determina mediante la técnica de difracción de rayos-X. El TiO₂ tiene 3 fases principales: anatasa, brookita y rutilo. Como un material granulado, el rutilo es la fase estable, aunque los métodos de preparación de la solución-fase para TiO₂, generalmente favorecen la estructura de anatasa (Reyes-Coronado et al., 2008). En la Figura 2.6 se observa un esquema de las celdas de estas 3 fases, donde las esferas verdes representan el titanio (Ti) y las esferas rojas los átomos de oxígeno (O).

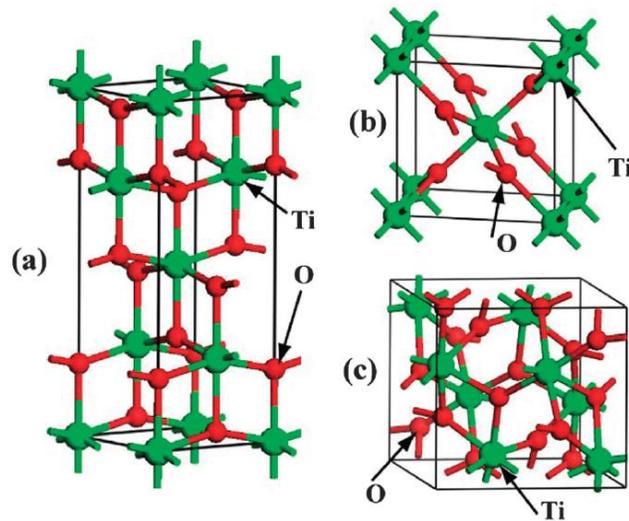


Figura 2.6.- Esquema de anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c) TiO₂. Fuente: Zhang et al, 2014.

En general, la anatasa TiO_2 exhibe mayor actividad fotocatalítica que rutilo TiO_2 . La anatasa exhibe una mayor duración de vida de los electrones fotoexcitados y los huecos, que el rutilo y la brookita, ya que no son posibles las transiciones directas de los electrones fotogenerados desde la banda de conducción a la banda de valencia de anatasa TiO_2 . Además, la anatasa tiene la menor masa efectiva promedio de electrones fotogenerados y espacios, en comparación a las otras dos fases cristalinas. Esto implica tener la más rápida migración de electrones fotogenerados y espacios desde el interior a la superficie de la partícula de anatasa TiO_2 . Por estas razones, usualmente la anatasa muestra la más alta actividad fotocatalítica con respecto a las otras fases cristalinas (Zhang et al., 2014).

2.5.3. Tamaño de las partículas

Por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (SEM y TEM) se determina la morfología y el tamaño de las partículas. Estas características del material pueden influenciar en la actividad fotocatalítica, en donde se demuestra que la mayor actividad se produce para una morfología de partículas y tamaño a escala nano (García et al., 2016).

2.6. Influencia de parámetros físicos en la cinética de la reacción

Diversos parámetros se relacionan con la cinética de la reacción de fotocatalisis, los cuales determinan la curva de concentración de arsénico en función del tiempo. En la Figura 2.7, se observa la influencia que tienen estos parámetros en la cinética de la reacción. A continuación, se describen estos parámetros (Herrmann, 2005).

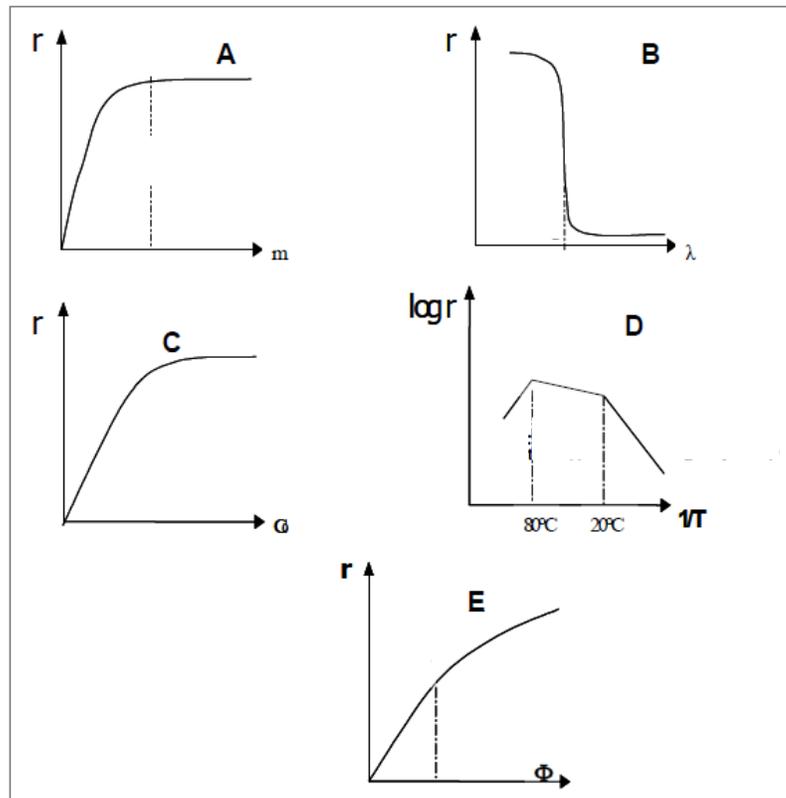


Figura 2.7.- Influencia de parámetros en la cinética de la reacción. Fuente: Herrmann, 2005.

2.6.1. Masa del catalizador

La masa del catalizador es directamente proporcional a la velocidad inicial de reacción. Sin embargo, sobre un determinado valor de masa, la velocidad de reacción se nivela y se torna independiente de ésta (Figura 2.7-A). Este límite se relaciona con la geometría y las condiciones de funcionamiento del fotoreactor y corresponde a la cantidad máxima de TiO₂ en la que todas las partículas o más bien, toda la superficie expuesta, está completamente iluminada. La masa óptima del catalizador se define de manera de evitar el exceso inútil de éste y asegurar la absorción total de los fotones eficientes.

2.6.2. Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda, siguen el espectro de absorción del catalizador, como se aprecia en la Figura 2.7-B, con un umbral correspondiente a la energía de separación de banda.

2.6.3. Concentración inicial

La cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el cual confirma el carácter fotocatalítico del sistema (adsorción en sitios diferentes). La velocidad es directamente proporcional al grado de cubrimiento θ , el cual depende de la concentración, como se muestra en la siguiente relación (Figura 2.7-C):

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right)$$

donde r es la velocidad de reacción [m/s], k la constante de velocidad [m/s], K la constante de equilibrio de adsorción y C [M] la concentración instantánea.

2.6.4. Temperatura

Los sistemas fotocatalíticos pueden funcionar a temperatura ambiente. La temperatura óptima generalmente se encuentra entre 20 y 80 [°C], lo cual explica la necesidad de incorporar enfriadores en dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en vez de colectores de luz (Figura 2.7-D).

2.6.5. Flujo radiante

La velocidad de reacción y el flujo radiante son directamente proporcionales. Sin embargo, por encima de un determinado valor, el cual se estima en 25 [mW/cm²], la velocidad es proporcional a la raíz cuadrada del flujo radiante, en cualquier tipo de reacción fotocatalítica. Esto implica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco sea mayor que la velocidad fotocatalítica, favoreciendo la recombinación electrón-hueco. La utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio donde la velocidad es proporcional al flujo (Figura 2.7-E).

2.6.6. Rendimiento cuántico

Corresponde a la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico y permite comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, estimar la

factibilidad relativa de las diferentes reacciones y calcular el rendimiento energético del proceso y el costo correspondiente. Se han encontrado valores de rendimiento cuántico entre 10^{-2} [%] y 70[%]. Debido a que es difícil conocer el rendimiento de una reacción heterogénea, ya que la luz, además de absorberse, se dispersa, se utiliza el rendimiento cuántico aparente, es decir, se reemplaza la intensidad absorbida por la intensidad incidente.

2.7. Colectores solares

Los concentradores cilíndricos parabólicos compuestos (CPCs) constituyen una buena opción para el proceso de fotocátalisis solar. Corresponden a captadores estáticos con una superficie reflectante que se encuentra alrededor de un reactor cilíndrico. Permiten concentrar sobre el receptor, toda la radiación que llega dentro del ángulo de aceptación del captador, es decir el rango angular donde los rayos incidentes son interceptados directamente por el tubo receptor o reflejados sobre éste. En la Figura 2.8 se observa la reflexión sobre un reactor CPC.

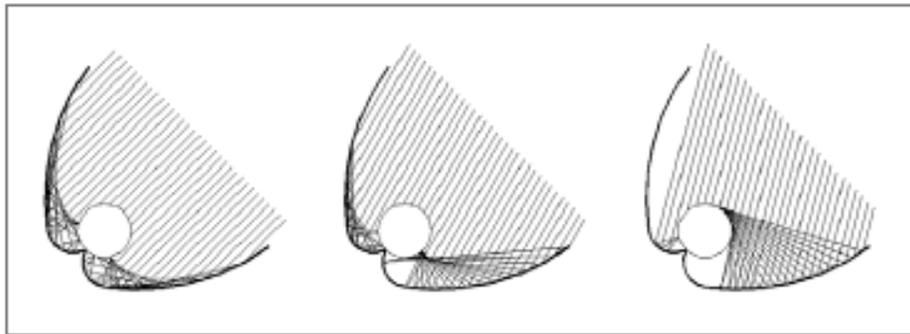


Figura 2.8.- Reflexión sobre un reactor CPC. Fuente: Gálvez, 2005.

El ángulo de aceptación tiene valores entre 60 y 90 grados, normalmente, en aplicaciones fotoquímicas. Este amplio rango permite al receptor captar la luz directa y una gran parte de la difusa. Pero un caso especial es cuando se tiene un ángulo de 90° , en donde toda la radiación UV que alcanza la apertura del CPC (directa y difusa) puede ser captada y reconducida hasta el reactor. Casi la totalidad de la circunferencia del tubo receptor queda iluminada y la radiación incidente en el foto-reactor es muy similar a la de una placa plana (Gálvez, 2005).

3. Metodología

3.1. Caracterización del material bi-funcional, para foto-oxidación y adsorción de arsénico

En esta etapa se define un nanomaterial bi-funcional base, que contenga dióxido de titanio (TiO_2) y carbón activado y que permita una rápida foto-oxidación y posterior adsorción del arsénico en agua, en presencia de luz solar y artificial. En efecto, se utilizan diversas técnicas de caracterización (reflectancia difusa con espectroscopia UV-visible, difracción de rayos-X, Microscopia electrónica de barrido y transmisión y método de Drift), con diversas combinaciones de estos materiales, determinando las características principales del nanomaterial a utilizar, tales como la energía de separación de banda (propiedad relacionada directamente con la longitud de onda a la que se activa el nanomaterial), las fases cristalinas, el tamaño de las partículas y el pH superficial.

Ingenieros químicos del proyecto prueban las diversas combinaciones de nanomateriales, determinando sus respectivas propiedades. Para efectos de este trabajo, sólo se describe la metodología de síntesis y de determinación de las propiedades de la combinación de TiO_2 y carbón activado que se escoge para utilizar en SolArsenic y luego, se lleva a cabo el análisis de las propiedades, comprobando que sean los materiales apropiados para llevar a cabo la foto-oxidación y adsorción de arsénico.

3.1.1. Síntesis del dióxido de titanio

La síntesis del dióxido de titanio se realiza mediante el método Sol-Gel. En este, se mezcla una solución de H_2O ácida (a $\text{pH}=2$) que contiene H_2O destilada, un ácido (Ácido 1) y NH_4OH , con una solución Iso, compuesta por isopropanol e isopropóxido de TiO_2 a una proporción 3:1. Luego se agita por ultrasonido durante un tiempo t_1 o t_2 a 70 [$^\circ\text{C}$] y se deja secar a la misma temperatura por 20 horas. Finalmente, se calcina a una temperatura T_1 , de donde se obtiene dióxido de titanio en su fase anatasa. A partir de esta metodología experimental, se obtienen 5 muestras, las cuales se diferencian porque se utiliza un ácido diferente al Ácido 1 (Ácido 2) en la solución de H_2O ácida, se modifica el método de agitación o se modifica la temperatura de calcinación de la solución a T_2 . Además, se cuenta con una muestra de dióxido de titanio comercial ($\text{TiO}_2(\text{C})$). A partir de estos 6 procesos de síntesis del material, se determinan las 3 propiedades: energía de separación de banda, fases cristalinas y tamaño de partículas, de manera de seleccionar el mejor candidato para el proceso de foto-oxidación de arsénico. Las muestras se definen como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.-Características en proceso de síntesis de las 6 muestras de TiO₂.

Muestra	Tiempo de agitación por ultrasonido [h]	Ácido	Temperatura de calcinación [°C]
TiO ₂ (C)	-	-	-
TiO ₂ (1)	t ₂	Ácido 1	T ₁
TiO ₂ (2)	t ₁	Ácido 1	T ₁
TiO ₂ (3)	t ₁	Ácido 1	T ₂
TiO ₂ (4)	t ₁	Ácido 2	T ₂
TiO ₂ (5)	t ₁	Ácido 2	T ₁

Según estudios que se llevan a cabo por parte de ingenieros químicos del proyecto, se determina TiO₂(4) como nanomaterial fotocatalizador para el sistema y sus propiedades se muestran en el capítulo 4.

3.1.2. Propiedades del dióxido de titanio

Una de las propiedades que define al material corresponde a la energía de separación de banda. Estas medidas se llevan a cabo en un equipo Perkin Elmer UV/vis/NIR 1050 Lambda, a través de la técnica de Reflectancia Difusa con Espectroscopia UV-Visible (DR UV-Vis). La segunda propiedad es la determinación de las fases cristalinas en las que se encuentra el dióxido de titanio, a través de la técnica Difracción de Rayos-X (DRX). En cuanto a la tercera propiedad, ésta corresponde al tamaño y morfología de TiO₂, que se determinan mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

3.1.3. Síntesis del carbón activado

Dentro de los materiales más utilizados para la síntesis de carbón activado, se encuentran los desechos agrícolas o forestales y su selección se determina según la disponibilidad, precio, pureza, proceso de fabricación y la aplicación del producto final. En este caso, se utiliza como precursor el aserrín de pino, proveniente de desechos de la industria forestal. Para su preparación, se inicia el proceso con la trituración y tamización del desecho agroindustrial, hasta que alcance un tamaño de 250-350 [μm] y se deja secar por 2 horas en una estufa a 120 [°C]. Posteriormente se mide el contenido de humedad y se llevan a cabo dos calcinaciones en una mufla, una a 550 [°C] por 16 horas, para medir el porcentaje de cenizas y otra a 950 [°C] por 7 minutos, para medir el porcentaje de materia volátil en el precursor. En la Tabla 3.2 se observa la caracterización del precursor, mientras que en la Tabla 3.3 se tiene la concentración de determinados elementos en las cenizas de estos materiales.

Tabla 3.2.- Caracterización de los precursores del carbón activado.

Precursor	Humedad [%]	Materia volátil [%]	Cenizas [%]
Aserrín de pino (PR-CAP)	11,44	76,67	0,37

Tabla 3.3.- Análisis de cenizas en los precursores de carbón activado.

Precursor	[Al] [%]	[Fe] [%]	[Mg] [%]	[Ca] [%]	[K] [%]	[As] [%]
Aserrín de pino (PR-CAP)	4,62	4,03	2,46	8,52	2,32	0,02

La síntesis de carbón activado se realiza mediante una activación física o activación química. La primera consiste en dejar pasar 100 [mL/min] de un flujo de gas, que puede ser CO₂ o N₂, por un horno que contiene 5 [g] de precursor. La temperatura de activación es de 800 [°C] en el caso del dióxido de carbono y de 900-1000 [°C] en el caso de nitrógeno, mientras que el tiempo de residencia es de 1 hora para ambos flujos. Para la síntesis química, se prepara una solución al 5 [%] de ácido y se mezcla con el precursor, en proporción 1:3 a 80 [°C], por 20 minutos. Con 5 [g] de precursor, impregnado a humedad incipiente con ZnCl₂ o H₃PO₄, se deja secar en una estufa a 120 [°C] por 2 horas. Posteriormente, se hace pasar 100 [mL/min] de flujo de gas N₂ por un horno, en donde se encuentra la muestra. La temperatura de activación es de 450 [°C] y el tiempo de residencia es de 1 hora. En la Tabla 3.4 se tiene el rendimiento de los diferentes procesos de síntesis, donde m_{CA} es la masa de carbón activado e Y_{CA} es el rendimiento del carbón activado.

Tabla 3.4.- Rendimiento de los distintos procesos de síntesis.

Activación		PR-CAP	
		m _{CAP} [mg]	Y _{CAP} [%]
Física	CO ₂	810	16
	N ₂	990	20
Química	H ₃ PO ₄	-	-
	ZnCl ₂	2170	43

Según estudios que se llevan a cabo por parte de ingenieros químicos del proyecto, se determina el carbón activado sintetizado a través de la activación física con CO₂ (CAP-CO₂) como el más apropiado para llevar a cabo el proceso de adsorción del arsénico. Pero, previamente a ser utilizado, se realiza un dopaje con hierro. Para esto, se mezcla el CAP-CO₂ con una solución de FeCl₃ y H₂O. El material, se define finalmente, con las siglas CAP-CO₂-Fe.

3.1.4. Propiedad del carbón activado

En relación a este material, sólo se analiza el pH superficial o pH_{PZC} , que corresponde al punto donde el potencial de carga electrostática de un sólido es cero (point zero charge, PZC), es decir, donde la carga superficial de un sólido es nula. Esto permite conocer o predecir la afinidad de adsorción que puede tener un sólido con la especie que se quiere adsorber, en este caso, el arsénico. Para la determinación de este parámetro, se utiliza el método del pH variable o método Drift, en donde se preparan soluciones de NaCl (0,01 M) a diferentes pH, utilizando HCl (0,01M) y NaOH (0,01M) para alcanzar el pH inicial 2-12. Posteriormente, se coloca el CAP-CO₂-Fe en contacto con la solución y se agita durante 48 horas, para luego medir el pH final. Con esto, se elabora un gráfico de pH final versus pH inicial y se interceptan estos puntos con una recta de pendiente unitaria. El punto de intersección de ambas curvas corresponde al pH_{PZC} del CAP-CO₂-Fe.

3.2. Pruebas de foto-oxidación de arsénico III

Una vez que se cuenta con la caracterización del material, en donde se definen determinadas combinaciones del material, se ejecutan pruebas en un simulador solar, un equipo conformado por un reactor batch, donde se ingresa el nanomaterial sólido y el agua contaminada y que está rodeado por lámparas que simulan la luz solar, de manera de evaluar el efecto foto-oxidativo y de adsorción del material. Para realizar las pruebas de foto-oxidación de arsénico en el fotoreactor (simulador solar), se trabaja con una concentración inicial del contaminante de 5000 [ppb] en un volumen de solución de 200 [mL]. A partir de esto, se define la cinética del arsénico (III) en función del tiempo y se relacionan estas curvas, cambiando determinados parámetros, tales como la intensidad y tipo de irradiación, utilizar sólo dióxido de titanio o utilizar el mix de TiO₂ y carbón activado, de manera de seleccionar, finalmente, las condiciones más eficientes para el sistema de tratamiento de arsénico a construir. A continuación, se explica el proceso de foto-oxidación en el simulador solar y el posterior análisis de las muestras, a través del método de colorimetría.

3.2.1. Metodología para foto-oxidación de As(III)

Para realizar el proceso de foto-oxidación, se requiere tener una solución de agua destilada con arsénico de 250 [mL] a 5.000 [ppb]. Para esto, se tiene una solución madre de As(III) a 50.000 [ppb] y, a partir de la ecuación (3.1), se determina que se debe extraer 25 [mL] de solución madre. Se mide el pH en el agua destilada y en la solución madre.

$$V_i = \frac{V_f C_f}{C_i} = \frac{250 [mL] * 5000 [ppb]}{50000 [ppb]} = 25 [mL] \quad (3.1)$$

donde V_i [mL] es el volumen inicial, V_f [mL] es el volumen final y C_i [ppb] y C_f [ppb] representa a la concentración inicial y final, respectivamente. En una probeta, se mezclan los 25 [mL] de solución madre, a temperatura ambiente, con agua destilada, hasta llegar a los 250 [mL], se mide el pH y se agita la solución. Se toma una muestra de 6 [mL], que corresponde a la concentración inicial de arsénico. Posteriormente, se extraen 200 [mL] de solución y se colocan en un vaso precipitado en el fotoreactor con un agitador (imán), junto a 150 [mg] de TiO₂ o del mix TiO₂/CAP-CO₂-Fe, como se muestra en la Figura 3.1. Este fotoreactor o simulador solar tiene una capacidad para 14 lámparas, que se pueden combinar

utilizando luz UV-A, UV-C o visible y permite llevar a cabo la fotocatalisis heterogénea. El equipo debe estar encendido, pero con las lámparas apagadas.



Figura 3.1.- Fotoreactor para proceso de foto-oxidación de As(III).

Se toman muestras de la solución en el fotoreactor en oscuridad a los 15, 30, 45 y 60 minutos. Estas muestras se colocan en la centrífuga por 10 minutos, a 6000 revoluciones por minuto y luego se pasan por un filtro con la ayuda de una jeringa, el cual tiene una membrana que permite separar el sólido que forman los nanomateriales, de la solución. Esto se realiza ya que se quiere medir la concentración de arsénico presente en el agua y no asociada a los nanomateriales. En cada uso del filtro, se debe lavar con HCl y con agua destilada, antes de volver a ser usado. Las membranas se reponen por otras que se encuentren secas. En la Figura 3.2 y 3.3 se muestra la centrífuga y los filtros que se utilizan, respectivamente.



Figura 3.2.- Centrífuga.



Figura 3.3.- Filtros para separar material sólido de la solución.

Al cabo de una hora, se encienden las lámparas que se van a utilizar y se reinicia el tiempo. Nuevamente, se extraen muestras a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180 y 240 minutos y se realiza el mismo procedimiento anterior para extraer el material sólido. En la Figura 3.4 se observan las muestras resultantes, en las cuales se determina, posteriormente, la concentración de arsénico.



Figura 3.4.- Muestras de solución para ser analizadas.

En la Tabla 3.5, se muestran las diversas pruebas que se llevan a cabo en el simulador solar. Éstas tienen diversos tipos y combinaciones de lámparas. Además, se trabaja a 2 pH diferentes de la solución y se ejecutan pruebas con $\text{TiO}_2(4)$ y con el mix $\text{TiO}_2(4)/\text{CAP-CO}_2\text{-Fe}$. El porcentaje 86 [%] y 14 [%] de la luz visible y de luz UV, respectivamente, se define, ya que se pretende simular (o asemejarse lo más posible en función del número de lámparas que se tiene) el espectro solar que llega a la superficie terrestre, de 90 [%] de luz visible y 10 [%] de luz UV, aproximadamente (OMS et al., 2003). Por otro lado, se evalúa el efecto de utilizar sólo lámparas visibles y sólo lámparas UV. Este espectro se muestra en la Figura 3.5, donde cabe mencionar que no se considera la luz infrarroja, ya que ésta no atraviesa el vidrio, para determinar los porcentajes de 90 [%] y 10 [%] de luz visible y luz UV, respectivamente (Biernat et al., 2013).

Tabla 3.5.- Pruebas de foto-oxidación de arsénico en simulador solar.

Nº de prueba	pH	Material(es)	Combinación de lámparas	Número de lámparas
1	4	$\text{TiO}_2(4)$	86 % luz visible y 14 % luz UV-C	12 visibles y 2 UV-C
2	4	$\text{TiO}_2(4)/\text{CAP-CO}_2\text{-Fe}$	86 % luz visible y 14 % luz UV-C	12 visibles y 2 UV-C
3	7	$\text{TiO}_2(4)$	86 % luz visible y 14 % luz UV-C	12 visibles y 2 UV-C
4	7	$\text{TiO}_2(4)/\text{CAP-CO}_2\text{-Fe}$	86 % luz visible y 14 % luz UV-C	12 visibles y 2 UV-C
5	4	$\text{TiO}_2(4)$	86 % luz visible y 14 % luz UV-A	12 visibles y 2 UV-A
6	4	$\text{TiO}_2(4)$	100 % luz visible	12 visibles
7	4	$\text{TiO}_2(4)$	100 % UV-C	2 UV-C
8	4	$\text{TiO}_2(4)$	100 % UV-A	2 UV-A

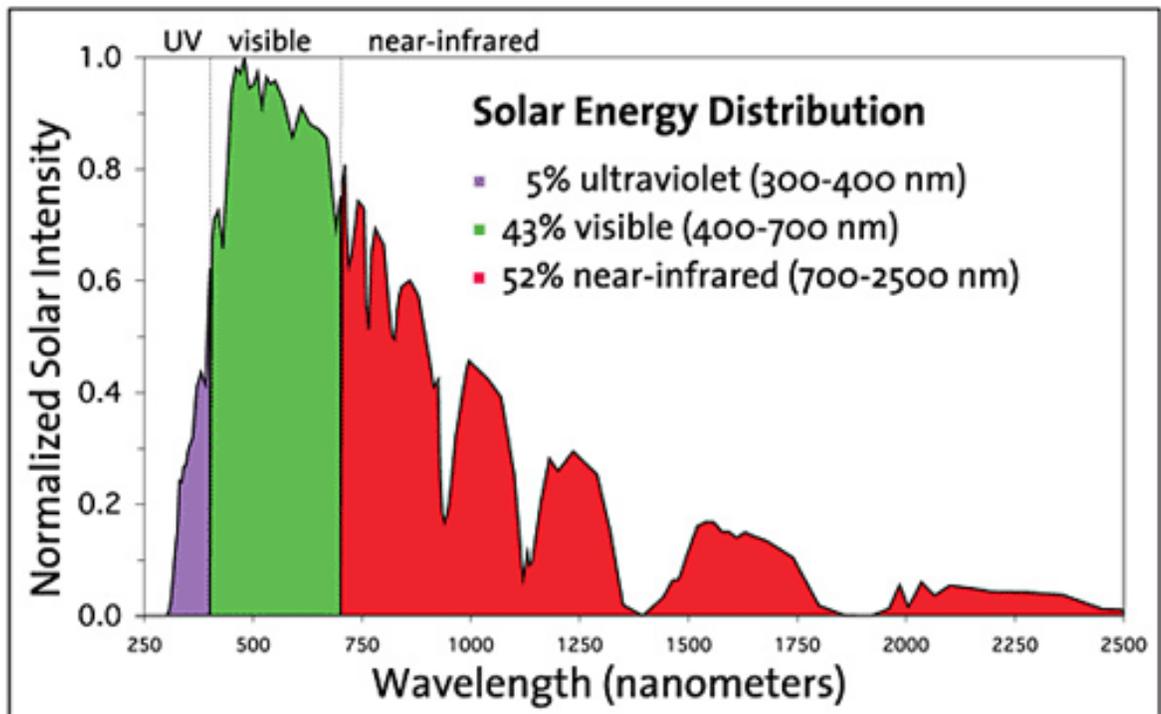


Figura 3.5.- Espectro solar. Fuente: Biernat et al., 2013.

3.2.2. Metodología para determinación de As(V) por Colorimetría

El método de colorimetría permite determinar la concentración de As(V) de las 20 muestras con las que se cuenta. El proceso se inicia preparando una solución, en un matraz de 10 [mL], que contiene 1,2 [mL] de la muestra, 0,1 [mL] de fosfato, 0,1 [mL] de HCl y 8,6 [mL] de agua destilada. Luego se agita y se colocan 4 [mL] en un tubo de ensayo. Posteriormente, se prepara el reactivo MO, el cual contiene 4 reactivos con una proporción de A:B:C:D = 2:2:1:5 (Hu et al., 2011). En el tubo de ensayo que contiene 2 [mL] de reactivo A, se añaden 2 [mL] de reactivo B, 1 [mL] de reactivo C y 5 [mL] de reactivo D. Es importante seguir ese orden. De esta solución, se extraen 400 [μL] y se mezclan con los 4 [mL], para luego agitar la solución por 10 minutos, donde toma un color azul. Una vez transcurrido el tiempo, se mide la absorbancia a 880 [nm] en un espectrofotómetro. Es importante destacar, que el equipo se debe calibrar, colocando una muestra de agua destilada y reactivo MO, de manera que ésta represente una concentración nula de arsénico. Se repite el proceso para todas las muestras.

Este método tiene un error de 0,2 [%]. Para medir la concentración de As(III) en las muestras, también se utiliza el método de colorimetría, pero antes de añadir el reactivo MO a cada muestra, ésta se debe oxidar con 138 [μL] de KMnO_4 , de manera que todo el arsénico se transforme a As(V). Luego, se agita por 10 minutos y se procede con la mezcla con reactivo MO. Esta medición de absorbancia representa el arsénico total en la muestra ($C_{As\text{Total}}$), por lo que la concentración de As(III) se define como:

$$C_{As(III)} = C_{As\text{ total}} - C_{As(V)} \quad (3.2)$$

Estos valores se colocan en una curva de calibración, tanto para el As(V), como para el As(III), como se muestra en la Figura 3.5 y 3.6 y los valores, en la Tabla 3.6 y 3.7, respectivamente. La concentración de arsénico diluida, en unidades de [ppb], representa la X en una ecuación lineal, de la forma:

$$Y = mX + b \quad (3.3)$$

Tabla 3.6.- Valores de curva de calibración de As(V).

[As(V)] [ppb]	Absorbancia
10	0,008
20	0,010
30	0,012
60	0,016
90	0,030
120	0,050
200	0,066
300	0,097
500	0,169
700	0,219
1000	0,332

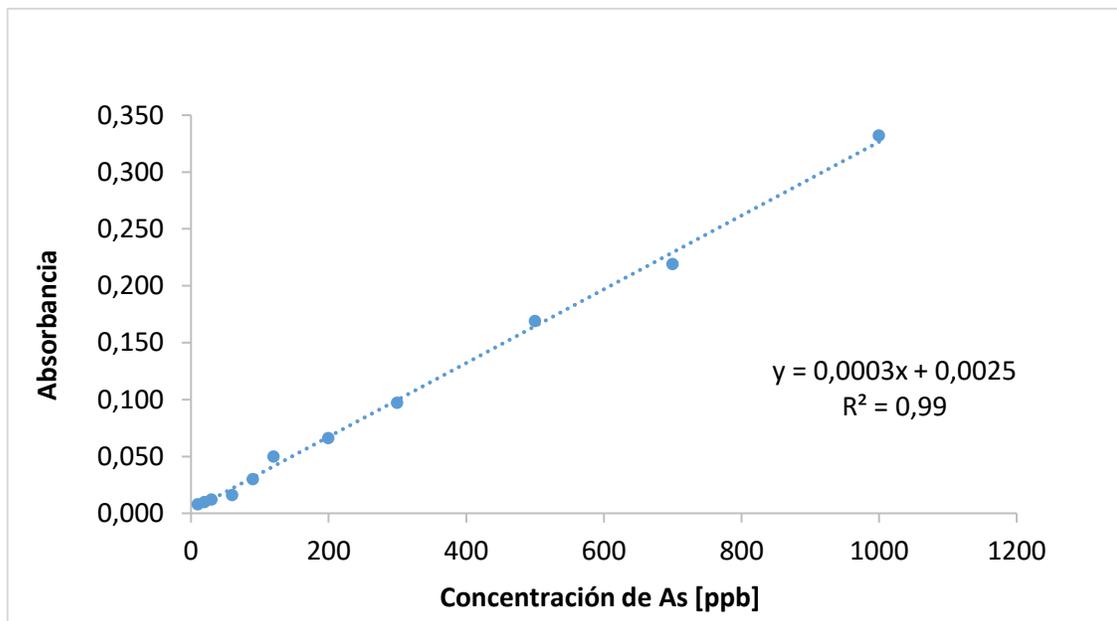


Figura 3.6.- Curva de calibración de As(V).

Tabla 3.7.- Valores de curva de calibración de As(III).

[As(III)] [ppb]	Absorbancia
10	0,002
20	0,004
30	0,005
60	0,011
90	0,029
120	0,036
200	0,058
300	0,096
500	0,148
700	0,218
1000	0,292

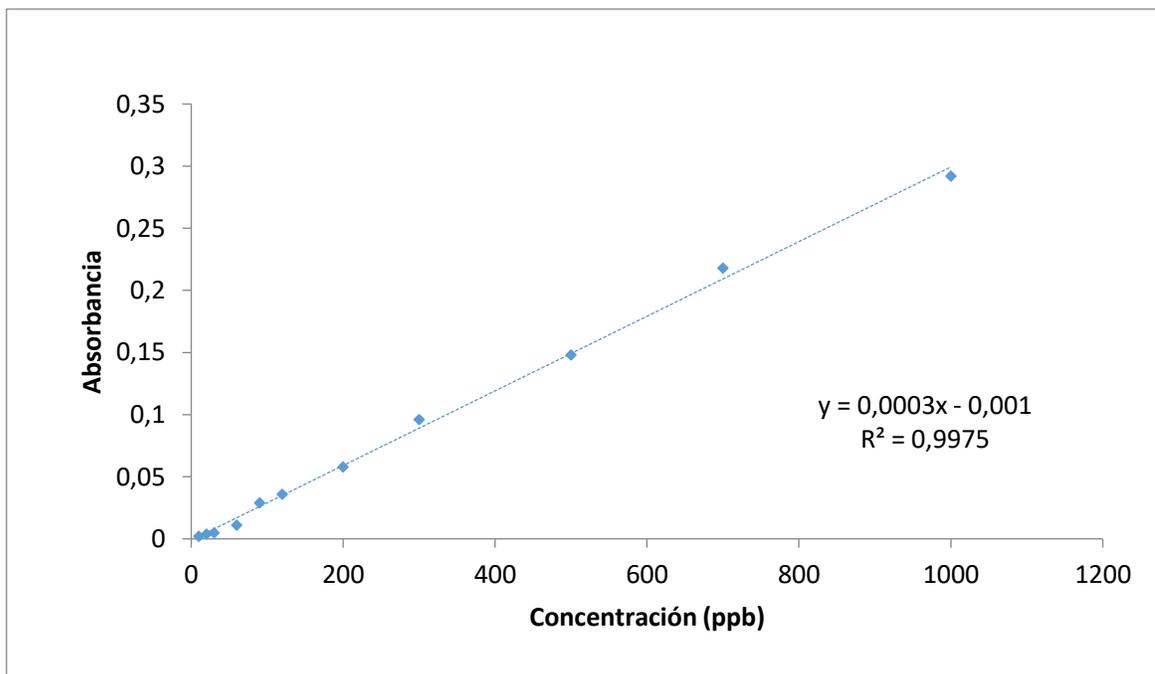


Figura 3.7.- Curva de calibración de As(III).

La concentración de arsénico real se calcula mediante el factor de dilución que se emplea, es decir:

$$[As(III \text{ ó } V)]_{Real} = [As(III \text{ ó } V)]_{Diluida} \frac{V_{Aforo}}{V_{Muestra}} \quad (3.4)$$

donde V_{Aforo} es el volumen de aforo, equivalente a 10 [mL] y $V_{Muestra}$ es el volumen de la muestra, equivalente a 1,2 [mL].

Posteriormente, con los valores de las concentraciones a lo largo del tiempo, se determina el porcentaje de adsorción de As(V), a partir del As(III) a los 180 minutos de iniciado el experimento y el porcentaje de foto-oxidación de las pruebas, según las siguientes relaciones:

$$Adsorción \text{ As}(V)[\%] = \frac{[As(III)]_{real,t=60} - ([As(V)]_{real,t=180} - [As(V)]_{real,t=60})}{[As(III)]_{real,t=60}} * 100 \quad (3.5)$$

$$Foto - oxidación \text{ de As}(III)[\%] = \left(\frac{[As(III)]_{real,t=60} - [As(III)]_{real,t=t \text{ foto-ox}}}{[As(III)]_{real,t=60}} \right) * 100 \quad (3.6)$$

donde $[As(III)]_{real,t=60}$ [ppb] representa la concentración inicial de As(III) en la etapa de luz (t=60 minutos), $[As(V)]_{real,t=60}$ [ppb] la concentración de As(V) al inicio del periodo de luz (t=60 minutos), $[As(V)]_{real,t=180}$ [ppb] a la concentración de As(V) al término del proceso (t=180 minutos de iniciado el experimento) y $[As(III)]_{real,t=t \text{ foto-ox}}$ [ppb] a la concentración de As(III) cuando alcanza el límite de detección del método, de 20 [ppb].

3.3. Diseño y construcción de instalación para tratamiento de aguas

Para la construcción del sistema, se debe diseñar, construir y ajustar el sistema de captación de la luz, el cual se basa en concentradores cilíndricos parabólicos compuestos (CPC). Posteriormente, se diseña, construye y pone en marcha el sistema hidráulico, que consiste en una unidad de almacenamiento y una red de impulsión (bomba) y transporte del fluido, como se observa en la Figura 3.8. Para esto, se determinan las pérdidas de carga del sistema y se definen parámetros que permitan seleccionar la bomba apropiada para el equipo. Una vez que se cuenta con estos componentes, se integran como un sólo sistema. Cabe destacar, que la construcción del sistema está a cargo de técnicos del Laboratorio de Hidráulica F.J Domínguez, ubicado en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

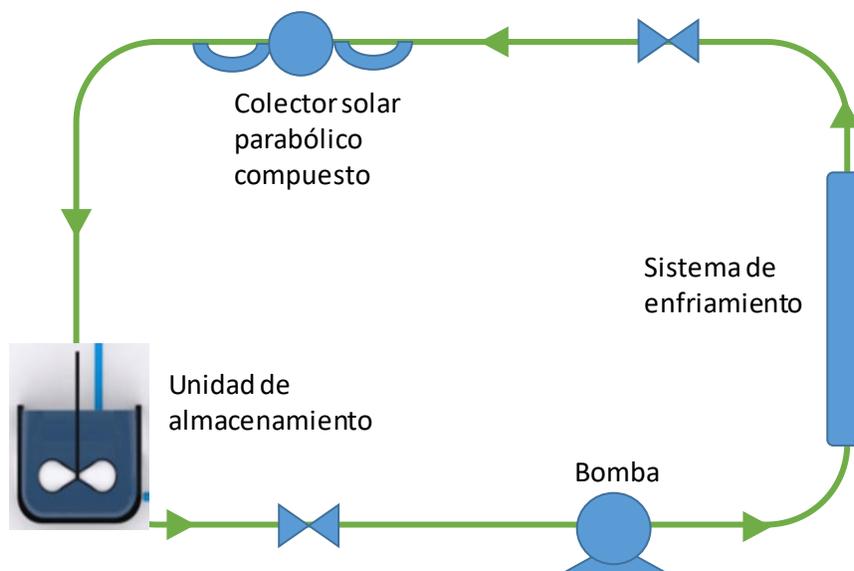


Figura 3.8.- Esquema de sistema de remoción de arsénico en el agua. Fuente: A. García, 2016.

3.3.1. Descripción del sistema

Como es posible observar en la Figura 3.8, el sistema, denominado “SolArsenic”, se compone de un estanque, en donde se encuentra inicialmente el agua contaminada, el cual está bajo agitación y en oscuridad. A la salida de éste hay una válvula esférica y luego, a través de una manguera de 4 [cm] de diámetro se conecta a una bomba peristáltica, que permite impulsar el agua hacia el resto del sistema. De la bomba sale una manguera, pasa por un tramo que se encuentra rodeado por un tubo de vidrio, que permite enfriar el sistema ya que contiene agua fría circulando, pero que no tiene contacto con el agua contaminada. Luego pasa por otra válvula y llega a un tubo de borosilicato, el cual se rodea de lámparas arriba y de un colector solar abajo. Finalmente, el agua vuelve al estanque, repitiendo el proceso descrito. El tramo en que el agua permanece bajo la presencia de luz es cuando pasa por el tubo de borosilicato, mientras que en el resto del sistema se encuentra en oscuridad. En la Tabla 3.8 se muestran las dimensiones del estanque, que tiene la forma de un cono en su parte inferior y un cilindro en su parte superior, mientras que en la Tabla 3.9 se tienen las dimensiones del resto del sistema.

Tabla 3.8.- Dimensiones del estanque.

Diámetro [m]	0,25
Altura del cilindro [m]	0,19
Altura del cono [m]	0,03
Volumen del estanque [L]	9,82

Tabla 3.9.- Dimensiones del sistema.

Diámetro [m]	0,04
Longitud de la manguera [m]	4,13
Longitud del tubo de borosilicato [m]	0,94
Longitud de la manguera de la bomba [m]	1,07
Volumen de la manguera [L]	5,2
Volumen del tubo de borosilicato [L]	1,2
Volumen de la bomba [L]	1,3
Volumen total del sistema, sin considerar el estanque [L]	7,72
Longitud total del sistema [m]	6,14
Longitud en oscuridad [m]	5,2
Longitud en luz [m]	0,94

3.3.2. Pérdida de carga

El principio o ecuación de Bernoulli describe el comportamiento de un fluido a lo largo de una línea de corriente. En otras palabras, expresa la ley de la conservación de la energía (A. Tamburrino, 2014). Ésta se define como:

$$B = h + \frac{v^2}{2g} + \frac{P}{\rho g} \quad (3.7)$$

donde $g[m/s^2]$ es la aceleración de gravedad, $v[m/s]$ la velocidad del fluido, $\rho[kg/m^3]$ la densidad del fluido, $P[N/m^2]$ la presión y $h[m]$ la cota en la que se encuentra el fluido. El término que contiene la velocidad corresponde a la altura de velocidad y el que contiene la presión, a la altura de piezométrica. Este último término, sumado a h , corresponde a la cota piezométrica.

Cuando el fluido circula entre dos secciones, debe vencer las resistencias producto del roce con las paredes interiores de la tubería o las que se generan en determinados puntos, como lo son los codos, las entradas a la tubería, las válvulas, entre otras. De esta forma, la ecuación queda:

$$B_1 = B_2 + \sum \Lambda_f + \sum \Lambda_s \quad (3.8)$$

donde $B_1[m]$ es el Bernoulli en la sección 1, $B_2[m]$ el Bernoulli en la sección 2, $\sum \Lambda_f[m]$ la sumatoria de las pérdidas friccionales y $\sum \Lambda_s[m]$ la sumatoria de las pérdidas singulares.

Pero, si entre ambas secciones existe una bomba, es necesario considerar un término adicional (ΔH) que represente el trabajo que realiza ésta para subir el nivel de agua de la sección 1 a la sección 2:

$$B_1 = B_2 + \sum \Lambda_f + \sum \Lambda_s - \Delta H \quad (3.9)$$

Por otro lado, se tiene que las pérdidas friccionales y singulares, en una tubería cilíndrica, se definen de la siguiente forma:

$$\sum \Lambda_f = \sum (J * L) = \sum \left(f * \frac{v^2}{2g} * \frac{L}{D} \right) = \sum \left(f * \frac{8Q^2 L}{\pi^2 * D^5 * g} \right) \quad (3.10)$$

$$\sum \Lambda_s = \sum \left(K * \frac{v^2}{2g} \right) = \sum \left(K * \frac{8Q^2}{\pi^2 * D^4 * g} \right) \quad (3.11)$$

donde L[m] es el largo de la tubería, D[m] el diámetro de la tubería, f el coeficiente de fricción y K el coeficiente de pérdida singular.

Para efectos del problema, dentro de las pérdidas singulares es necesario considerar la pérdida en los 3 codos, la pérdida en la entrada a la tubería y la pérdida por dos válvulas esféricas, totalmente abierta, una en el estanque y la otra entre el sistema de enfriamiento y el colector solar. En cuanto a las pérdidas friccionales, el coeficiente de fricción, f, se determina mediante la ecuación de Blasius, ya que es la más apropiada en tuberías de PVC. Ésta se define como sigue:

$$f = 0,3164 * Re^{-0,25} \quad (3.12)$$

donde Re es el número de Reynolds:

$$Re = \frac{vD}{\nu} = \frac{QD}{A\nu} = \frac{4Q}{\pi D\nu} \quad (3.13)$$

donde ν [m²/s] es la viscosidad, Q[m³/s] el caudal y A[m²] la sección transversal.

En consecuencia, la relación queda como se muestra a continuación, considerando que Bernoulli en la sección 1 es igual al Bernoulli en la sección 2:

$$\Delta H = \sum \Lambda_f + \sum \Lambda_s = f * \frac{8Q^2 L}{\pi^2 * D^5 * g} + \frac{8Q^2}{\pi^2 * D^4 * g} * (3K_c + K_e + 2K_v) \quad (3.14)$$

donde K_c es el coeficiente de pérdida en un codo de 90°, K_e el coeficiente de pérdida en la entrada a la tubería y K_v el coeficiente de pérdida en la válvula esférica. En la Tabla 3.10, se tienen los valores de los coeficientes de pérdidas singulares.

Tabla 3.10.- Coeficientes de pérdida singular. Fuente: M. Vernal, 2016.

K codo, 90°	0,9
K entrada	0,78
K válvula	10

El sistema con el cual se trabaja requiere que el fluido se encuentre en régimen turbulento siempre, es decir, debe tener un valor del número de Reynolds, $Re \geq 4000$. Esto dado a que las nanopartículas deben estar en suspensión siempre. Por otro lado, la ecuación de Blasius es para $Re \leq 10^5$. Es por esto, que se realizan los cálculos en este rango. A partir de la fórmula (3.13), se determina el caudal, según el número de Re, junto con la velocidad que se define como $v=Q/A$. Además, mediante la relación (3.12) se determina el coeficiente de fricción. Con estos datos es posible calcular las pérdidas friccionales, a través de la ecuación (3.10). En cuanto a las pérdidas singulares, se utilizan los valores de los coeficientes de pérdida que se observan en la Tabla 3.10 y con la relación (3.11) se determina la sumatoria. Finalmente, como se aprecia en la fórmula (3.14), se suman estos valores, de donde se obtiene la pérdida de carga total, la cual es equivalente al trabajo que debe realizar la bomba para conservar la energía.

En la Tabla 3.11 se muestran las pérdidas de carga para 3 valores de Reynolds. A partir de esto, se determina la bomba a utilizar en SolArsenic. Cabe mencionar, que se utiliza el valor del diámetro y de la longitud total del sistema de la Tabla 3.9, los coeficientes de pérdidas singulares de la Tabla 3.10 y un valor de viscosidad de $0,000001 \text{ [m}^2/\text{s]}$, para efectuar los cálculos.

Tabla 3.11.- Pérdida de carga en el sistema, según el número de Reynolds.

Reynolds	Q (m ³ /s)	Q (l/h)	Pérdidas friccionales (m)	Pérdidas singulares (m)	Pérdida de carga (m)
4000	0,0001	452	0,003	0,012	0,015
10000	0,0003	1131	0,015	0,075	0,090
18000	0,0006	2036	0,043	0,243	0,286
100000	0,0031	11310	0,871	7,487	8,358

3.3.3. Determinación de la bomba

Como requerimientos, esta bomba debe impulsar el agua, sin tener contacto con ésta directamente, sino que más bien pase por una manguera. Además, debe soportar una temperatura máxima de $60 \text{ [}^\circ\text{C]}$, ya que a temperaturas mayores disminuye la actividad fotocatalítica en el sistema (García et al., 2016). El caudal debe ser mayor a 452 [l/h] , para asegurar un régimen turbulento, según los resultados de la Tabla 3.11, pero que no supere los 2000 [l/h] , de manera que no sean significantes las pérdidas de carga.

Por estas razones, se escoge la bomba “DULCOFLEX DFCa”, del tipo peristáltica, para transferencia de agua, de la empresa ProMinent Chile. Las características que tiene se muestran en la Tabla 3.12. Cabe destacar, que se coloca un variador de frecuencia, que permite trabajar en el rango 0-50 [Hz].

Tabla 3.12.- Características de la bomba. Fuente: ProMinent Chile, 2016.

Característica	Descripción
Fluido a utilizar	Agua
Caudal [L/h]	1960
Impulsión [bar]	4
Máxima temperatura [°C]	60
Potencia instalada [kW]	0,75
Frecuencia máxima [Hz]	50

3.3.4. Determinación del caudal según la frecuencia

Dado que la bomba tiene un variador de frecuencia, que va desde 0 a 50 [Hz], se determina el caudal (caudal promedio) con el que trabaja el sistema, midiendo 5 volúmenes de agua, a la llegada del agua al estanque, en un determinado tiempo, para diversos valores de frecuencia. A partir de esto, se determina el caudal de cada frecuencia de trabajo, como:

$$Q = \frac{\text{Volumen}}{\text{Tiempo}} = \frac{V}{t} \quad (3.15)$$

Con la ecuación (3.11) se calcula el número de Reynolds, de donde se obtienen los valores de la Tabla 3.13 y el gráfico de la calibración en la Figura 3.9. En este, los puntos verdes representan a los 5 caudales que se determinan en cada valor de frecuencia, con la ecuación (3.15), mientras que los puntos amarillos y la línea de tendencia son en función del promedio de estos 5 caudales de cada valor de frecuencia.

Tabla 3.13.- Número de Reynolds a partir de la frecuencia.

Frecuencia [Hz]	Q promedio [m3/s]	Q promedio [L/h]	Reynolds
5	0,00003	107	944
25	0,00015	546	4826
50	0,00030	1073	9484

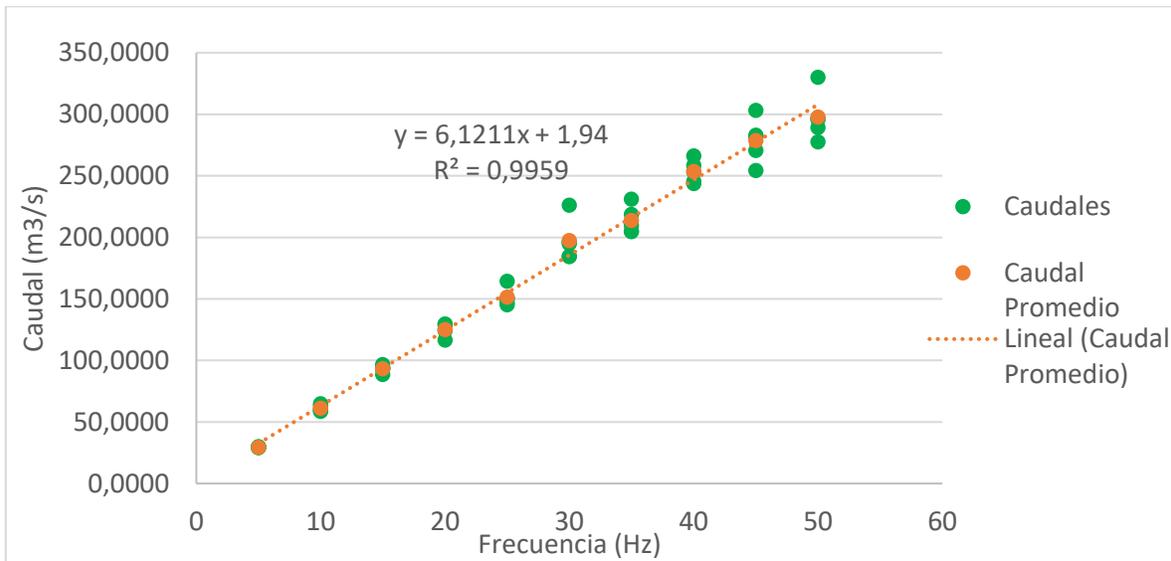


Figura 3.9.- Gráfico del caudal medido y el caudal promedio en función de la frecuencia.

A partir de los valores del número de Reynolds se observa que se debe trabajar con frecuencias mayores a 25 [Hz], para asegurar régimen turbulento ($Re > 4000$). Por otro lado, cuando se tiene el máximo valor de frecuencia, de 50 [Hz], el número de Reynolds no supera los 10000, lo que indica que las pérdidas de carga no son relevantes (menor a 9 [cm] según la Tabla 3.11).

3.3.5. Colector solar

El colector solar, corresponde a una doble parábola que se une en uno de sus vértices y donde se coloca el tubo de borosilicato, como se muestra en la Figura 3.10.

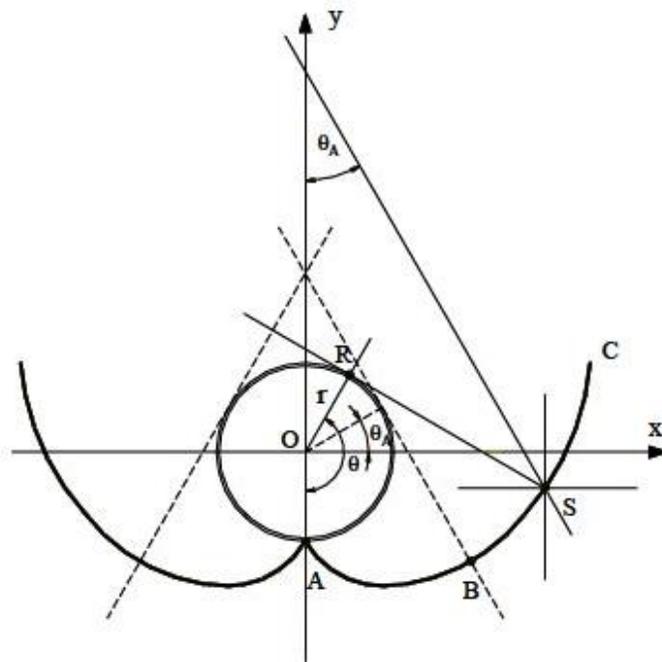


Figura 3.10.- Obtención de la curva de un captador CPC. Fuente: Gálvez, 2005.

Para la construcción de la doble parábola, se define primero la posición (X_i, Y_i) del tubo de borosilicato (circunferencia que se observa en la Figura 3.10), según el ángulo, que va desde -180° a 180° , como sigue:

$$X_i = r_o * \text{sen}(\theta) \quad (3.16)$$

$$Y_i = r_o * \text{cos}(\theta) \quad (3.17)$$

donde r_o [m] es el radio del tubo de borosilicato, equivalente a 0,02 [m] y θ [rad] es el ángulo. Por otro lado, la posición de cada punto (X_p, Y_p) que define a la doble parábola que se muestra en la Figura 3.10 se calcula como se muestra a continuación. Cabe destacar que las ecuaciones provienen del capítulo 17 del libro Solar Safe Water (Gálvez, 2005):

$$RS = r_o * \theta \text{ para parte AB de la curva} \quad (3.18)$$

$$RS = r * \left(\frac{\theta + \theta_a + \pi - \text{cos}(\theta - \theta_a)}{1 + \text{sen}(\theta - \theta_a)} \right) \text{ para } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a, \text{ parte BC} \quad (3.19)$$

$$X_p = X_i - RS * \text{cos}(\theta) \text{ para parte AB de la curva} \quad (3.20)$$

$$X_p = -X_i - RS * \text{cos}(\theta) \text{ para parte BC de la curva} \quad (3.21)$$

$$Y_p = Y_i - RS * \text{sen}(\theta) \quad (3.22)$$

donde RS [m] representa a la tangente en el tubo receptor, en el punto R, como se muestra en la Figura 3.9 y θ_a [rad] es el ángulo de aceptación, equivalente a 60° ó $\frac{\pi}{3}$ [rad]. Si bien en el capítulo 2.7 del presente trabajo se define un ángulo de 90° como el ángulo de aceptación óptimo, se trabaja con 60° ya que se requiere una mayor abertura de la doble parábola, para acercarse al ancho del capuchón de lámparas que va sobre el colector solar.

4. Caracterización de los Nanomateriales

4.1. Caracterización del dióxido de titanio

4.1.1. Energía de separación de banda de $\text{TiO}_2(4)$

Los resultados de la energía de separación de banda se representan mediante un gráfico, donde el eje X es la energía de separación de banda, mientras que en el eje Y se encuentra la absorbancia en unidades de K-M (Kubelka-Munk). Cabe destacar que la energía de separación de banda para las fases de anatasa y rutilo es de 3,2 y 3 [eV], respectivamente (Daghrir et al., 2013). En la Figura 4.1 se observan los espectros de reflectancia $\text{TiO}_2(4)$.

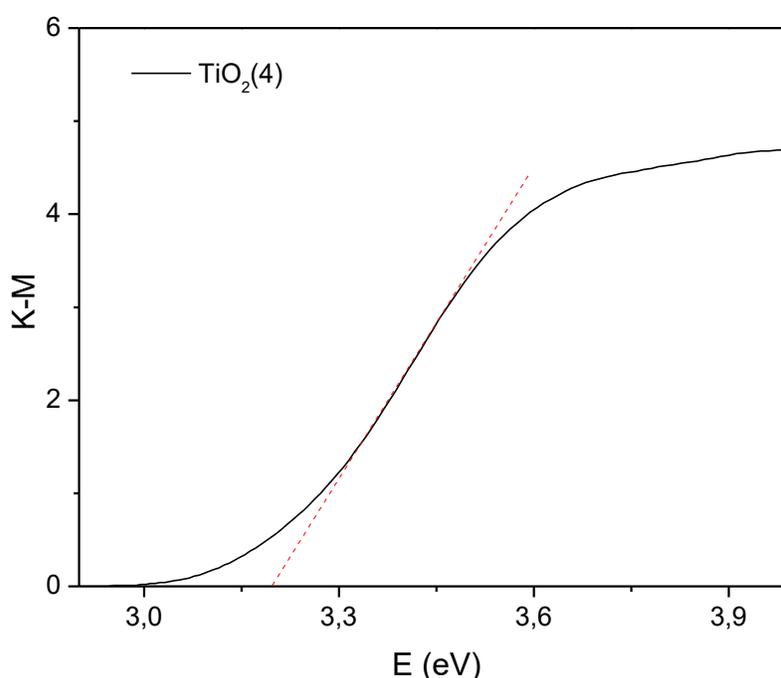


Figura 4.1.- Espectros de reflectancia difusa para $\text{TiO}_2(4)$.

A partir de esta curva, se traza una línea recta hacia el eje X, donde comienza el incremento del valor K-M. El punto donde interseca al eje X corresponde a la energía de separación de banda, valor que corresponde a 3,17 [eV]. Mediante la ecuación de Planck, que se menciona en el estado del arte, es posible obtener la longitud de onda (Pruneda, 2012), con un valor de 391 [nm].

Es posible notar que la longitud de onda está en el espectro UV-A cercano al espectro visible, según la Figura 2.4. Como se menciona en el capítulo 2.4, este valor se encuentra dentro del rango de longitud de onda en el que tiene actividad fotocatalítica el dióxido de titanio, el cual representa el 5-7 % de la energía solar que llega a la superficie terrestre.

4.1.2. Fases cristalinas de TiO₂(4)

En la Figura 4.2 se muestran las fases cristalinas en las que se encuentra el dióxido de titanio, a través de un gráfico de intensidad [u.a] versus el ángulo [2θ]. Esto demuestra la presencia de las fases anatasa y rutilo (A-R), en un porcentaje de 93 [%] y 7 [%], respectivamente.

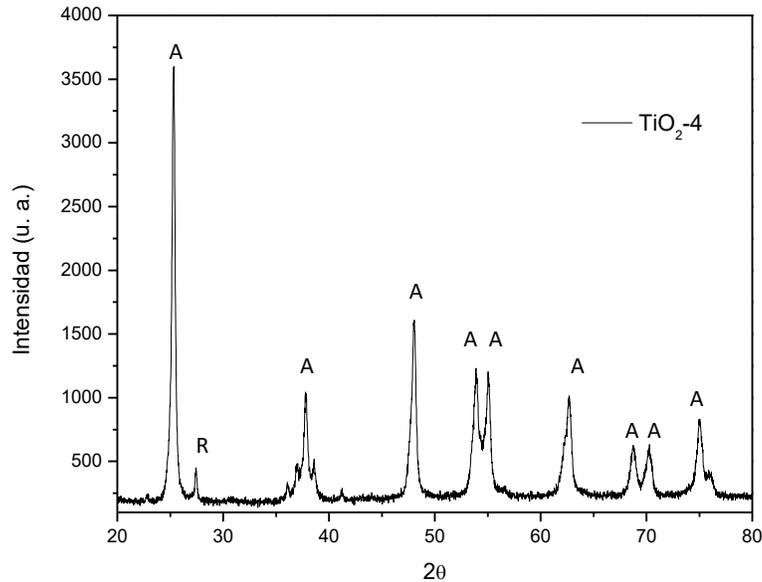


Figura 4.2.- Gráfico intensidad en función del ángulo para TiO₂(4).

A partir de esto, se tiene que la muestra tiene mayor porcentaje de anatasa y, según lo visto en el capítulo 2, la anatasa es la fase que tiene mayor actividad fotocatalítica. Además, está acompañada de rutilo, que corresponde a la fase más estable.

4.1.3. Tamaño de las partículas de TiO₂(4)

En la Figura 4.3 se muestra la imagen que entrega el microscopio de transmisión para las nanopartículas de TiO₂(4), lo cual indica que tiene una morfología de partículas, con un tamaño de 50 [nm], aproximadamente.

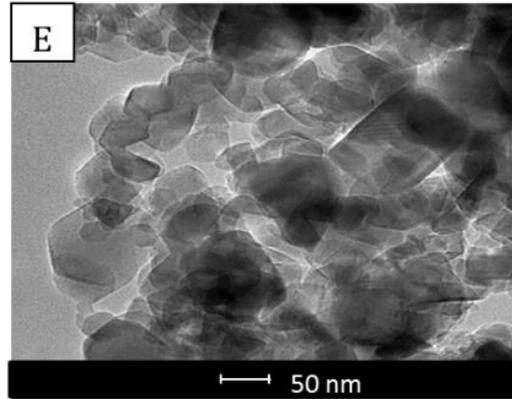


Figura 4.3.- Imágenes de microscopia de transmisión para TiO₂(4).

Según lo que se menciona en el capítulo 2, se observa que la morfología y tamaño, corresponden a nanopartículas, las cuales tienen la mayor actividad fotocatalítica (García et al., 2016).

4.2. Caracterización del carbón activado

4.2.1. pH superficial de CAP-CO₂-Fe

En la Figura 4.4 se tiene el gráfico que muestra el pH_{PZC} del CAP-CO₂-Fe, que indica un valor de 6,4.

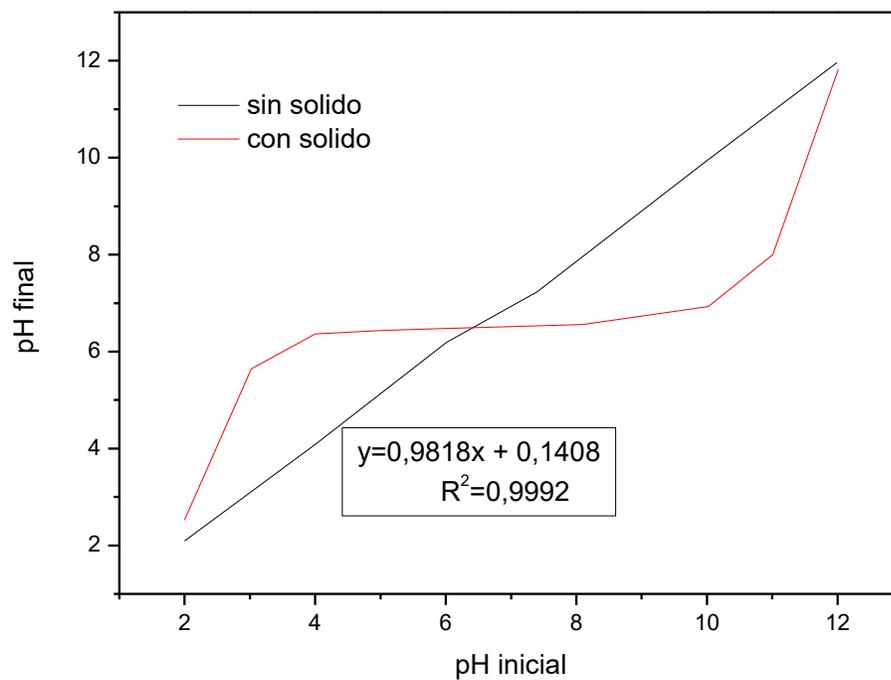


Figura 4.4.- pH superficial de CAP-CO₂-Fe.

A partir de los resultados, se observa que el pH presenta una condición ácida (pH menor a 7), por lo que tiende a formar especies que están cargadas positivamente. Por otro lado, el dopaje con compuestos que contienen hierro también tiene carga eléctrica positiva. Según el capítulo 2.1, se tiene que para pH mayores a 2, el As(V) se encuentra formando especies que están cargadas negativamente. Todo esto implica que el nanomaterial CAP-CO₂-Fe sea un candidato para la adsorción del arsénico, al tener carga eléctrica en su superficie (positiva) que favorece la atracción electrostática con el arsénico (carga negativa).

4.3. Proporción del mix TiO₂/CAP-CO₂-Fe

La proporción del mix es TiO₂(4):CAP-CO₂-Fe = 2:1, es decir 150 [mg] de TiO₂(4) y 75 [mg] de CAP-CO₂-Fe, para obtener una carga de 1,12 [g/L], la cual se determina mediante la siguiente relación:

$$Carga = \frac{Cantidad\ de\ material}{Volumen\ de\ trabajo} = \frac{225\ (mg)}{200\ (mL)} = 1,12\ \left[\frac{g}{L}\right] \quad (3.2)$$

Por reportes previos (Herrmann, 2005), se tiene que la carga óptima del material debe estar entre 0,2 [g/L] y 2,5 [g/L]. Además, la cantidad que se requiere para adsorber es mucho menor a la que se requiere para foto-oxidar, rol que cumple el dióxido de titanio. Bajo estos antecedentes, se escoge la proporción del mix que se menciona anteriormente.

5. Pruebas de foto-oxidación de As(III)

5.1. Efecto del pH y de la modificación de $\text{TiO}_2(4)$ con CAP- CO_2 -Fe en la cinética de reacción

Para determinar el efecto del pH, se trabaja bajo dos condiciones diferentes de la solución a 5000 [ppb]: en un medio ácido, es decir a pH=4 y en un medio neutro, a pH=7. Con esto, se determina si la actividad fotocatalítica se ve influenciada por el pH, lo cual es sumamente relevante, ya que los ríos chilenos del país presentan condiciones diferentes de este parámetro. Por otro lado, se evalúa el efecto que tiene utilizar TiO_2 o el mix de $\text{TiO}_2/\text{CAP-}\text{CO}_2\text{-Fe}$ en los procesos de foto-oxidación y adsorción del arsénico.

Cabe destacar que se llevan a cabo 2 pruebas en el fotoreactor para el mix a pH=4, por lo que los valores representan un promedio de ambos resultados. Además, los experimentos se realizan, utilizando 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de lámparas UV-C (12 lámparas de luz visible y 2 de luz UV-C), que, según lo que se explica en el capítulo 3, esta proporción de luz simula el espectro solar que llega a la superficie, de 90 [%] de luz visible y 10 [%] de luz UV (OMS et al., 2003). En el Anexo 1 se muestran las Tablas de la concentración en función del tiempo, para el As(V), arsénico total y As(III), para todos los casos. En las Figuras 5.1 a 5.4 se muestra la concentración de arsénico en función del tiempo, para los 4 casos posibles.

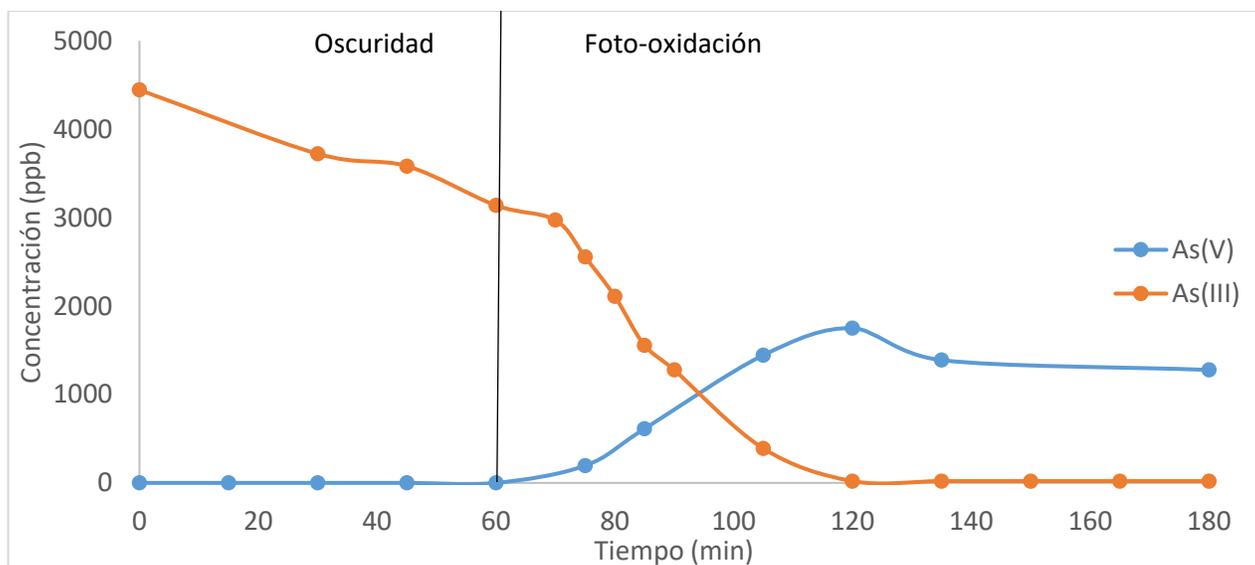


Figura 5.1.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando $\text{TiO}_2(4)$, a pH 4.

A partir del gráfico en la Figura 5.1, se observa que la foto-oxidación total de As(III) o hasta el límite de detección (20 [ppb]) se produce a los 60 minutos bajo la presencia de luz. Para este momento, el As(V) alcanza su máxima concentración, de 1750 [ppb], para luego mantenerse constante en el tiempo, alrededor de los 1300 [ppb].

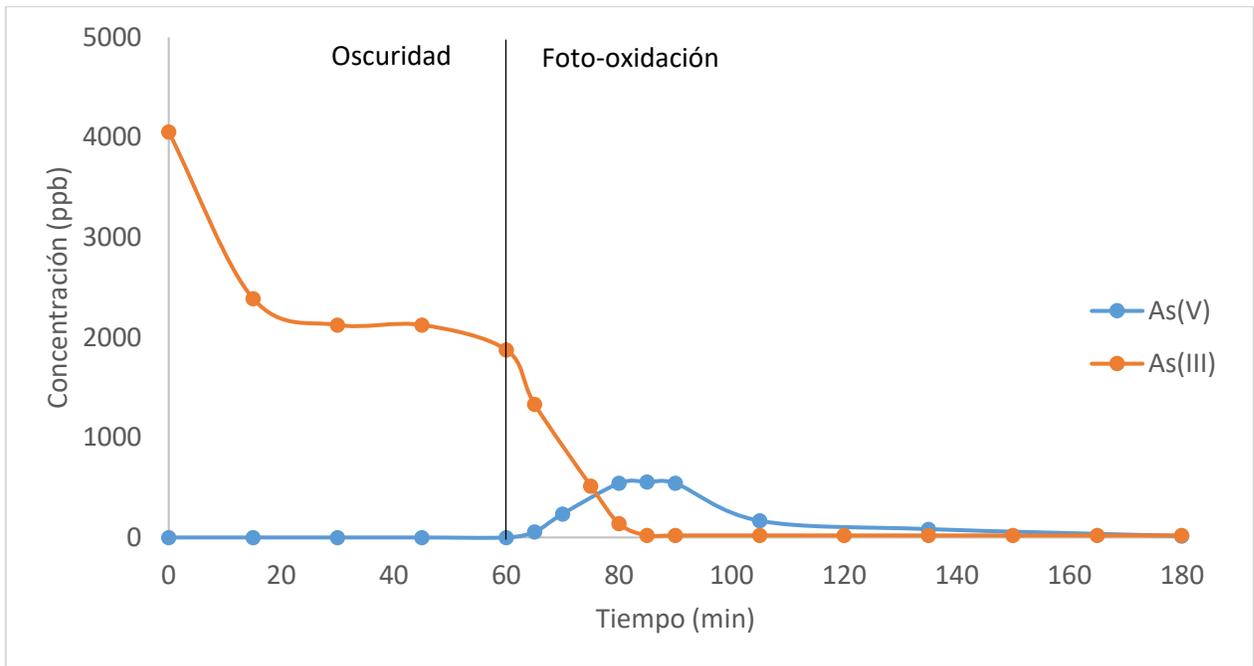


Figura 5.2.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando el mix, a pH 4.

Quando se utiliza el mix en un pH ácido, la foto-oxidación de todo el contenido As(III) o hasta llegar al límite de detección del método (20 [ppb]) se produce en 25 minutos de irradiación. Para este tiempo, el As(V) alcanza su máxima concentración en el agua, de 556 [ppb], aproximadamente, para luego comenzar a bajar hasta el límite de detección, rango de tiempo en el que el contaminante es adsorbido por los nanomateriales.

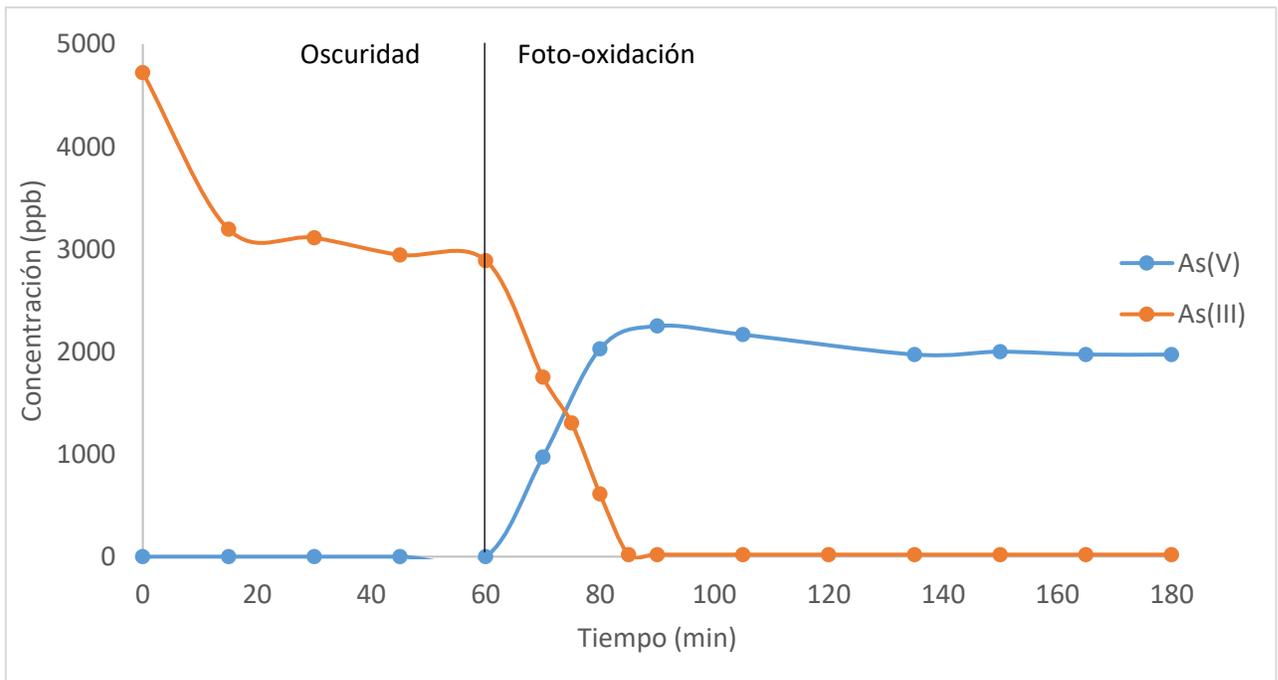


Figura 5.3.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando TiO₂(4), a pH 7.

Al utilizar dióxido de titanio como nanomaterial, bajo un pH neutro, se observa que la foto-oxidación completa o hasta el límite de detección del método, es a los 25 minutos, es decir, 35 minutos antes que al utilizar TiO₂ en un pH ácido. En relación al As(V), este alcanza su máxima concentración, de 2250 [ppb], a los 30 minutos, para luego disminuir levemente hasta los 1972 [ppb], aproximadamente y mantenerse constante en el tiempo.

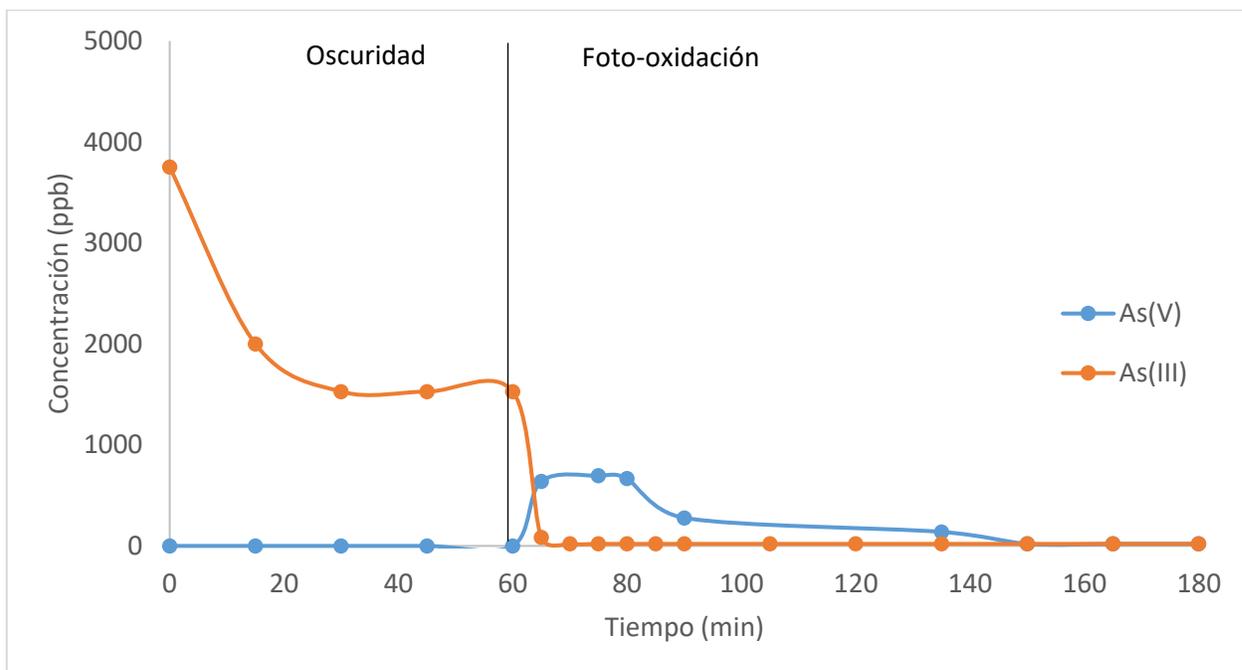


Figura 5.4.- Concentración de arsénico en función del tiempo, utilizando el mix, a pH 7.

Al realizar pruebas con el mix de nanomateriales, en un pH neutro, se observa que la foto-oxidación ocurre más rápido que en un pH ácido, a los 5 minutos bajo irradiación solamente. Por otro lado, el As(V) alcanza su máxima concentración en el agua, en el rango de tiempo de 5 y 20 minutos y posteriormente, comienza a descender o adsorberse a los nanomateriales, hasta llegar al límite de detección de concentración del método (20 [ppb]), alrededor de los 90 minutos. Además, es posible notar, que modificar el nanomaterial añadiendo carbón activado tiene un efecto positivo en la adsorción de As(V), ocasionando su total remoción del agua, a diferencia de utilizar sólo TiO₂(4), donde queda As(V) presente en el agua.

En la Tabla 5.1 y 5.2 se tiene un resumen del porcentaje de adsorción de arsénico total y de As(V), así como también, el tiempo en el que ocurre la foto-oxidación, hasta el límite de medición, tanto para TiO₂(4), como para el mix TiO₂(4)/CAP-CO₂-Fe. Este porcentaje de adsorción de As(V) se calcula mediante la ecuación (3.5).

Tabla 5.1.- Adsorción de arsénico de TiO₂(4) versus el mix, a un pH 4.

Material/pH 4/ As (III) (5000 ppb)	TiO ₂ -4 (150 mg)	TiO ₂ -4:AC-Fe (150:75) mg - Promedio
Adsorción As(V), a partir del As(III) [%]	59	95
Foto-oxidación As(III), hasta límite de medición [min]	60	25

Tabla 5.2.- Adsorción de arsénico de TiO₂(4) versus el mix, a un pH 7.

Material/pH 7/ As (III) (5000 ppb)	TiO ₂ (4) (150 mg)	TiO ₂ (4)/CAP-CO ₂ -Fe (150:75) mg
Adsorción As(V), a partir del As(III) [%]	32	99
Foto-oxidación As(III), hasta límite de medición [min]	25	5

Según lo que se menciona anteriormente, el As(V) es menos tóxico y más fácil de remover que el As(III) (Salgado, 2013). Esto implica que es más conveniente que se foto-oxide la mayor cantidad de As(III), que se adsorba la mayor cantidad de As(V) y que el tiempo en el que ocurre el proceso de foto-oxidación sea el menor posible. Al analizar los resultados de las Tablas 5.1 y 5.2, es posible notar, que independiente del pH, en ambos casos la adsorción de As(V) es mayor en el mix que ocupando sólo dióxido de titanio, llegando casi al 100 [%] en ambos casos. Esta diferencia en adsorción entre ambos nanomateriales se incrementa bajo la presencia de un pH neutro. Por otro lado, se tiene que el tiempo de foto-oxidación del mix es menor en ambas condiciones de pH (35 minutos menos en el mix que al utilizar sólo TiO₂(4) en pH ácido y una diferencia de 20 minutos en pH neutro). Pero, cuando se tiene un pH neutro, el proceso de foto-oxidación se acelera considerablemente, independiente de si se tiene dióxido de titanio o el mix. Frente a estos resultados, se escoge el mix como nanomateriales a utilizar en SolArsenic.

5.2. Efecto de la potencia en la cinética de reacción

Para determinar el efecto de la intensidad de radiación en la cinética de reacción, se ejecutan las pruebas que se muestran en la Tabla 3.5, cambiando el tipo de luz en el fotoreactor (simulador solar). Para simular el espectro solar que llega a la superficie, de 90 [%] de luz visible y 10 [%] de luz UV (OMS et al., 2003), se configura el número de lámparas, como se muestra en la Tabla 5.3, llegando a la configuración más cercana, en función de la capacidad con la que se dispone para colocar en el fotoreactor, de 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de lámparas UV. Por otro lado, se ejecutan las pruebas utilizando sólo lámparas visibles o UV, para establecer las comparaciones con relación a la cinética de reacción. En la Figura 5.5 se tiene la potencia en función del tiempo que tienen estas lámparas, de donde se observa que se mantiene constante en el tiempo. En función de la Tabla 5.3 se deduce que, al incorporar lámparas visibles en el sistema, la intensidad de radiación aumenta considerablemente, con una diferencia de 40 [W/m²], aproximadamente, con respecto a utilizar lámparas con luz UV. Con relación a éstas últimas, se observa que tienen una insignificante intensidad de radiación. Cabe mencionar que estos valores se miden con un piranómetro, que tiene un grado de incertidumbre del 2 [%]. Además, el equipo mide en el rango visible principalmente y algo del infrarrojo, realizando, por ende, una extrapolación hacia el rango UV. Ambos factores contribuyen al error en la medición.

Para cada combinación, se ejecuta el proceso que se define en el capítulo 3.2, utilizando TiO₂(4) como nanopartícula a un pH=4 y luego se analiza, a través del método de colorimetría. Para aminorar costos y no desperdiciar material se utiliza sólo TiO₂, debido a que se quiere evaluar el efecto foto-oxidativo según las combinaciones de lámparas y no la adsorción del arsénico. En las Figuras 5.6 a 5.10 se muestran los gráficos de concentración en función del tiempo, para las distintas combinaciones de lámparas. Las Tablas con los resultados se encuentran en el Anexo 2 del presente trabajo.

Tabla 5.3.- Distribución de luz y potencia, para cada combinación de lámparas.

Combinación de lámparas (número de lámparas)	% de luz visible/ % de luz UV	Potencia de radiación (W/m ²)
12 Vis – 2 UV C	86 % Vis/14 % UV-C	45
12 Vis – 2 UV A	86 % Vis/14 % UV-A	42
12 Vis	100 % Vis/ 0 % UV	46
2 UV C	0 % Vis/100 % UV-C	2
2 UV A	0 % Vis/100 % UV-A	1

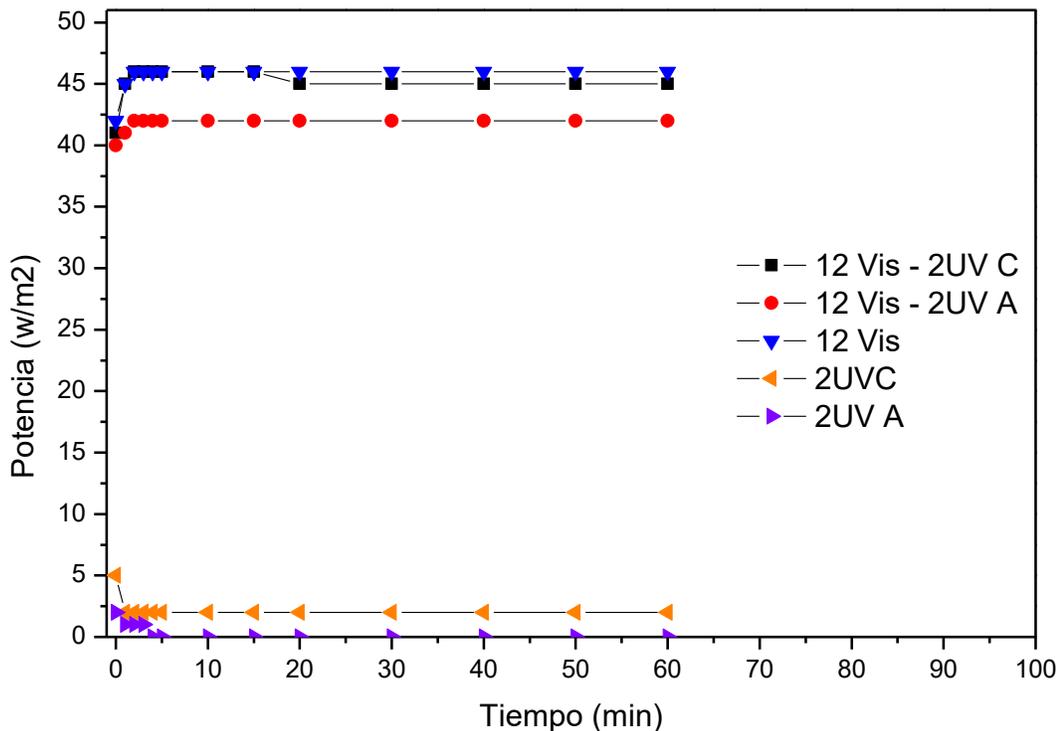


Figura 5.5.- Intensidad de la radiación en función de la disposición de lámparas en el fotoreactor.

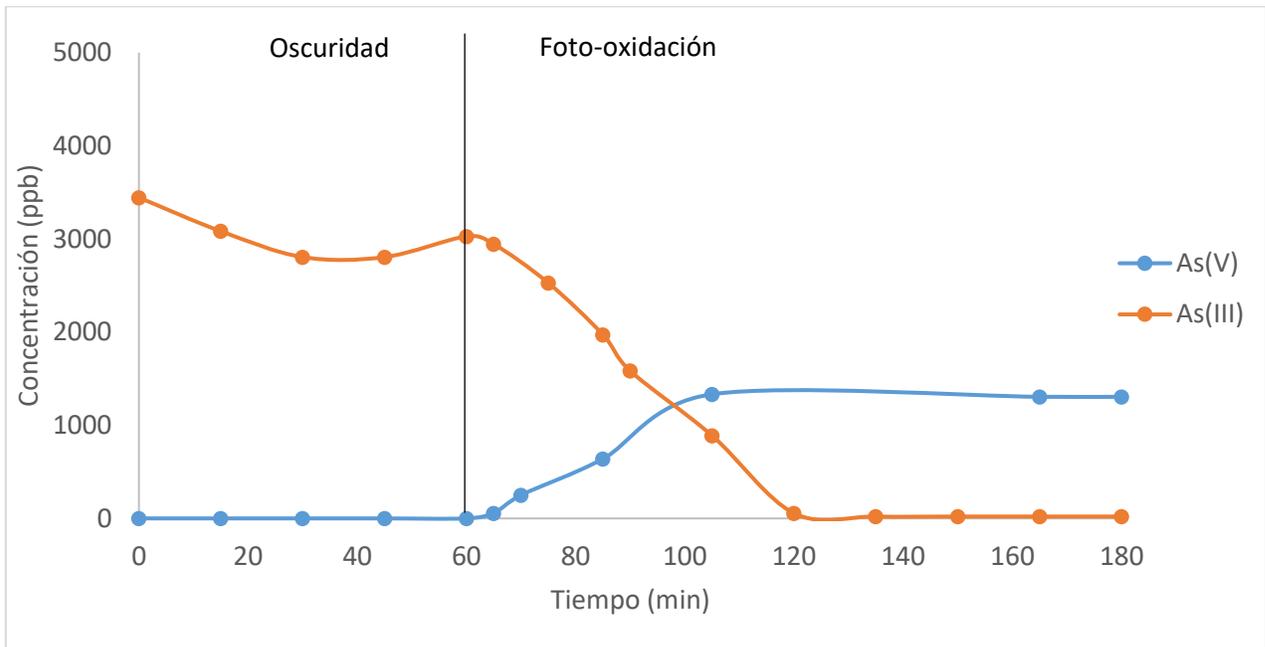


Figura 5.6.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 86 [%] lámparas visibles y 14 [%] UV-A a pH=4, con $TiO_2(4)$.

A partir de la Figura 5.6, se observa que la completa foto-oxidación de As(III) se produce a los 60 minutos de irradiación (120 minutos de iniciado el experimento), mientras que la máxima concentración de As(V) en el agua se alcanza alrededor de los 45 minutos bajo irradiación (105 minutos de iniciado el experimento), donde se mantiene constante a lo largo del resto del tiempo.

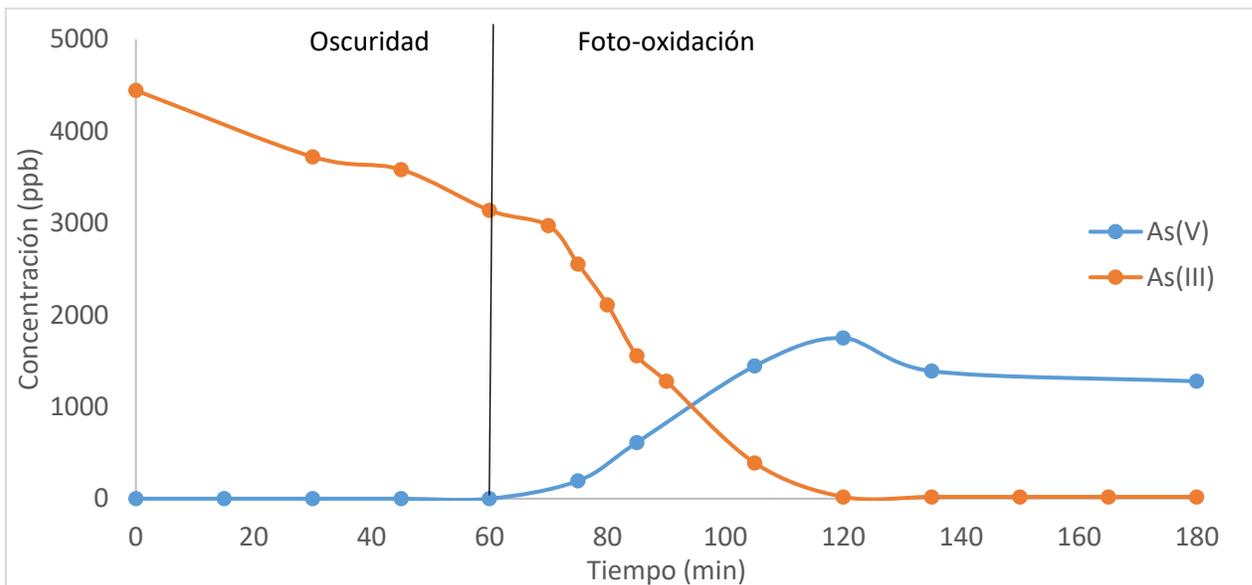


Figura 5.7.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 86 [%] lámparas visibles y 14 [%] UV-C, a pH=4, con $TiO_2(4)$.

Al igual que al utilizar 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de lámparas UV-A, la foto-oxidación de utilizar lámparas visibles y lámparas UV-C ocurre a los 60 minutos de irradiación (Figura 5.7). Para este tiempo, el As(V) alcanza su máxima concentración en la solución, de

1750 [ppb], para luego descender levemente hasta los 1300 [ppb], aproximadamente y estabilizarse en el tiempo.

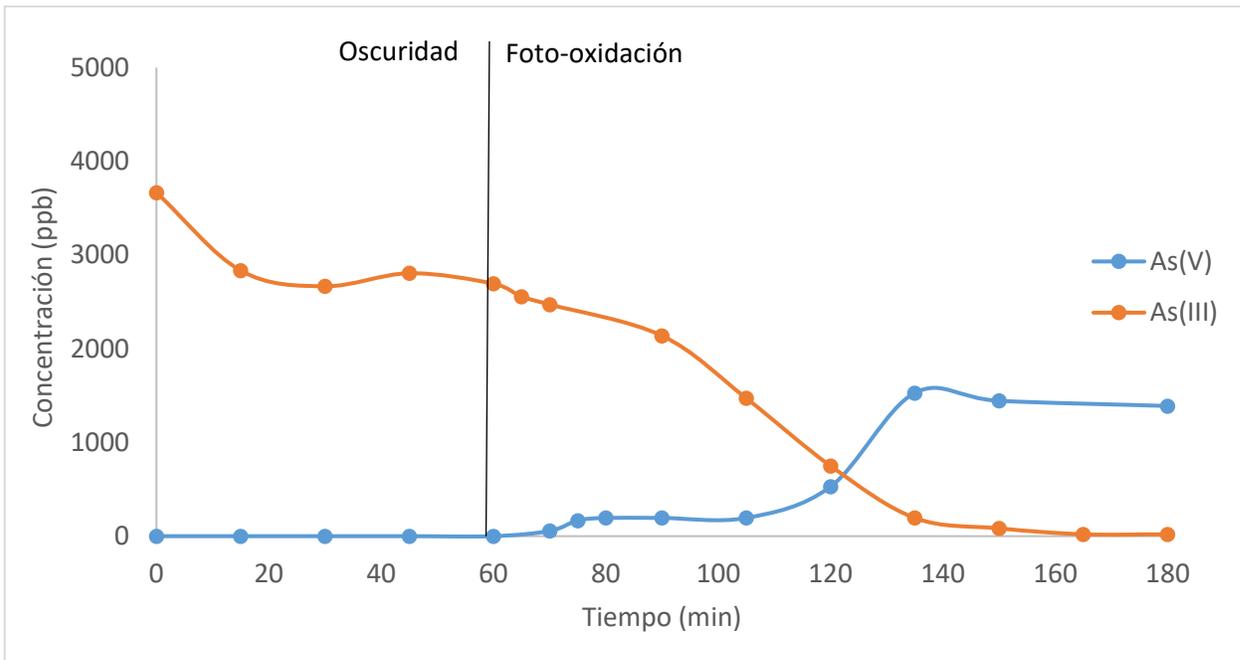


Figura 5.8.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 100 [%] lámparas visibles, a pH=4, con $TiO_2(4)$.

Por medio de la Figura 5.8 se observa, que utilizar sólo lámparas visibles para el proceso de fotocatalisis, incrementa el tiempo en el que se realiza la foto-oxidación, alcanzando los 90 minutos. En relación al As(V), este alcanza un máximo a los 75 minutos, para luego estabilizarse en el tiempo.

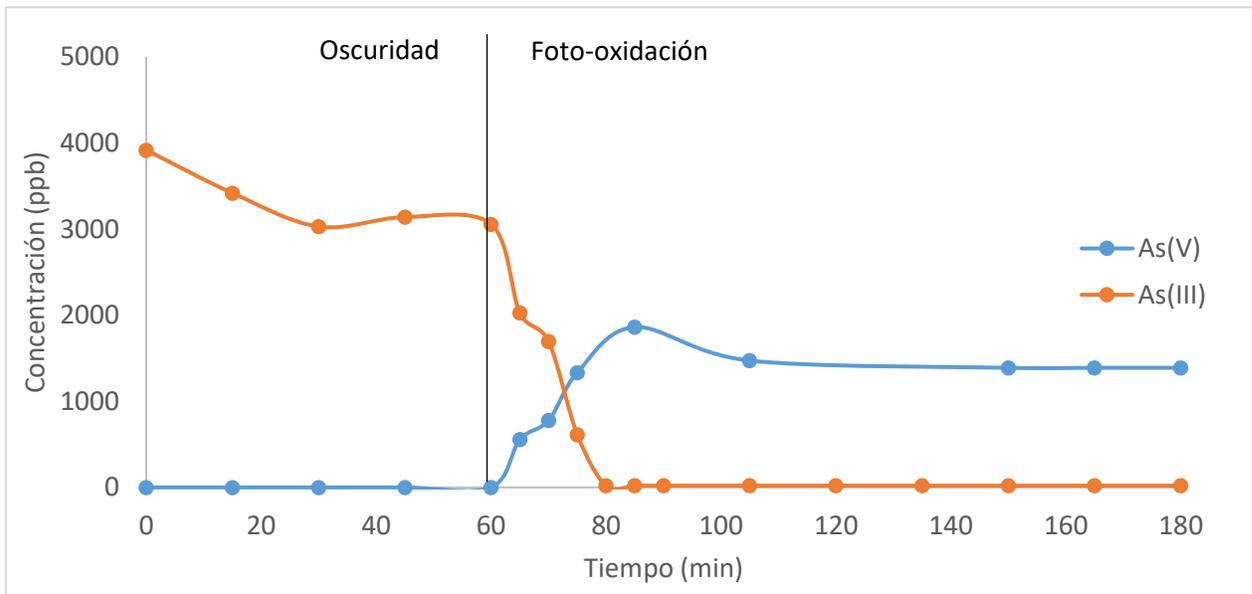


Figura 5.9.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 100 [%] lámparas UV-C, a pH=4, con $TiO_2(4)$.

La Figura 5.9 indica que el tiempo de foto-oxidación es sumamente rápido al tener sólo lámparas UV-C, de tan sólo 20 minutos en irradiación. Además, al igual que en los casos

anteriores, el As(V) llega a una concentración máxima, en este caso a los 25 minutos y luego se estabiliza en el tiempo, con una concentración que rodea los 1300 [ppb].

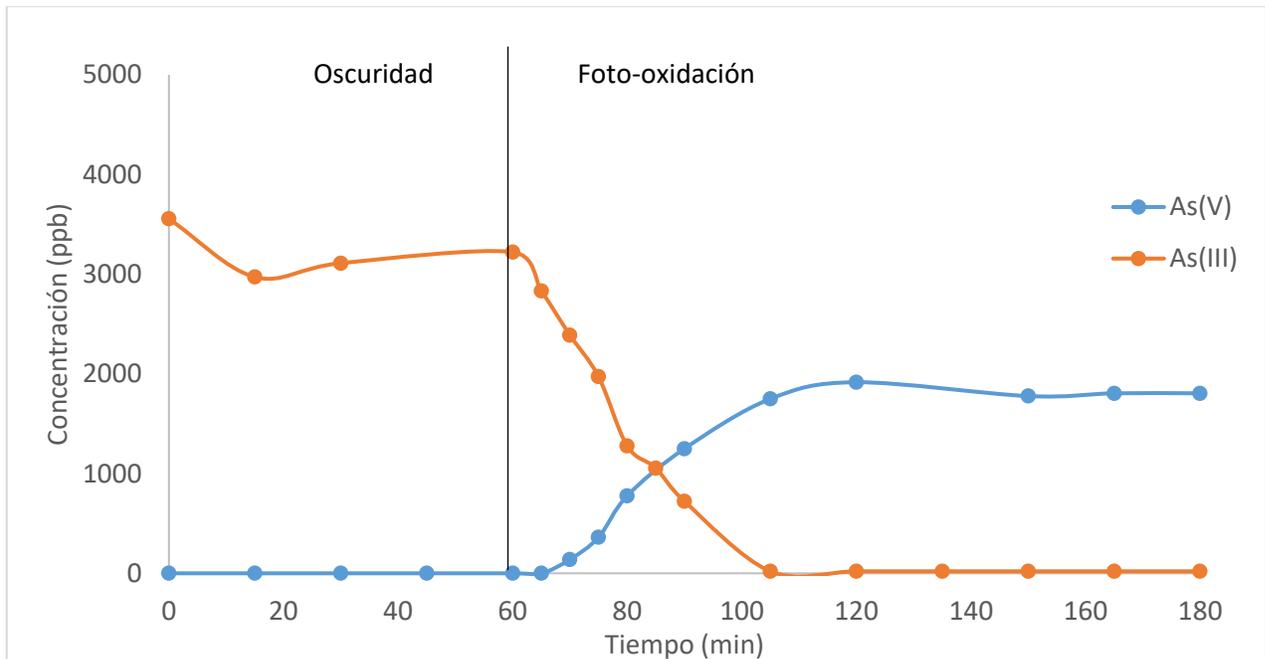


Figura 5.10.- Concentración de arsénico en función del tiempo, para 100 [%] lámparas UV-A, a pH=4, con $TiO_2(4)$.

De la Figura 5.10 se observa que a pesar de que también se trabaja sólo con lámparas UV, como el caso anterior, el tiempo que requiere para foto-oxidar es mayor, de 45 minutos. Al igual que para todas las otras combinaciones, la concentración de As(V) a lo largo del tiempo, exhibe un comportamiento similar, en donde lo único que cambia, es el momento en el cual se estabiliza su concentración en el tiempo.

En la Tabla 5.4 se muestra un resumen de la potencia de las diversas combinaciones de lámparas, junto al porcentaje de adsorción de As(V), el porcentaje de foto-oxidación de As(III) y el tiempo en el que se produce esta foto-oxidación.

Tabla 5.4.- Potencia, foto-oxidación y adsorción de arsénico, según combinaciones de lámparas.

Combinación de lámparas	86 % Vis/ 14 % UV-A	100 % UV-A	86 % Vis/ 14 % UV-C	100 % UV-C	100 % Vis
Potencia (W/m^2)	42,0	1,0	45,0	2,0	46,0
Adsorción As(V) a 180 min [%]	56,9	44,0	59,3	54,5	48,5
Fotooxidación As(III) a 180 min [%]	98,2	99,4	99,4	99,3	99,3
Tiempo de fotooxidación [min]	60,0	45,0	60,0	20,0	90,0

A partir de los resultados de la Tabla 5.4, es posible notar que todas las lámparas alcanzan o se acercan al 100% de foto-oxidación de As(III). Por otro lado, se observa que la intensidad de radiación no influye en la actividad fotocatalítica, ya que, por ejemplo, en el caso de utilizar

sólo lámparas UV-C, la potencia es insignificante, de 2 [W/m²], sin embargo, el tiempo de foto-oxidación es muy rápido, de 20 minutos. En cambio, se observa que, al aumentar la potencia, incorporando las lámparas visibles, por ejemplo, el tiempo de foto-oxidación aumenta a 90 minutos. Según lo que se menciona en el capítulo del marco teórico, el mayor porcentaje de luz solar que alcanza la superficie corresponde a la luz visible y que dentro de la luz UV que llega, lidera la luz UV-A y en menor medida la luz UV-B, mientras que la luz UV-C es absorbida por la atmósfera, el vapor de agua, entre otras variables y no alcanza la superficie. Por esta razón, resulta sumamente necesario incorporar lámparas visibles en el sistema. Pero utilizar sólo este tipo de luz requiere de mucho tiempo para el proceso de foto-oxidación, a diferencia de las otras combinaciones que tienen lámparas visibles y UV (86 [%] visible y 14 [%] UV-A, 86 [%] visible y 14 [%] UV-C). Por esta razón y porque simula el espectro solar que llega a la superficie terrestre, se escoge como mejor combinación de lámparas y, por ende, la que se utiliza en SolArsenic, la de 86 [%] de luz visible y 14 [%] de luz UV-A. En cuanto a la adsorción, en este caso no es relevante, ya que se utiliza sólo TiO₂(4) para llevar a cabo las pruebas y el carbón activado es el mayor responsable de esta parte del proceso. Es por esto que, al observar los gráficos, la concentración de As(V) se estabiliza en un determinado valor, en vez de disminuir su concentración, como se visualiza bajo la presencia del mix.

6. Diseño y construcción de SolArsenic

6.1. Diseño del sistema de iluminación

Para el diseño del sistema de iluminación, se define el esquema que se observa en la Figura 6.1, el cual comprende a 5 lámparas. Según lo que se define en el capítulo anterior, el porcentaje de luz visible versus UV-A debe ser de 86 [%] y 14 [%], respectivamente. A partir de esta consideración entonces, se tiene una lámpara UV-A arriba, de 122 [cm] de largo, 3,81 [cm] de diámetro y 40 [W] de potencia y 4 lámparas visibles de 120 [cm] de largo, 2,8 [cm] de diámetro y 36 [W] de potencia., en un porcentaje de luz de 20 [%] y 80 [%], respectivamente, para simular lo más posible a la luz solar.

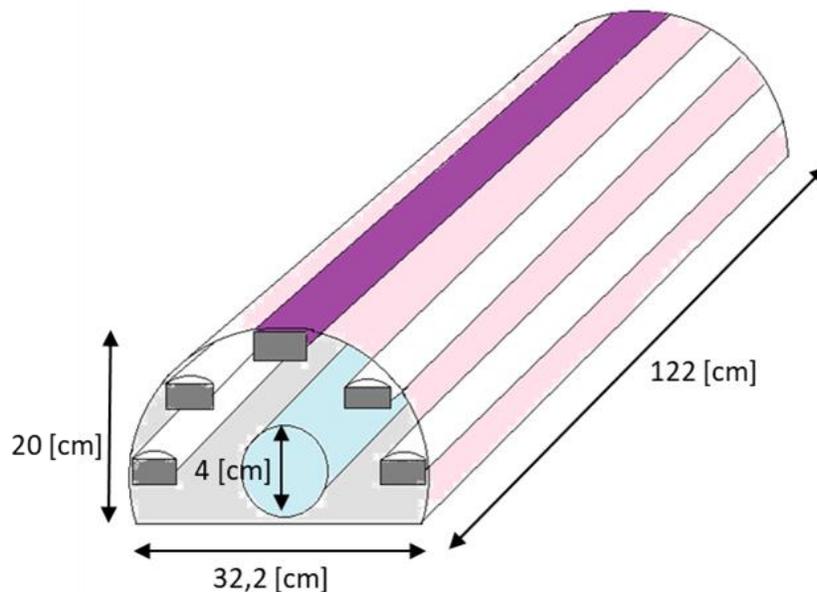


Figura 6.1.- Diseño de lámparas en SolArsenic.

En la Tabla 6.1, se tienen las dimensiones de la estructura que contiene a las lámparas, mientras que en la Figura 6.2 se observa el capuchón de lámparas en SolArsenic.

Tabla 6.1.- Dimensiones del caparazón para las lámparas.

Dimensión	Valor
Eje menor [cm]	20
Eje mayor [cm]	45



Figura 6.2.- Capuchón de lámparas en SolArsenic.

6.2. Colector solar

A partir de la metodología que se define en el capítulo 3, se obtiene el diseño del colector solar, en la Figura 6.3, mientras que en la Figura 6.4 se muestra el colector solar instalado en SolArsenic.

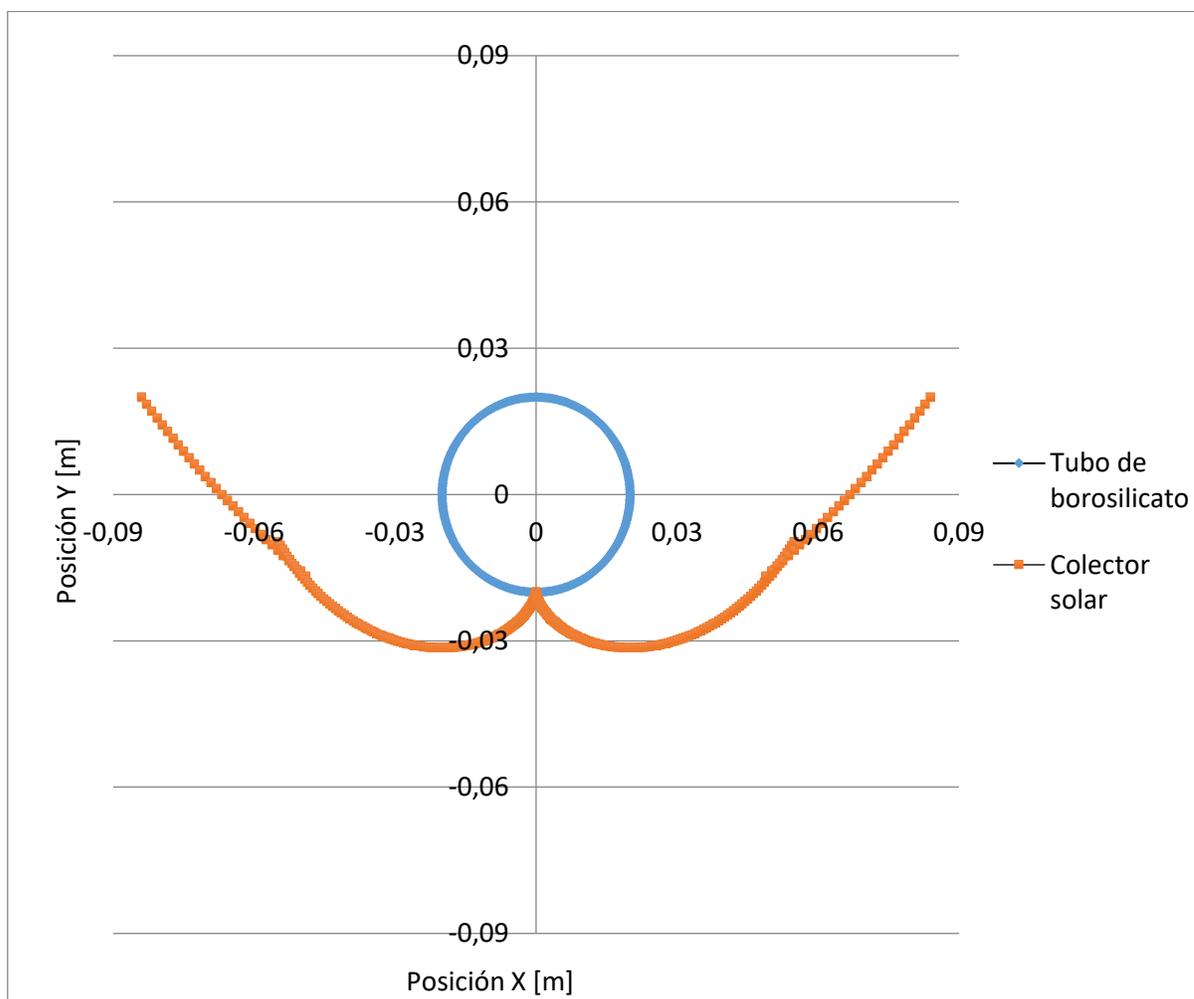


Figura 6.3.- Diseño colector solar.

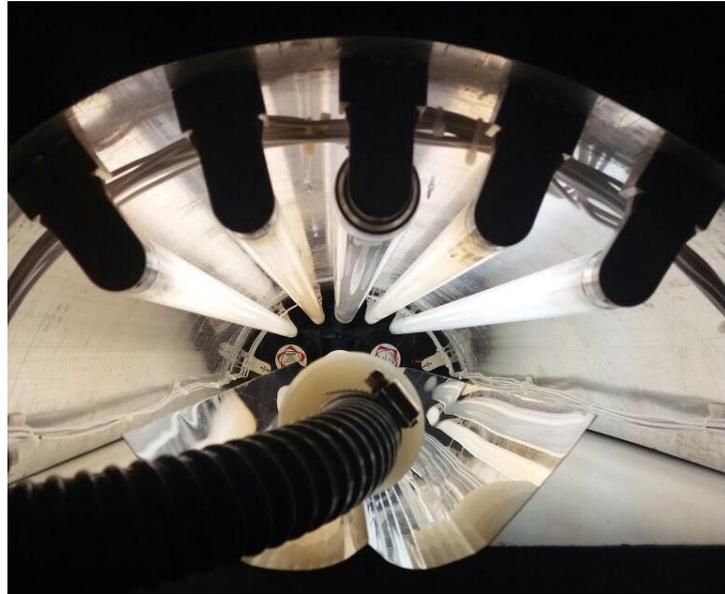


Figura 6.4.- Colector solar instalado en SolArsenic.

El sistema que se muestra a continuación corresponde al diseño de SolArsenic.

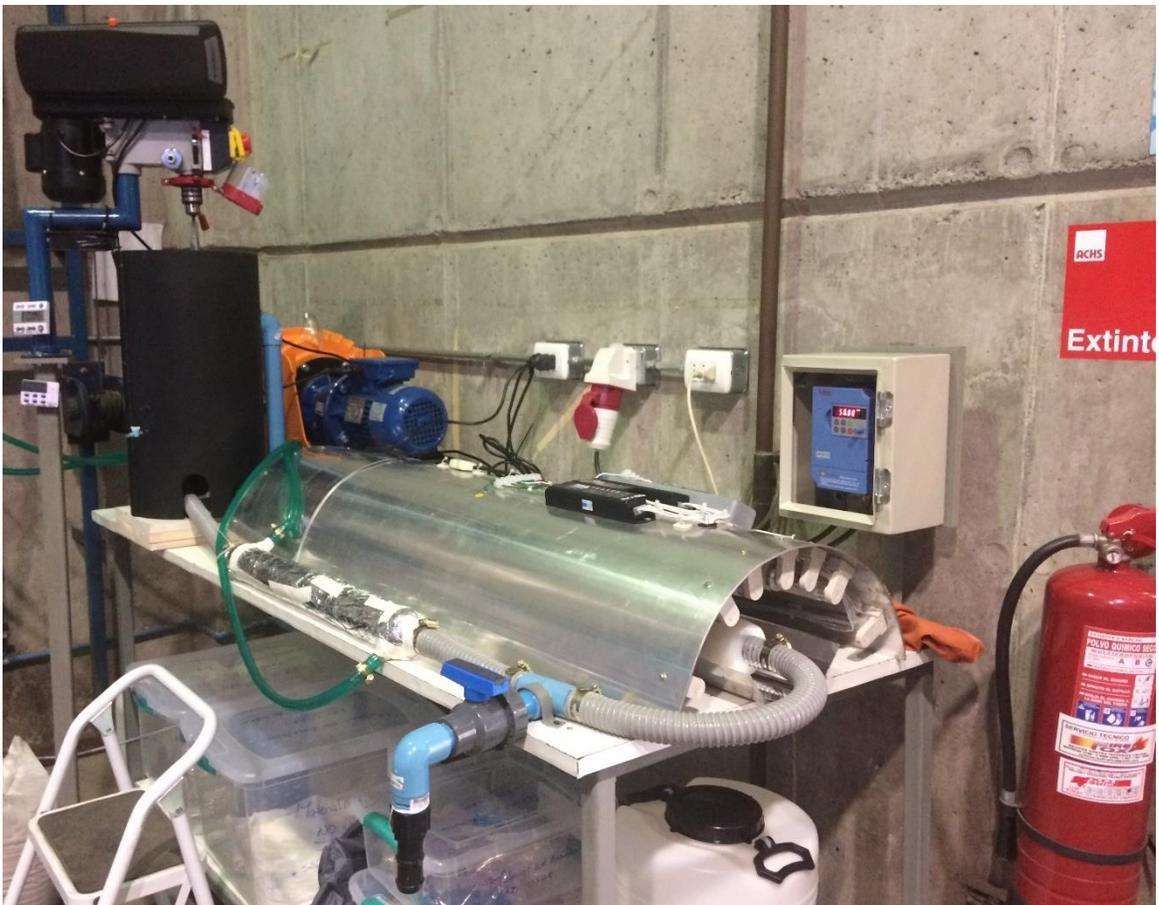


Figura 6.5.- SolArsenic

7. Conclusiones

A partir del estudio que se realiza en el presente trabajo es posible notar que existen diversas tecnologías de tratamiento convencionales que permiten la remoción de arsénico, como lo son la oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración, el intercambio iónico y la adsorción. Pero estas tecnologías son caras, requieren de personal altamente calificado o grandes cantidades de energía provenientes de fuentes artificiales para realizar el proceso. El planteamiento de esta nueva tecnología incorpora un nuevo concepto, que es aprovechar las fuentes naturales de energía, como lo es la luz solar para el proceso de foto-oxidación y el uso de desechos industriales para la fabricación de nanomateriales, en este caso, el carbón activado, que proviene del aserrín de pino.

Esta innovadora combinación de nanomateriales para llevar a cabo la fotocatalisis heterogénea, permite una oxidación de As(III) a As(V), siendo este último menos tóxico que el primero y la adsorción del contaminante en el sólido, ocasionando, por ende, la desaparición o disminución considerable del contaminante en el agua. Cuando se analiza cada material por separado, se observa que cada uno presenta ciertas propiedades que les permite ser de los mejores candidatos para los procesos. En el caso del dióxido de titanio, este tiene una energía de separación de banda que entra en el rango de actividad fotocatalítica del compuesto, según la bibliografía. Pero su diferencia con respecto a otro dióxido de titanio sintetizado de otra manera radica en que la longitud de onda está muy cerca del espectro de luz visible, lo cual es favorable, ya que este rango representa a la mayor parte de la luz que llega a la superficie terrestre. Por esta razón, cuando los rayos intercepten a la partícula de TiO₂, el material tiene mayor probabilidad de comportarse como conductor y se generar grupos hidroxilos, OH⁻, que son los responsables de la oxidación del arsénico. En relación a las fases cristalinas que tiene, se observa que casi su totalidad es anatasa, condición beneficiosa ya que presenta la mayor actividad fotocatalítica y lo mismo ocurre con el tamaño de nanopartícula que presenta, que permite el proceso de fotocatalisis. En el caso del carbón activado, la propiedad fundamental a analizar es el pH superficial, el cual, al ser ácido, tiene una mayor tendencia a formar compuestos que están cargados positivamente, sumado al dopaje que tiene el nanomaterial con hierro, compuesto que se encuentra cargado positivamente. Como se estudia en la bibliografía, el As(V) se encuentra formando especies cargadas negativamente, pero no es el caso del As(III), que forma especies negativas, a partir de un pH=9 o superior. Esta situación también es favorable, ya que significa que el carbón activado va a tender a adsorber el As(V) antes que el As(III), debido a su diferencia en carga neta y, por lo tanto, afinidad para unirse.

Un fotoreactor o, mejor dicho, un simulador solar, permite evaluar las mejores condiciones para luego diseñar un sistema como SolArsenic. Cuando se analiza el efecto de utilizar el mix de TiO₂/CAP-CO₂-Fe (Tabla 5.1 y Tabla 5.2), se observa que independiente del pH, conviene trabajar con el mix antes que usar sólo dióxido de titanio. La diferencia en la adsorción de As(V) a partir del As(III) es de alrededor de un 35 [%] mayor en el mix, para un pH ácido 4, diferencia que se incrementa a alrededor de un 65 [%], bajo un pH neutro del agua. En ambos casos, la adsorción de As(V) en el mix es casi completa (sobre 95 [%]). Es sumamente importante que esta adsorción sea de As(V) y no de As(III), ya que el primero es menos tóxico que el segundo. Además, la foto-oxidación en el mix ocurre a los 5 minutos en pH neutro, es decir 20 minutos antes que utilizando sólo TiO₂ y esta diferencia se incrementa a 35 minutos, en el caso de un pH ácido. En relación a este tiempo, se observa que independiente del nanomaterial que se tenga en solución, el tiempo de fotocatalisis es más rápido en pH neutro que en pH ácido.

El otro efecto que se analiza es probar diversas combinaciones de lámparas, valores que se muestran en la Tabla 5.4. Los resultados indican que la intensidad de radiación no es el indicador de la mejor combinación para fotocátalisis, sino más bien, el porcentaje y el tiempo de foto-oxidación. En todas las combinaciones de lámparas, la foto-oxidación a los 180 minutos es casi completa, pero el tiempo en el que ocurre este proceso es el que marca la diferencia, variable importante a considerar al momento de instalar y operar un sistema como éste, ya que esto implica que se pueda tratar una mayor cantidad de agua en un determinado tiempo. Adicionalmente, se debe considerar el porcentaje de luz solar que llega a la superficie terrestre, donde predomina la luz visible, con alrededor de un 90 [%]. En cuanto a la luz UV, domina la luz UV-A, mientras que la UV-C es absorbida en la atmósfera. Al comparar la combinación de 100 [%] de lámparas visibles con la combinación de 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de luz UV-A, es posible notar que añadir estas últimas tiene un efecto positivo en la velocidad de la fotocátalisis del sistema, disminuyendo el tiempo en 30 minutos y respetando el porcentaje de luz ultravioleta que llega a la superficie terrestre.

El sistema SolArsenic tiene un volumen de alrededor de 10 [L] en el estaque y de 8 [L] en el resto del sistema, por lo que claramente representa un modelo a escala, pero no obstante bajo condiciones críticas de concentración de arsénico, de 5000 [ppb]. Con respecto al diseño de las lámparas, no es posible igualar perfectamente los porcentajes que representan a la luz solar que llega a la superficie, como se lleva a cabo en las pruebas en el fotoreactor, pero si a un valor cercano, de 20 [%] luz UV-A y 80 [%] luz visible.

Un tema importante para considerar es la temperatura máxima que admite la bomba, que corresponde a 60 [°C]. El hecho de incorporar un colector solar podría incrementar considerablemente la temperatura en el sistema, superando el límite de la bomba y a su vez disminuyendo la eficiencia de la fotocátalisis. Por otro lado, esto puede ser un peligro para las personas, ya que el arsénico se podría evaporar y tener efectos perjudiciales a la salud. Es por esta razón que, como trabajo futuro, se deben realizar pruebas sin el contaminante para determinar la temperatura que alcanza el sistema al fin del experimento y si resulta necesario quitar el colector solar.

Si bien aún queda mucho trabajo por hacer y probar finalmente la efectividad de SolArsenic, se demuestra que el proceso de foto-oxidación y adsorción de arsénico contenido en el agua, mediante el uso de un mix de dióxido de titanio y de carbón activado dopado con hierro y bajo la presencia de una combinación de lámparas visibles y UV-A, que simulan a la luz solar, representan una opción eficaz de remoción de arsénico en el agua, en donde es posible trabajar bajo condiciones extremas de concentración de contaminante y tratar el agua en un corto periodo de tiempo. Esto permite que el sistema se pueda instalar en cualquier parte del mundo que tenga este problema de contaminación de sus aguas, incluso en poblaciones rurales, que no tengan un personal altamente calificado, ya que es fácil de operar.

SolArsenic se encuentra en sus inicios del proyecto y con un adecuado tratamiento y reutilización de los desechos, con los parámetros óptimos de operación y con el diseño final del sistema bien definido, esta tecnología se convertirá en una fuerte competencia para las otras tecnologías de remoción de arsénico.

8. Bibliografía

- [1] Nguyen T.V., Vigneswaran S., Ngo H.H., Kandasamy J., Choi H.C., “Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 61, No. 1, Pág. 44-50, (2007).
- [2] Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S., “Photocatalytic oxidation of arsenite by a composite of titanium dioxide and activated carbon fiber”, *Photochem. Photobiol.* 86 1215-1221 (2010).
- [3] Blanco Gálvez J., *El reactor solar fotocatalítico: estado del arte*, Solar Safe Water, Capítulo 17 (2005).
- [4] Kowalski K. P., “Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, fundamentals and Applications”, Chapter 8: Advanced Arsenic Removal Technologies Review, Elsevier (2014).
- [5] Organización Mundial de la Salud (OMS). *Arsénico* (2016).
- [6] US Environmental Protection Agency (EPA). *Table of Regulated Drinking Water Contaminants*.
- [7] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) (2016).
- [8] Norma Chilena Oficial, “Requisitos de calidad del agua para diferentes usos”, Nch1333.Of78 (modificada en 1987).
- [9] Norma Chilena Oficial, “Calidad del agua potable”, Nch409/1 (2006).
- [10] Ahumada G., *Apuntes del curso “Procesos de Tratamiento de Aguas”* (2016).
- [11] Salgado S. G., “Estudios de especiación de arsénico y acumulación de metales en muestras de interés medioambiental”, tesis doctoral, escuela universitaria de ingeniería técnica de obras públicas, Universidad Politécnica de Madrid (2013).
- [12] Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibañez P., Di Somma I., *Solar photocatalysis: “Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications”*. A comprehensive approach, Review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier (2014).
- [13] Dagher R., Drogui P. y Robert D., “Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review”, *I&EC Research, Industrial & Engineering Chemistry Research* (2013).
- [14] Litter M. I., *Remoción de contaminantes metálicos*, Solar Safe Water, Capítulo 12 (2005).
- [15] Asadullah M., Jahan I., Ahmed M. B., Adawiyah P., Malek N. H., Rahman M. S., “Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier (2013).
- [16] Guan X., Du J., Meng X., Sun Y., Sun B., Hu Q., “Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier (2012).
- [17] Herrmann J. M., *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea*, Solar Safe Water, Capítulo 10 (2005).
- [18] Hu S., Lu J., Jing C., “A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis”, *Journal of Environmental Sciences* 2012, vol. 24(7), pág. 1341-1346, China (2011).
- [19] Fernández Ibañez P., “Desinfección con reactores solares”, Solar Safe Water, Capítulo 16, *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*, España (2005).

- [20] Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., de Coss R., Oskam G., “Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile”, IOPscience (2008).
- [21] Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J., “New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂”, Royal Society of Chemistry (2014).
- [22] Rodríguez J. A., “Porosimetría por Inyección de Mercurio”, Departamento de Geología (Petrología y Geoquímica), Universidad de Oviedo (2002).
- [23] García A., Quintero Y., Vicencio N., Rodríguez B., Ozturk D., Mosquera E., “Influence of TiO₂ nanostructures on anti-adhesion and photoinduced bactericidal properties of thin film composite membranes” (2016).
- [24] Pruneda B., “Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇”, Trabajo de Graduación de Ingeniería Física, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile (2012).
- [25] Tamburrino A., apuntes del curso “Mecánica de Fluidos” (2014).
- [26] Lopes, R., “Cotización bomba DULCOFLEX DFCa, ProMinent Chile” (2016).
- [27] Organización Mundial de la Salud, Organización Meteorológica Mundial, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Comisión Internacional de Protección contra la Radiación no Ionizante, “Índice UV Solar Mundial”, guía práctica (2003).
- [28] Biernat K., Malinowski A., Gnat M., « The possibility of Future Biofuels Production Using Waste Carbon Dioxide and Solar Energy », Chapter 5, Biofuels- Economy, Environment and Sustainability, InTech (2013).
- [29] Manuel Vernal, “Fundamentos de flujo en tuberías”, cátedra mecánica de fluidos II, Instituto Politécnico Santiago Mariño, extensión Maracaibo, Ministerio del Poder Público para la Educación Superior, República Bolivariana de Venezuela (2016).

9. Anexos

9.1. Anexo 1

En las siguientes Tablas, se tiene la concentración de arsénico a lo largo del tiempo, que permiten estudiar el efecto de utilizar $TiO_2(4)$, versus el mix de CAP- CO_2 -Fe.

Tabla 9.1.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para $TiO_2(4)$, a pH 4.

		As (V)						
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0	0,045	164,667	1372,222	0,000		
		15	0,051	184,667	1538,889	0,000		
		30	0,042	154,667	1288,889	0,000		
		45	0,036	134,667	1122,222	0,000		
		60	0,057	204,667	1705,556	0,000		
Luz		60	0,057	204,667	1705,556	0,000	-	-
		65	0,063	224,667	1872,222	166,667	1,098	-0,093
		70	0,055	198,000	1650,000	-55,556	0,967	0,033
		75	0,064	228,000	1900,000	194,444	1,114	-0,108
		80	0,066	234,667	1955,556	250,000	1,147	-0,137
		85	0,079	278,000	2316,667	611,111	1,358	-0,306
		90	0,081	284,667	2372,222	666,667	1,391	-0,330
		105	0,109	378,000	3150,000	1444,444	1,847	-0,614
		120	0,120	414,667	3455,556	1750,000	2,026	-0,706
		135	0,107	371,333	3094,444	1388,889	1,814	-0,596
		150	0,117	404,667	3372,222	1666,667	1,977	-0,682
		165	0,114	394,667	3288,889	1583,333	1,928	-0,657
		180	0,103	358,000	2983,333	1277,778	1,749	-0,559

Tabla 9.2.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para TiO₂(4), a pH 4.

		Arsénico total					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,213	698,000	5816,667			
	15	0,188	614,667	5122,222			
	30	0,184	601,333	5011,111			
	45	0,173	564,667	4705,556			
	60	0,178	581,333	4844,444			
Luz	60	0,178	581,333	4844,444	3138,889	1,000	0,000
	65	0,167	544,667	4538,889	2833,333	0,903	0,102
	70	0,17	554,667	4622,222	2916,667	0,929	0,073
	75	0,164	534,667	4455,556	2750,000	0,876	0,132
	80	0,15	488,000	4066,667	2361,111	0,752	0,285
	85	0,143	464,667	3872,222	2166,667	0,690	0,371
	90	0,135	438,000	3650,000	1944,444	0,619	0,479
	105	0,131	424,667	3538,889	1833,333	0,584	0,538
	120	0,115	371,333	3094,444	1388,889	0,442	0,815
	135	0,105	338,000	2816,667	1111,111	0,354	1,039
	150	0,107	344,667	2872,222	1166,667	0,372	0,990
	165	0,108	348,000	2900,000	1194,444	0,381	0,966
	180	0,096	308,000	2566,667	861,111	0,274	1,293

Tabla 9.3.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para TiO₂(4), a pH 4.

		As (III)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			4444,444		
		15			3583,333		
		30			3722,222		
		45			3583,333		
		60			3138,889		
Luz		60			3138,889	1,000	0,000
		65			2666,667	0,850	0,163
		70			2972,222	0,947	0,055
		75			2555,556	0,814	0,206
		80			2111,111	0,673	0,397
		85			1555,556	0,496	0,702
		90			1277,778	0,407	0,899
		105			388,889	0,124	
		120			20,000		
		135			20,000		
		150			20,000		
		165			20,000		
		180			20,000		

Tabla 9.4.- Concentración de As(V), en función del tiempo para el mix, a pH 4.

		As (V)								
		Tiempo	Ct real 1	Ct real 2	Ct real promedio	Desviación estándar	Ctreal-Co	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
	15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
	30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
	45	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
Luz	60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-	-
	65	55,556	55,556	55,556	0,000	55,556	-	0,000	-	-
	70	305,556	166,667	236,111	98,209	236,111	-	0,000	-	-
	75	500,000	138,889	319,444	255,344	319,444	-	0,000	-	-
	80	694,444	388,889	541,667	216,060	541,667	-	0,000	-	-
	85	611,111	500,000	555,556	78,567	555,556	-	0,000	-	-
	90	583,333	500,000	541,667	58,926	541,667	-	0,000	-	-
	105	333,333	0,000	166,667	235,702	166,667	-	0,000	-	-
	120	166,667	-305,556	-69,444	333,912	-69,444	-	0,000	-	-
	135	194,444	-27,778	83,333	157,135	83,333	-	0,000	-	-
	150	388,889	1277,778	833,333	628,539	833,333	-	0,000	-	-
	165	-83,333	1472,222	694,444	1099,944	694,444	-	0,000	-	-
	180	83,333	-55,556	13,889	98,209	13,889	-	0,000	-	-
	210	277,778	-916,667	-319,444	844,600	-319,444	-	0,000	-	-
	240	-305,556	-527,778	-416,667	157,135	-416,667	-	0,000	-	-

Tabla 9.5.- Concentración de arsénico total, en función del tiempo para el mix, a pH 4.

		Arsénico total							
		Tiempo	Ct real 1	Ct real 2	Ct real promedio	Desviación estándar	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad	0	4927,778	5900,000	5413,889	687,465				
	15	3427,778	3594,444	3511,111	117,851				
	30	3650,000	3372,222	3511,111	196,419				
	45	3261,111	3122,222	3191,667	98,209				
Luz	60	3483,333	2761,111	3122,222	510,688	1,000	1,000	0,000	
	65	2788,889	2483,333	2636,111	216,060	0,844	1,184	0,169	
	70	2761,111	2900,000	2830,556	98,209	0,907	1,103	0,098	
	75	2455,556	1705,556	2080,556	530,330	0,666	1,501	0,406	
	80	2177,778	1677,778	1927,778	353,553	0,617	1,620	0,482	
	85	1955,556	1566,667	1761,111	274,986	0,564	1,773	0,573	
	90	1788,889	1122,222	1455,556	471,405	0,466	2,145	0,763	
	105	1622,222	733,333	1177,778	628,539	0,377	2,651	0,975	
	120	1538,889	455,556	997,222	766,032	0,319	3,131	1,141	
	135	1483,333	288,889	886,111	844,600	0,284	3,524	1,259	
	150	1483,333	316,667	900,000	824,958	0,288	3,469	1,244	
	165	1316,667	1400,000	1358,333	58,926	0,435	2,299	0,832	
	180	1372,222	94,444	733,333	903,525	0,235	4,258	1,449	
	210	1372,222	-211,111	580,556	1119,586	0,186	5,378	1,682	
	240	761,111	1205,556	983,333	314,270	0,315	3,175	1,155	

Tabla 9.6.- Concentración de As(III), en función del tiempo para el mix, a pH 4.

		As (III)							
		Tiempo	Ct real 1	Ct real 2	Ct real promedio	Desviación estándar	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad	0	3416,667	4694,444	4055,556	903,525				
	15	2055,556	2722,222	2388,889	471,405				
	30	2083,333	2166,667	2125,000	58,926				
	45	2166,667	2361,111	2125,000	137,493				
Luz	60	2055,556	1694,444	1875,000	255,344	1,000	1,000	0	
	65	1305,556	1361,111	1333,333	39,284	0,711	1,406	0,340926587	
	70	1027,778	1666,667	1347,222	451,763	0,719	1,392	0,3305638	
	75	527,778	500,000	513,889	19,642	0,274	3,649	1,294356866	
	80	55,556	222,222	138,889	117,851	0,074	13,500	2,602689685	
	85	-83,333	0,000	20,000	58,926				
	90	-222,222	-444,444	20,000	157,135				
	105	-138,889	-333,333	20,000	137,493				
	120	-55,556	-305,556	20,000	176,777				
	135	-138,889	-750,000	20,000	432,121				
	150	-333,333	-2027,778	20,000	1198,153				
	165	-27,778	-1138,889	20,000	785,674				
	180	-138,889	-916,667	20,000	549,972				
	210	-333,333	-361,111	20,000	19,642				
	240	-361,111	666,667	20,000	726,749				

Tabla 9.7.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para TiO₂(4), a pH 7.

		As (V)						
		Tiempo	Abs	Ct diluida	Ct real	Ctreal-Co	Ct/Co	Co/Ct
Oscuridad	0	0,040	148,000	1233,333	0,000			
	15	0,052	188,000	1566,667	0,000			
	30	0,048	174,667	1455,556	0,000			
	45	0,052	188,000	1566,667	0,000			
Luz	60	0,051	184,667	1538,889	0,000	1,000	1,000	0,000
	65	0,075	264,667	2205,556	666,667	1,433	0,698	-0,360
	70	0,086	301,333	2511,111	972,222	1,632	0,613	-0,490
	75	0,095	331,333	2761,111	1222,222	1,794	0,557	-0,585
	80	0,124	428,000	3566,667	2027,778	2,318	0,431	-0,841
	85	0,138	474,667	3955,556	2416,667	2,570	0,389	-0,944
	90	0,132	454,667	3788,889	2250,000	2,462	0,406	-0,901
	105	0,129	444,667	3705,556	2166,667	2,408	0,415	-0,879
	120	0,132	454,667	3788,889	2250,000	2,462	0,406	-0,901
	135	0,122	421,333	3511,111	1972,222	2,282	0,438	-0,825
	150	0,123	424,667	3538,889	2000,000	2,300	0,435	-0,833
	165	0,122	421,333	3511,111	1972,222	2,282	0,438	-0,825
	180	0,113	391,333	3261,111	1972,222	2,119	0,472	-0,751
	210	0,111	384,667	3205,556	1666,667	2,083	0,480	-0,734
	240	0,106	368,000	3066,667	1527,778	1,993	0,502	-0,690

Tabla 9.8.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para TiO₂(4), a pH 7.

		Arsénico total						
		Tiempo	Abs	Ct diluida	Ct real	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0	0,218	714,667	5955,556			
		15	0,175	571,333	4761,111			
		30	0,168	548,000	4566,667			
		45	0,166	541,333	4511,111			
Luz		60	0,163	531,333	4427,778	1,000	1,000	0,000
		65	0,157	511,333	4261,111	0,962	1,039	0,038
		70	0,157	511,333	4261,111	0,962	1,039	0,038
		75	0,15	488,000	4066,667	0,918	1,089	0,085
		80	0,154	501,333	4177,778	0,944	1,060	0,058
		85	0,141	458,000	3816,667	0,862	1,160	0,149
		90	0,136	441,333	3677,778	0,831	1,204	0,186
		105	0,131	424,667	3538,889	0,799	1,251	0,224
		120	0,127	411,333	3427,778	0,774	1,292	0,256
		135	0,119	384,667	3205,556	0,724	1,381	0,323
		150	0,123	398,000	3316,667	0,749	1,335	0,289
		165	0,121	391,333	3261,111	0,737	1,358	0,306
		180	0,121	391,333	3261,111	0,737	1,358	0,306
		210	0,107	344,667	2872,222	0,649	1,542	0,433
		240	0,104	334,667	2788,889	0,630	1,588	0,462

Tabla 9.9.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para TiO₂(4), a pH 7.

		As (III)						
		Tiempo	Abs	Ct diluida	Ct real	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad	0				4722,222			
	15				3194,444			
	30				3111,111			
	45				2944,444			
Luz	60				2888,889	1,000	1,000	0,000
	65				2055,556	0,712	1,405	0,340
	70				1750,000	0,606	1,651	0,501
	75				1305,556	0,452	2,213	0,794
	80				611,111	0,212	4,727	1,553
	85				20,000	0,007	144,444	
	90				20,000	0,007	144,444	
	105				20,000	0,007	144,444	
	120				20,000	0,007	144,444	
	135				20,000	0,007	144,444	
	150				20,000	0,007	144,444	
	165				20,000	0,007	144,444	
	180				20,000	0,007		
	210				-333,333	-0,115	-8,667	
	240				-277,778	-0,096	-10,400	

Tabla 9.10.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para el mix, a pH 7.

		As (V)						
		Tiempo	Abs	Ct diluida	Ct real	Ctreal-Co	Ct/Co	Co/Ct
Oscuridad	0	0,062	221,333	1844,444	0,000			
	15	0,056	201,333	1677,778	0,000			
	30	0,058	208,000	1733,333	0,000			
	45	0,058	208,000	1733,333	0,000			
Luz	60	0,051	184,667	1538,889	0,000	1,000	1,000	0,000
	65	0,074	261,333	2177,778	638,889	1,415	0,707	-0,347
	70	0,079	278,000	2316,667	777,778	1,505	0,664	-0,409
	75	0,076	268,000	2233,333	694,444	1,451	0,689	-0,372
	80	0,075	264,667	2205,556	666,667	1,433	0,698	-0,360
	85	0,060	214,667	1788,889	250,000	1,162	0,860	-0,151
	90	0,061	218,000	1816,667	277,778	1,181	0,847	-0,166
	105	0,061	218,000	1816,667	277,778	1,181	0,847	-0,166
	120	0,050	181,333	1511,111	-27,778	0,982	1,018	0,018
	135	0,056	201,333	1677,778	138,889	1,090	0,917	-0,086
	150	0,048	174,667	1455,556	20,000	0,946	1,057	0,056
	165	0,045	164,667	1372,222	20,000	0,892	1,121	0,115
	180	0,048	174,667	1455,556	20,000	0,946	1,057	0,056
	210	0,050	181,333	1511,111	-27,778	0,982	1,018	0,018
	240	0,038	141,333	1177,778	-361,111	0,765	1,307	0,267

Tabla 9.11.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para el mix, a pH 7.

		Arsénico total						
		Tiempo	Abs	Ct diluida	Ct real	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0	0,205	671,333	5594,444			
		15	0,136	441,333	3677,778			
		30	0,121	391,333	3261,111			
		45	0,121	391,333	3261,111			
Luz		60	0,119	384,667	3205,556	1,000	1,000	0,000
		65	0,085	271,333	2261,111	0,705	1,418	0,349
		70	0,085	271,333	2261,111	0,705	1,418	0,349
		75	0,077	244,667	2038,889	0,636	1,572	0,452
		80	0,08	254,667	2122,222	0,662	1,510	0,412
		85	0,073	231,333	1927,778	0,601	1,663	0,509
		90	0,066	208,000	1733,333	0,541	1,849	0,615
		105	0,064	201,333	1677,778	0,523	1,911	0,647
		120	0,054	168,000	1400,000	0,437	2,290	0,828
		135	0,06	188,000	1566,667	0,489	2,046	0,716
		150	0,057	178,000	1483,333	0,463	2,161	0,771
		165	0,051	158,000	1316,667	0,411	2,435	0,890
		180	0,049	151,333	1261,111	0,393	2,542	0,933
		210	0,04	121,333	1011,111	0,315	3,170	1,154
		240	0,044	134,667	1122,222	0,350	2,856	1,050

Tabla 9.12.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para el mix, a pH 7.

		As (III)						
		Tiempo	Abs	Ct diluida	Ct real	Ct/Co	Co/Ct	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			3750,000			
		15			2000,000			
		30			1527,778			
		45			1527,778			
Luz		60			1527,778	1,000	1,000	0,000
		65			83,333	0,055	18,333	2,909
		70			20,000	0,013	76,389	
		75			20,000	0,013	76,389	
		80			20,000	0,013	76,389	
		85			20,000	0,013	76,389	4,336
		90			20,000	0,013	76,389	
		105			20,000	0,013	76,389	
		120			20,000	0,013	76,389	
		135			20,000	0,013	76,389	
		150			20,000	0,013	76,389	4,336
		165			20,000	0,013	76,389	
		180			20,000	0,013	76,389	
		210			20,000	0,013	76,389	
		240			20,000	0,013	76,389	

9.2. Anexo 2

En las siguientes Tablas, se muestra la absorbancia que entrega el espectrofotómetro y la concentración de arsénico, a lo largo del tiempo, tanto para el periodo de oscuridad, como el de luz, para las diversas combinaciones de tipo y número de lámparas.

Tabla 9.13.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-A.

		As (V)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co' (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,079	278,000	2316,667	0,000		
	15	0,07	248,000	2066,667	0,000		
	30	0,072	254,667	2122,222	0,000		
	45	0,070	248,000	2066,667	0,000		
	60	0,068	241,333	2011,111	0,000		
Luz	60	0,068	241,333	2011,111	0,000	1,000	0,000
	65	0,070	248,000	2066,667	55,556	1,028	-0,027
	70	0,077	271,333	2261,111	250,000	1,124	-0,117
	75	0,079	278,000	2316,667	305,556	1,152	-0,141
	80	0,093	324,667	2705,556	694,444	1,345	-0,297
	85	0,091	318,000	2650,000	638,889	1,318	-0,276
	90	0,092	321,333	2677,778	666,667	1,331	-0,286
	105	0,116	401,333	3344,444	1333,333	1,663	-0,509
	120	0,137	471,333	3927,778	1916,667	1,953	-0,669
	135	0,138	474,667	3955,556	1944,444	1,967	-0,676
	150	0,132	454,667	3788,889	1777,778	1,884	-0,633
	165	0,115	398,000	3316,667	1305,556	1,649	-0,500
	180	0,118	408,000	3400,000	1305,556	1,691	-0,525
	210	0,105	364,667	3038,889	1027,778	1,511	-0,413
	240	0,114	394,667	3288,889	1277,778	1,635	-0,492
300	0,108	374,667	3122,222	1111,111	1,552	-0,440	

Tabla 9.14.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-A.

		Arsénico total						
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co' (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad	0	0,211	691,333	5761,111				
	15	0,189	618,000	5150,000				
	30	0,181	591,333	4927,778				
	45	0,179	584,667	4872,222				
	60	0,185	604,667	5038,889				
Luz	60	0,185	604,667	5038,889	3027,778	1,000	0,000	
	65	0,184	601,333	5011,111	3000,000	0,991	0,009	
	70	0,171	558,000	4650,000	2638,889	0,872	0,137	
	75	0,178	581,333	4844,444	2833,333	0,936	0,066	
	80	0,164	534,667	4455,556	2444,444	0,807	0,214	
	85	0,17	554,667	4622,222	2611,111	0,862	0,148	
	90	0,157	511,333	4261,111	2250,000	0,743	0,297	
	105	0,156	508,000	4233,333	2222,222	0,734	0,309	
	120	0,147	478,000	3983,333	1972,222	0,651	0,429	
	135	0,131	424,667	3538,889	1527,778	0,505	0,684	
	150	0,135	438,000	3650,000	1638,889	0,541	0,614	
	165	0,116	374,667	3122,222	1111,111	0,367	1,002	
	180	0,119	384,667	3205,556	1194,444	0,394	0,930	
	210	0,107	344,667	2872,222	861,111	0,284	1,257	
	240	0,107	344,667	2872,222	861,111	0,284	1,257	
300	0,107	344,667	2872,222	861,111	0,284	1,257		

Tabla 9.15.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-A.

		As (III)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			3444,444		
		15			3083,333		
		30			2805,556		
		45			2805,556		
		60			3027,778		
Luz		60			3027,778	1,000	0
		65			2944,444	0,972	0,027908788
		70			2388,889	0,789	0,237000586
		75			2527,778	0,835	0,180488376
		80			1750,000	0,578	0,548213156
		85			1972,222	0,651	0,428668005
		90			1583,333	0,523	0,648296614
		105			888,889	0,294	1,225611979
		120			55,556	0,018	3,998200702
		135			20,000	0,007	
		150			20,000	0,007	
		165			20,000	0,007	
		180			20,000	0,007	
		210			20,000	0,007	
		240			20,000	0,007	
	300			20,000	0,007		

Tabla 9.16.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-C.

		As (V)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,045	164,667	1372,222	0,000		
	15	0,051	184,667	1538,889	0,000		
	30	0,042	154,667	1288,889	0,000		
	45	0,036	134,667	1122,222	0,000		
	60	0,057	204,667	1705,556	0,000		
Luz	60	0,057	204,667	1705,556	0,000	-	-
	65	0,063	224,667	1872,222	166,667	1,098	-0,093
	70	0,055	198,000	1650,000	-55,556	0,967	0,033
	75	0,064	228,000	1900,000	194,444	1,114	-0,108
	80	0,066	234,667	1955,556	250,000	1,147	-0,137
	85	0,079	278,000	2316,667	611,111	1,358	-0,306
	90	0,081	284,667	2372,222	666,667	1,391	-0,330
	105	0,109	378,000	3150,000	1444,444	1,847	-0,614
	120	0,120	414,667	3455,556	1750,000	2,026	-0,706
	135	0,107	371,333	3094,444	1388,889	1,814	-0,596
	150	0,117	404,667	3372,222	1666,667	1,977	-0,682
	165	0,114	394,667	3288,889	1583,333	1,928	-0,657
	180	0,103	358,000	2983,333	1277,778	1,749	-0,559

Tabla 9.17.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-C.

		Arsénico total					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,213	698,000	5816,667			
	15	0,188	614,667	5122,222			
	30	0,184	601,333	5011,111			
	45	0,173	564,667	4705,556			
	60	0,178	581,333	4844,444			
Luz	60	0,178	581,333	4844,444	3138,889	1,000	0,000
	65	0,167	544,667	4538,889	2833,333	0,903	0,102
	70	0,17	554,667	4622,222	2916,667	0,929	0,073
	75	0,164	534,667	4455,556	2750,000	0,876	0,132
	80	0,15	488,000	4066,667	2361,111	0,752	0,285
	85	0,143	464,667	3872,222	2166,667	0,690	0,371
	90	0,135	438,000	3650,000	1944,444	0,619	0,479
	105	0,131	424,667	3538,889	1833,333	0,584	0,538
	120	0,115	371,333	3094,444	1388,889	0,442	0,815
	135	0,105	338,000	2816,667	1111,111	0,354	1,039
	150	0,107	344,667	2872,222	1166,667	0,372	0,990
	165	0,108	348,000	2900,000	1194,444	0,381	0,966
	180	0,096	308,000	2566,667	861,111	0,274	1,293

Tabla 9.18.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 86 [%] de lámparas visibles y 14 [%] de UV-C.

		As (III)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			4444,444		
		15			3583,333		
		30			3722,222		
		45			3583,333		
		60			3138,889		
Luz		60			3138,889	1,000	0,000
		65			2666,667	0,850	0,163
		70			2972,222	0,947	0,055
		75			2555,556	0,814	0,206
		80			2111,111	0,673	0,397
		85			1555,556	0,496	0,702
		90			1277,778	0,407	0,899
		105			388,889	0,124	
		120			20,000		
		135			20,000		
		150			20,000		
		165			20,000		
		180			20,000		

Tabla 9.19.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas visibles.

		As (V)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,073	258,000	2150,000	0,000		
	15	0,075	264,667	2205,556	0,000		
	30	0,077	271,333	2261,111	0,000		
	45	0,066	234,667	1955,556	0,000		
	60	0,073	258,000	2150,000	0,000		
Luz	60	0,073	258,000	2150,000	0,000	1,000	0,000
	65	0,071	251,333	2094,444	-55,556	0,974	0,026
	70	0,075	264,667	2205,556	55,556	1,026	-0,026
	75	0,079	278,000	2316,667	166,667	1,078	-0,075
	80	0,080	281,333	2344,444	194,444	1,090	-0,087
	85	0,072	254,667	2122,222	-27,778	0,987	0,013
	90	0,080	281,333	2344,444	194,444	1,090	-0,087
	105	0,080	281,333	2344,444	194,444	1,090	-0,087
	120	0,092	321,333	2677,778	527,778	1,245	-0,220
	135	0,128	441,333	3677,778	1527,778	1,711	-0,537
	150	0,125	431,333	3594,444	1444,444	1,672	-0,514
	165	0,123	424,667	3538,889	1388,889	1,646	-0,498
	180	0,134	461,333	3844,444	1388,889	1,788	-0,581
	210	0,127	438,000	3650,000	1500,000	1,698	-0,529
	240	0,140	481,333	4011,111	1861,111	1,866	-0,624
300	0,133	458,000	3816,667	1666,667	1,775	-0,574	

Tabla 9.20.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas visibles.

		Arsénico total						
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0	0,213	698,000	5816,667			
		15	0,185	604,667	5038,889			
		30	0,181	591,333	4927,778			
		45	0,175	571,333	4761,111			
		60	0,178	581,333	4844,444			
Luz		60	0,178	581,333	4844,444	2694,444	1,000	0,000
		65	0,171	558,000	4650,000	2500,000	0,960	0,041
		70	0,172	561,333	4677,778	2527,778	0,966	0,035
		75	0,162	528,000	4400,000	2250,000	0,908	0,096
		80	0,164	534,667	4455,556	2305,556	0,920	0,084
		85	0,159	518,000	4316,667	2166,667	0,891	0,115
		90	0,165	538,000	4483,333	2333,333	0,925	0,077
		105	0,141	458,000	3816,667	1666,667	0,788	0,238
		120	0,127	411,333	3427,778	1277,778	0,708	0,346
		135	0,143	464,667	3872,222	1722,222	0,799	0,224
		150	0,136	441,333	3677,778	1527,778	0,759	0,276
		165	0,123	398,000	3316,667	1166,667	0,685	0,379
		180	0,134	434,667	3622,222	1472,222	0,748	0,291
		210	0,132	428,000	3566,667	1416,667	0,736	0,306
		240	0,134	434,667	3622,222	1472,222	0,748	0,291
	300	0,14	454,667	3788,889	1638,889	0,782	0,246	

Tabla 9.21.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas visibles.

		As (III)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			3666,667		
		15			2833,333		
		30			2666,667		
		45			2805,556		
		60			2694,444		
Luz		60			2694,444	1,000	0,000
		65			2555,556	0,948	0,053
		70			2472,222	0,918	0,086
		75			2083,333	0,773	0,257
		80			2111,111	0,784	0,244
		85			2194,444	0,814	0,205
		90			2138,889	0,794	0,231
		105			1472,222	0,546	0,604
		120			750,000	0,278	1,279
		135			194,444	0,072	2,629
		150			83,333	0,031	3,476
		165			20,000	0,007	
		180			20,000	0,007	
		210			20,000	0,007	
		240			20,000	0,007	
	300			20,000	0,007		

Tabla 9.22.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-C.

		As (V)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,075	264,667	2205,556	0,000		
	15	0,067	238,000	1983,333	0,000		
	30	0,068	241,333	2011,111	0,000		
	45	0,059	211,333	1761,111	0,000		
	60	0,064	228,000	1900,000	0,000		
Luz	60	0,064	228,000	1900,000	0,000	1,000	0,000
	65	0,084	294,667	2455,556	555,556	1,292	-0,256
	70	0,092	321,333	2677,778	777,778	1,409	-0,343
	75	0,112	388,000	3233,333	1333,333	1,702	-0,532
	80	0,150	514,667	4288,889	2388,889	2,257	-0,814
	85	0,131	451,333	3761,111	1861,111	1,980	-0,683
	90	0,147	504,667	4205,556	2305,556	2,213	-0,795
	105	0,117	404,667	3372,222	1472,222	1,775	-0,574
	120	0,137	471,333	3927,778	2027,778	2,067	-0,726
	135	0,131	451,333	3761,111	1861,111	1,980	-0,683
	150	0,114	394,667	3288,889	1388,889	1,731	-0,549
	165	0,105	364,667	3038,889	1388,889	1,599	-0,470
	180	0,109	378,000	3150,000	1388,889	1,658	-0,506
	210	0,112	388,000	3233,333	1333,333	1,702	-0,532
	240	0,111	384,667	3205,556	1305,556	1,687	-0,523
300	0,108	374,667	3122,222	1222,222	1,643	-0,497	

Tabla 9.23.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-C.

		Arsénico total						
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0	0,224	734,667	6122,222			
		15	0,198	648,000	5400,000			
		30	0,185	604,667	5038,889			
		45	0,18	588,000	4900,000			
		60	0,182	594,667	4955,556			
Luz		60	0,182	594,667	4955,556	3055,556	1,000	0,000
		65	0,165	538,000	4483,333	2583,333	0,905	0,100
		70	0,161	524,667	4372,222	2472,222	0,882	0,125
		75	0,142	461,333	3844,444	1944,444	0,776	0,254
		80	0,133	431,333	3594,444	1694,444	0,725	0,321
		85	0,123	398,000	3316,667	1416,667	0,669	0,402
		90	0,116	374,667	3122,222	1222,222	0,630	0,462
		105	0,108	348,000	2900,000	1000,000	0,585	0,536
		120	0,127	411,333	3427,778	1527,778	0,692	0,369
		135	0,121	391,333	3261,111	1361,111	0,658	0,418
		150	0,115	371,333	3094,444	1194,444	0,624	0,471
		165	0,104	334,667	2788,889	888,889	0,563	0,575
		180	0,099	318,000	2650,000	750,000	0,535	0,626
		210	0,107	344,667	2872,222	972,222	0,580	0,545
		240	0,102	328,000	2733,333	833,333	0,552	0,595
	300	0,111	358,000	2983,333	1083,333	0,602	0,507	

Tabla 9.24.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-C.

		As (III)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			3916,667		
		15			3416,667		
		30			3027,778		
		45			3138,889		
		60			3055,556		
Luz		60			3055,556	1,000	0,000
		65			2027,778	0,664	0,410
		70			1694,444	0,555	0,590
		75			611,111	0,200	1,609
		80			20,000	0,007	5,029
		85			20,000	0,007	5,029
		90			20,000	0,007	5,029
		105			20,000	0,007	5,029
		120			20,000	0,007	5,029
		135			20,000	0,007	5,029
		150			20,000	0,007	5,029
		165			20,000	0,007	
		180			20,000	0,007	
		210			20,000	0,007	
		240			20,000	0,007	
	300			20,000	0,007		

Tabla 9.25.- Concentración de As(V) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-A.

		As (V)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co (ppb)	Ct/Co
Oscuridad	0	0,078	274,667	2288,889	0,000		
	15	0,058	208,000	1733,333	0,000		
	30	0,063	224,667	1872,222	0,000		
	45	0,063	224,667	1872,222	0,000		
	60	0,066	234,667	1955,556	0,000		
Luz	60	0,066	234,667	1955,556	0,000	1,000	0,000
	65	0,066	234,667	1955,556	0,000	1,000	0,000
	70	0,071	251,333	2094,444	138,889	1,071	-0,069
	75	0,079	278,000	2316,667	361,111	1,185	-0,169
	80	0,094	328,000	2733,333	777,778	1,398	-0,335
	85	0,097	338,000	2816,667	861,111	1,440	-0,365
	90	0,111	384,667	3205,556	1250,000	1,639	-0,494
	105	0,129	444,667	3705,556	1750,000	1,895	-0,639
	120	0,135	464,667	3872,222	1916,667	1,980	-0,683
	135	0,152	521,333	4344,444	2388,889	2,222	-0,798
	150	0,130	448,000	3733,333	1777,778	1,909	-0,647
	165	0,131	451,333	3761,111	1805,556	1,923	-0,654
	180	0,134	461,333	3844,444	1805,556	1,966	-0,676
	210	0,138	474,667	3955,556	2000,000	2,023	-0,704
	240	0,138	474,667	3955,556	2000,000	2,023	-0,704
300	0,131	451,333	3761,111	1805,556	1,923	-0,654	

Tabla 9.26.- Concentración de arsénico total en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-A.

		Arsénico total						
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct-Co' (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0	0,214	701,333	5844,444			
		15	0,173	564,667	4705,556			
		30	0,183	598,000	4983,333			
		45	0,141	458,000	3816,667			
		60	0,19	621,333	5177,778			
Luz		60	0,19	621,333	5177,778	3222,222	1,000	0,000
		65	0,176	574,667	4788,889	2833,333	0,925	0,078
		70	0,165	538,000	4483,333	2527,778	0,866	0,144
		75	0,158	514,667	4288,889	2333,333	0,828	0,188
		80	0,148	481,333	4011,111	2055,556	0,775	0,255
		85	0,143	464,667	3872,222	1916,667	0,748	0,291
		90	0,145	471,333	3927,778	1972,222	0,759	0,276
		105	0,128	414,667	3455,556	1500,000	0,667	0,404
		120	0,129	418,000	3483,333	1527,778	0,673	0,396
		135	0,141	458,000	3816,667	1861,111	0,737	0,305
		150	0,12	388,000	3233,333	1277,778	0,624	0,471
		165	0,123	398,000	3316,667	1361,111	0,641	0,445
		180	0,121	391,333	3261,111	1305,556	0,630	0,462
		210	0,119	384,667	3205,556	1250,000	0,619	0,479
		240	0,126	408,000	3400,000	1444,444	0,657	0,421
	300	0,125	404,667	3372,222	1416,667	0,651	0,429	

Tabla 9.27.- Concentración de As(III) en función del tiempo, para 100 [%] de lámparas UV-A.

		As (III)					
		Tiempo	Abs	Ct diluida (ppb)	Ct real (ppb)	Ct/Co	Ln(Co/Ct)
Oscuridad		0			3555,556		
		15			2972,222		
		30			3111,111		
		45			1944,444		
		60			3222,222		
Luz		60			3222,222	1,000	0,000
		65			2833,333	0,879	0,129
		70			2388,889	0,741	0,299
		75			1972,222	0,612	0,491
		80			1277,778	0,397	0,925
		85			1055,556	0,328	1,116
		90			722,222	0,224	1,495
		105			20,000	0,006	5,082
		120			20,000	0,006	5,082
		135			20,000	0,006	5,082
		150			20,000	0,006	5,082
		165			20,000	0,006	
		180			20,000	0,006	
		210			20,000	0,006	
		240			20,000	0,006	
	300			20,000	0,006		