

Evaluación de procesos para la retirada de arsénico en aguas naturales

Alberto Sarabia Ruiz

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2018 - 2019

Facultad de Ciencias



MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2018-19

Trabajo Fin de Máster

**Evaluación de procesos para la retirada de arsénico en aguas
naturales**

Autor: Alberto Sarabia Ruiz

Directores: José Antonio Casas de Pedro

Alicia Loreto García Costa

Índice

1. Resumen.....	1
2. Introducción	3
2.1. Arsénico. Naturaleza y aparición en aguas naturales	3
2.2. Métodos para el tratamiento de arsénico en aguas	4
2.3. Métodos para la oxidación de arsénico.....	5
3. Objetivos.....	9
4. Metodología.....	10
4.1. Reactivos	10
4.2. Equipamiento y procedimiento experimental.....	10
4.2.1. Aplicación del método CWPO fotoasistido con radiación UV	10
4.2.2. Aplicación del proceso UV-CWPO a matrices reales	12
4.3. Métodos de análisis e instrumentación.....	12
4.3.1. Determinación de arsénico.....	12
4.3.2. Determinación de H ₂ O ₂	13
4.3.3. Caracterización de muestras de agua real de consumo.....	13
5. Discusión de resultados.....	15
5.1. Evaluación de las condiciones de reacción.....	15
5.1.1. Estudio preliminar.....	15
5.1.2. Estudio de la dosis de H ₂ O ₂	19
5.1.3. Estudio de la dosis de ilmenita.....	21
5.1.4. Estudio de la aplicación del método CWPO fotoasistido con UV a aguas reales ..	23
5.2. Evaluación del modelo cinético del sistema de reacción	25
6. Conclusiones.....	32
7. Bibliografía	33
Anexo I.....	
Anexo II.....	

1. Resumen

Durante las últimas décadas se ha acrecentado el interés socio-científico con respecto a la mejora de la calidad de la vida y la salud humana, llevándose a cabo numerosas investigaciones al respecto. Con la mejora en las técnicas analíticas, se han desarrollado métodos muy sensibles para la cuantificación de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos que se encuentran en el agua para consumo humano y sus fuentes de obtención (acuíferos, cauces fluviales, etc.). De estos últimos, ha ganado especial atención en los últimos años la presencia de arsénico (As) en las aguas de consumo, al verse reducido el límite recomendado de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$. El As aparece de forma natural como arsenito (As^{+3}) o arseniato (As^{+5}). La forma más comúnmente empleada para retirar el As implica la utilización de lechos de adsorción basados en oxohidróxidos férricos. No obstante, la retención de As^{+3} se ve desfavorecida frente a la del As^{+5} . Además, el As^{+3} es más tóxico. Por tanto, la integración de procesos, combinando oxidación y adsorción, supone una alternativa prometedora de cara a la intensificación del proceso.

De esta forma, en el presente Trabajo Fin de Máster (TFM) se combinan Procesos de Oxidación Avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) para la oxidación de As^{+3} a As^{+5} y su adsorción simultánea. Ambos procesos se sirven de un mismo material, ilmenita, que actúa como catalizador en la oxidación y adsorbente. Debido a las características fotocatalíticas de este mineral natural, cuya composición es $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$, se han ensayado diferentes procesos empleando diferentes oxidantes (aire y H_2O_2) en presencia y ausencia de luz UV-A, usando como fuente de radiación LEDs de λ : 395 nm. Los experimentos se llevaron a cabo partiendo de una disolución de 10 mg/L As^{+3} en agua ultrapura, a pH neutro y temperatura ambiente. El mejor de los procesos es aquel que combinaba radiación UV con H_2O_2 como promotor de radicales HOx^\bullet , es decir, la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno fotoasistida (UV-CWPO por sus siglas en inglés).

Una vez seleccionado el mejor de los procesos, se estudió la influencia de la dosis de ilmenita (500 -1500 mg/L) y de H_2O_2 (30 - 75 mg/L) para determinar las condiciones óptimas de operación. Se observó que un aumento de la dosis de ilmenita hasta 1000 mg/L y de H_2O_2 (60 mg/L) implicaba un aumento del 70% en la velocidad de oxidación, permitiendo una total oxidación del As en 90 min, y una completa retirada por adsorción. Estas condiciones fueron aplicadas posteriormente a una matriz real, agua de acuífero proveniente de la localidad de Lastras de Cuéllar (Segovia). A esta matriz se adicionaron 10 mg/L de As^{+3} , para poder

comparar los resultados con los experimentos desarrollados con agua ultrapura. En este caso se consigue la oxidación y retirada completa del As^{+3} inicial, aunque la cinética de reacción se vio ligeramente ralentizada debido a la presencia de otras sales en el medio que provocan una ligera interferencia con el As. La ilmenita mostró un excelente comportamiento como catalizador y adsorbente, alcanzando la retención total del As^{+3} , inicial en 90 min.

Una vez obtenidos los datos experimentales, se desarrolló un modelo cinético que integra ambos procesos, la oxidación, dependiente de la velocidad de descomposición de H_2O_2 y la adsorción sobre ilmenita. El modelo responde a un pseudo-primer orden para el consumo de peróxido de hidrógeno, en la oxidación de arsénico tiene en cuenta tanto la presencia de peróxido como del propio arsénico. El modelo desarrollado es capaz de reproducir con alta fiabilidad los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio, permitiendo predecir el comportamiento del sistema.

2. Introducción

2.1. Arsénico. Naturaleza y aparición en aguas naturales

El arsénico (As) es un metal pesado que aparece de forma natural en la Tierra, ocupando la vigésima posición según su abundancia. De igual manera, el As está presente en los organismos vivos, entre ellos el ser humano, en cantidades de entre 3 y 4 mg[1]. A pesar de ello, este elemento presenta carácter bioacumulable, tóxico y carcinogénico, con lo que en los últimos años han aumentado los estudios relativos a sus efectos sobre la salud humana y de otros seres vivos, los relativos a su presencia en acuíferos naturales y, especialmente, tecnologías para su sustracción de aguas de consumo [2].

El As aparece habitualmente en el medio natural acompañando a otras especies y elementos similares o afines como el azufre, hierro u oxígeno, formando parte de la composición del suelo y algunos minerales. Algunos de estos minerales, por ejemplo, la goethita, forman hidróxidos altamente afines por el As[3]. A pesar de esta aparente facilidad del As para combinarse con otras especies, su adsorción depende de variables tales como el pH o la temperatura del medio. De esta forma, al variar cualquiera de estos parámetros, se puede producir una lixiviación de As, con la consecuente contaminación de escorrentías y aguas subterráneas. Esta no es la única fuente de liberación de As, determinadas actividades antropogénicas, como el uso industrial de combustibles fósiles o de fertilizantes y productos fitosanitarios en agricultura, suponen otro foco de contaminación. Así, el As aparece en las fuentes de agua de consumo, como consecuencia de su solubilidad en agua y su presencia en efluentes industriales o de aguas de regadío [4].

La acumulación de As por su ingesta continuada deriva en numerosas clases de cáncer (pulmón, hígado y riñón, entre otros), así como otras enfermedades de alta gravedad como la arsenicosis[2]. A causa del carácter tóxico, carcinogénico y bioacumulativo del As, la Organización Mundial de la Salud (OMS) rebajó el límite de As en aguas de consumo a 10 µg/L, anteriormente el límite era de 50 µg/L. España ratificó esta decisión mediante la inclusión de este en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Es preciso remarcar que, en España, el As aparece en algunas cuencas fluviales y ríos, como es el caso del Tinto y el Odiel, en los que la concentración medida de As varía desde los 0,5 µg/L

hasta 7900 $\mu\text{g/L}$ [5]. También la cuenca del río Duero se ve afectada por este fenómeno, ya que la concentración medida de As alcanza los 640 $\mu\text{g/L}$ [6].

En el ambiente natural, y de idéntica forma a lo que sucede con el resto de las especies químicas, el As varía su estado de oxidación en función de las condiciones en las que se encuentra. Esto se representa en la Figura 1., en la que se muestran las diferentes especies de As en función del pH del medio.

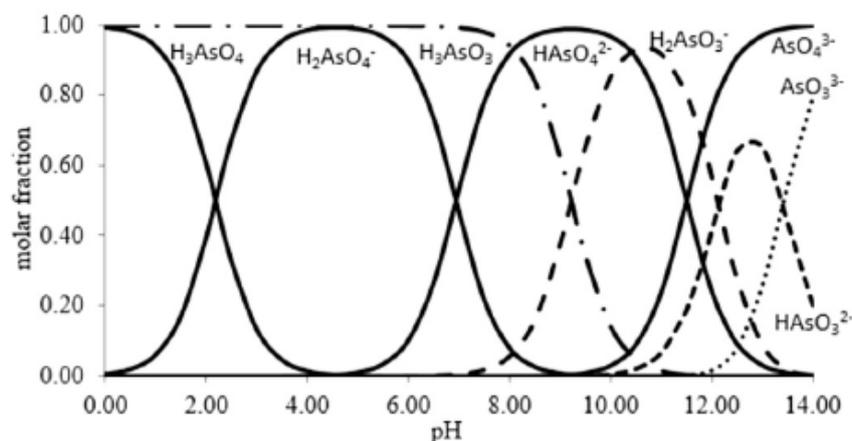


Figura 1. – Especies de As en función del pH del medio

De la Figura anterior, se deduce que, en valores naturales de pH el As se encuentra en medio acuoso como ácido arsenioso o arsenito (H_3AsO_3) y arseniato (HAsO_4^{2-}), principalmente. Es decir, puede estar presente en el medio natural en los estados de oxidación As^{+3} y As^{+5} . Por ello estas especies son en las que centran la mayor cantidad de investigaciones realizadas en cuanto a su tratamiento.

2.2. Métodos para el tratamiento de arsénico en aguas

El As se presenta en diferentes estados de oxidación en el medio natural, por lo que es preciso estudiar el tratamiento de cada una de las especies. Hasta la fecha han aplicado, sobre todo, tratamientos físico/químicos como coagulación-floculación [7, 8], floculación electroquímica [9], filtración con membranas [10] e intercambio iónico [11, 12]. También se han desarrollado biológicos, tales como fitofiltración [13], biofiltración [14] y biorremediación [15]. Sin embargo, el proceso más extendido a nivel comercial y de investigación, debido a la sencillez de la instalación necesaria, es la adsorción [1]. La Figura 2. muestra la distribución de artículos científicos publicados en los últimos 15 años en tratamiento de As.

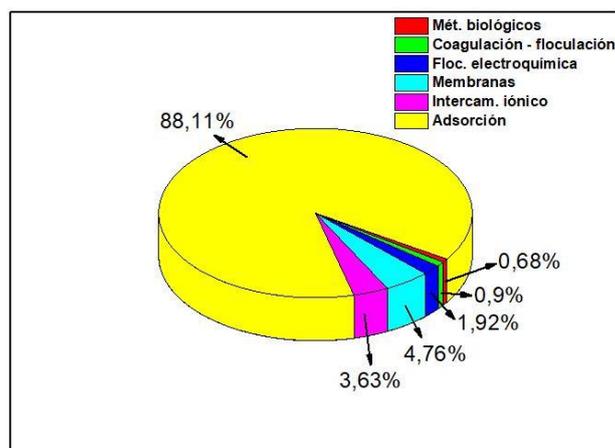


Figura 2. – Distribución de artículos publicados sobre tratamiento de As en aguas
(Años: 2003-2018, Fuente: Web of Science)

La adsorción es una técnica basada en la retención de una especie presente en una fase líquida[1] o gaseosa[16] (adsorbato) sobre la superficie de un material en fase sólida (adsorbente), generalmente poroso, gracias a la interacción adsorbato-adsorbente.

Los materiales más comúnmente utilizados para procesos de adsorción son los carbones activos (AC) dopados con diferentes especies de hierro [17]. Otra clase de materiales cuyo estudio se está intensificando son las zeolitas[18, 19], ya que la variedad en sus configuraciones tridimensionales permite que se definan contaminantes diana y el tratamiento sea altamente selectivo.

La utilización de minerales de base Fe para la adsorción de As ha sido ampliamente utilizada. Se ha estudiado la aplicación de hematita, goethita [20, 21] y magnetita [22, 23]. La ventaja principal que presentan estos materiales es su disponibilidad, ya que son minerales comunes, la posibilidad de aplicarlos sin necesidad de un tratamiento de síntesis complejo y la elevada afinidad que presentan por el As.

Sin embargo, todos los métodos que se han estudiado hasta la actualidad presentan como punto común la baja afinidad del As^{+3} por cualquiera de ellos. Además, el As^{+3} es más tóxico que el As^{+5} . Por lo tanto, es necesario incluir una etapa de pre-oxidación para mejorar el proceso.

2.3. Métodos para la oxidación de arsénico

En el presente apartado se describen algunos de los procedimientos de oxidación utilizados para la oxidación de As^{+3} . Estos métodos pueden dividirse en grupos según el tipo de sistema redox que se emplea. De esta manera, se puede clasificar, por una parte, los métodos biológicos, que

se sirven del metabolismo de organismos vivos, los métodos que emplean oxidantes clásicos, que se sirven de la capacidad redox (potencial) de algunas especies y, por otra parte, los procesos avanzados de oxidación (AOP, por sus siglas en inglés), que se sustentan en la generación de radicales de alto poder oxidante.

- Oxidantes químicos clásicos

Los métodos comprendidos dentro de este grupo utilizan especies tales como el dióxido de cloro (ClO_2), permanganato potásico (KMnO_4) o el hipoclorito sódico (NaClO) cuyos potenciales estándar de reducción son 1,152 V, 1,510 V y 1,645 V respectivamente. Estas especies son capaces de oxidar As^{+3} a As^{+5} [24]. En la utilización de este tipo de oxidantes hay que tener en cuenta que su potencial redox es fuertemente dependiente de las características del medio, como el pH, lo que, en muchas ocasiones, limita su utilización. La existencia de otras especies como los iones de azufre y manganeso pueden causar interferencias en las reacciones redox [24, 25]. Finalmente, pese al elevado potencial que presentan, su empleo para el tratamiento de aguas potables no está recomendado, dado que una incorrecta administración puede dar lugar a toxicidad, e incluso su correcta administración pueden afectar las propiedades organolépticas del agua tratada [26, 27].

- Métodos biológicos de oxidación

Los métodos biológicos son aquellos que se sirven del metabolismo de organismos vivos, tales como algas, por ejemplo, el alga *Chlorella vulgaris* [28], que admiten en su interior una gran cantidad de sales. Multitud de especies han sido estudiadas [29], pero el común denominador a todas ellas es que la cinética de reacción de retirada de As es muy lenta. Por otro lado, la acumulación del arsénico puede hacer que su ciclo biológico se acorte, y por lo tanto sea necesario una continua resiembra del biofiltro.

- Procesos de Oxidación Avanzada (AOP)

Los procesos de oxidación avanzada están basados en la producción de especies de alto poder oxidante, como los radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) y perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$). Los AOP más empleados son aquellos que utilizan peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como precursor radicalario, debido a su carácter *verde* en tanto que su descomposición genera H_2O y O_2 . Teniendo en cuenta los potenciales redox de los oxidantes químicos clásicos mencionados en el apartado precedente, los radicales $\text{HO}\cdot$ son preferibles debido a su mayor potencial ($E^0 = 2,8 \text{ V}$).

Dentro de estos procesos, cabe destacar la Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (CWPO, por sus siglas en inglés), que consiste en la descomposición radicalaria de H_2O_2 empleando catalizadores sólidos, como se muestra en la Figura 3. Tradicionalmente se han empleado catalizadores de Fe soportados en arcillas [30], alúmina [31] o carbones activos [32]. Recientemente, se ha estudiado el uso de minerales de Fe [33, 34] aplicados en este método.

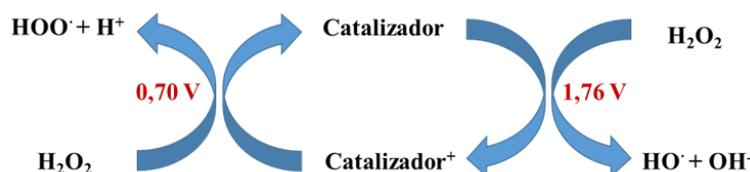


Figura 3. – Ciclo redox de descomposición radicalaria de H_2O_2 en CWPO.

En la actualidad, la investigación en AOP se está centrando en la intensificación de procesos, para lo cual se han empleado altas temperaturas [35], procesos de electro-oxidación [36] o la aplicación de diferentes tipos de radiación: ultrasonidos [37], microondas [38] o UV-vis [39-41].

Otros AOP que han centrado muchos estudios son los procesos foto-catalíticos, que se basan en la interacción entre un material semiconductor y radiación UV-vis [42]. En el catalizador, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados hacia la banda de conducción, si la radiación incidente supera el *band gap*, correspondiente a la energía entre la banda de valencia y la de conducción. Este electrón excitado puede migrar hacia la superficie del catalizador y entrar en juego de los ciclos redox, en cuyo caso se genera un hueco (h^+), o bien volver a la banda de valencia, hablando en este caso de recombinación de pares electrón-hueco. Su aparición provoca una interacción del material excitado con el medio cuyo resultado es la producción de radicales $\text{HO}_x\cdot$, con un fuerte poder oxidante. a partir de las moléculas de H_2O del medio o el O_2 disuelto en él [43] (Figura 4.).

El material más comúnmente utilizado en fotocatalisis es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su fotoactividad y bajo coste. Sin embargo, la principal limitación que presenta el TiO_2 es su alto *band gap* (3,2 V), que requiere una radiación de alta energía ($\lambda \approx 200 \text{ nm}$) para excitar los electrones de la banda de valencia [44]. A fin de reducir el valor del *band gap* y facilitar el proceso de fotocatalisis se han desarrollado numerosas técnicas de tratamiento de TiO_2 . Entre las diferentes alternativas se encuentra el dopado con especies como sílice [45], circonio [46] o carbono [47]. Esta técnica permite cambiar la configuración electrónica del conjunto, disminuyendo el *band gap*. Por otro lado, la baja superficie externa que presentan estos

materiales limitan su utilización, por lo que se ha estudiado su modificación para aumentar el tamaño de sus poros y permitir el acceso de la radiación UV-vis en más puntos de la superficie del fotocatalizador [48, 49].

En base a los AOP estudiados anteriormente, se han desarrollado nuevos métodos como el CWPO fotoasistido (UV-CWPO), basado en la utilización de un catalizador heterogéneo con comportamiento fotoactivo. Su mecanismo de reacción se muestra en la Figura 4.

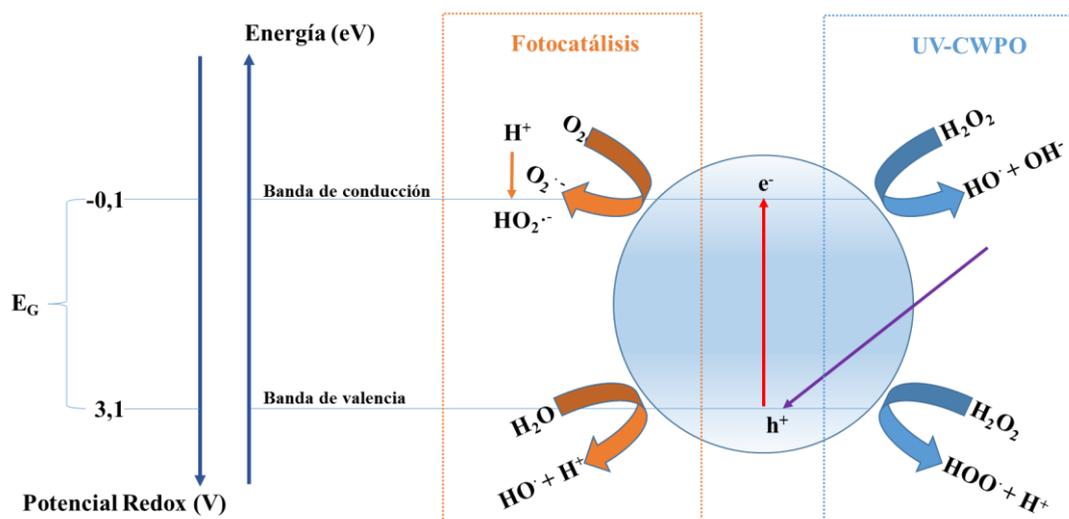


Figura 4. – Mecanismo de reacción de la fotocatalisis (naranja) y UV-CWPO (azul)

Las ventajas que presenta el método UV-CWPO frente a los anteriores es la posibilidad de realizar de forma simultánea la oxidación y retención del As. Se han realizado algunos estudios sobre la combinación de TiO_2 como fase fotoactiva con hierro cero valente como adsorbente de As [40]. Una alternativa para este mismo proceso es la utilización de minerales como la ilmenita, cuya composición es FeO-TiO_2 . Esta estructura de óxido mixto presenta al mismo tiempo comportamiento fotoactivo y cualidades de adsorbente, lo que supone una mejora del proceso. El comportamiento de este mineral en procesos CWPO y UV-CWPO se ha aplicado de forma eficaz para el tratamiento de contaminantes como fenol [33] o fármacos de diversa estructura [50]. Otra ventaja que presenta la ilmenita sobre el TiO_2 es un menor valor de su *band gap* (2,4 V) [51]. El comportamiento de la ilmenita es mejor en el caso del método UV-CWPO, debido a su carácter fotoactivo [34, 52], que es capaz de revertir el periodo de inducción generado en presencia de algunos reactivos, como el fenol [51].

De esta manera, el tratamiento de As en disolución mediante el método UV-CWPO utilizando ilmenita como fotocatalizador se presenta como una alternativa de estudio puesto que puede dar lugar a un proceso viable tanto desde el punto de vista técnico, como económico.

3. Objetivos

La preocupación por la calidad de las aguas para consumo humano, reflejado en el límite legal establecido para especies como el As ($10 \mu\text{g/L}$), junto a la presencia recurrente de As en acuíferos y cauces naturales, llevan a la necesidad del desarrollo científico-tecnológico de un tratamiento para retirar el As del medio acuoso.

Por lo tanto, el presente Trabajo Fin de Máster persigue como objetivo general la evaluación del mineral de bajo coste, ilmenita, con un carácter doble de catalizador y adsorbente para la retirada de As^{+3} . Para ello, se pretenden combinar las ventajas del proceso CWPO fotoasistido con luz UV-A LED para la oxidación del As^{+3} a As^{+5} como paso previo a su adsorción sobre el mineral. Este objetivo general se subdivide en los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de diferentes procesos para la retirada de As empleando ilmenita.
- Evaluación de aire y H_2O_2 como oxidantes en procesos oscuros y fotoasistidos.
- Estudio de la influencia de la dosis de ilmenita y de H_2O_2 sobre el proceso UV-CWPO.
- Estudio de la viabilidad del proceso empleando matrices reales.
- Propuesta de un modelo cinético para el proceso UV-CWPO.

4. Metodología

A continuación, se detallan el procedimiento experimental, así como los reactivos y las técnicas analíticas empleadas en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

4.1. Reactivos

En la Tabla 1. se recogen los reactivos empleados en la elaboración del presente TFM, el proveedor y la pureza.

Tabla 1. – Reactivos utilizados en el TFM

Reactivo	Fórmula química	Proveedor	Pureza
Arseniato sódico	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	>98 %
Arsenito sódico	NaAsO_2	Sigma Aldrich	>90 %
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Sigma Aldrich	30 % (w/w)
Permanganato potásico	KMnO_4	Panreac	99 %
Oxisulfato de titanio	TiOSO_4	Sigma Aldrich	~15 % (w)
Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	Marphill S.L.	>99%

4.2. Equipamiento y procedimiento experimental

4.2.1. Aplicación del método CWPO fotoasistido con radiación UV

Los experimentos CWPO fotoasistido se han realizado con una concentración inicial de 10mg/L de As como arsenito (As^{+3}), a pH 7 y temperatura ambiente (inicial). El reactor se encuentra rodeado de una tira de lámparas LED que emiten radiación UV-A en una longitud de onda (λ) de 395 nm.

En la Tabla 2. se recogen las condiciones para los experimentos llevados a cabo en la primera fase del proyecto, en la que se han estudiado las condiciones óptimas para llevar a cabo el método CWPO fotoasistido.

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

Tabla 2. – Programación de experimentos para el estudio de CWPO fotoasistido

Nº de exp.	[Ilmenita] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Burbujeo de aire	Luz UV
R1	0	0	Sí	No
R2	0	0	Sí	Sí
R3	0	30	No	No
R4	0	30	No	Sí
R5	500	0	No	No
R6	500	0	No	Sí
R7	500	0	Sí	No
R8	500	0	Sí	Sí
R9	500	30	No	No
R10	500	30	No	Sí

En base a los resultados de las reacciones recogidas en la Tabla 2. se ha realizado un estudio de optimización de las condiciones de operación, variando las dosis de ilmenita y H₂O₂, para determinar cuáles son las condiciones que permiten la completa oxidación del As⁺³ y su retirada. Para las reacciones con burbujeo de aire (R1, R2, R7 y R8) se ha utilizado una bomba de aire Turbojet M-106. El medio de reacción se mantuvo saturado en O₂.

Los experimentos contenidos en la Tabla 2. persiguen el objetivo de determinar la viabilidad de la oxidación y retirada de As en disoluciones sintéticas para replicar las mejores condiciones obtenidas en reacciones con aguas reales de consumo con elevado contenido de As. La dosis de ilmenita se ha evaluado teniendo en cuenta la influencia de esta sobre la turbidez del medio, factor que puede limitar la penetración de la radiación, disminuyendo la eficiencia del proceso[50]. La concentración de H₂O₂ se modificó gradualmente con tal de encontrar la concentración que permita una total oxidación del As⁺³, así como su completa descomposición.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de tipo mezcla perfecta agitado magnéticamente a una velocidad de 400 rpm, suficiente para mantener el mineral en suspensión, evitando así limitaciones difusionales y de penetración de la radiación UV o del burbujeo de

aire. La temperatura del medio se controló con un termopar conectado al sistema. En la Figura 3.2.1. se muestra el equipamiento empleado para la reacción.

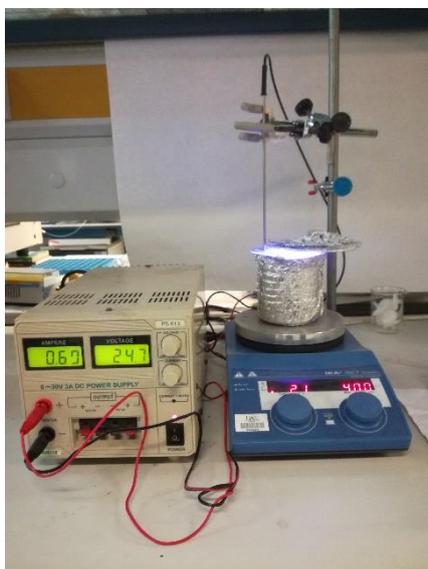


Figura 5. – Equipamiento empleado en la reacción

Tras la caracterización del sistema de reacción con las reacciones planteadas en la Tabla 2. se ha estudiado la optimización de las cantidades de H_2O_2 y de ilmenita que se alimentan al reactor.

4.2.2. Aplicación del proceso UV-CWPO a matrices reales

Después de la obtención de los resultados de las reacciones recogidas en la Tabla 2. y la posterior optimización prevista, se ha aplicado el método UV-CWPO en las mejores condiciones obtenidas a una muestra de agua real (disolución de matriz compleja). Esta muestra de agua fue tomada en Lastras de Cuéllar (Segovia) a pie del pozo de extracción que sirve de abastecimiento a la localidad, previo a su potabilización. El agua se conservó congelada hasta su estudio.

4.3. Métodos de análisis e instrumentación

En el presente apartado se detallan las técnicas de análisis que se han empleado para medir las concentraciones de las diferentes especies presentes en el medio de reacción.

4.3.1. Determinación de arsénico

La concentración de As en las muestras tomadas se ha medido empleando cromatografía iónica con supresión (Metrohm 883 Basic IC), utilizando como fase estacionaria una columna Metrosep A supp 5-250 (25 cm de largo, 4 mm de diámetro) y como fase móvil un caudal de 0,7 mL/min de una disolución tampón 3,2mM/1mM de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ respectivamente.

El supresor es una disolución H_2SO_4 100 mM. Este método se basa en hacer circular un volumen conocido de muestra a través de una resina de intercambio iónico (fase estacionaria) usando una fase móvil para el transporte de los iones. Los iones presentes en la muestra se separan en función de su afinidad por la fase estacionaria y su concentración se mide con un detector de conductividad.

El equipo fue calibrado empleando patrones externos para relacionar el área de pico obtenida con la concentración de As presente. Debido al carácter neutro del As^{+3} se requiere de una oxidación previa a la medición. A tal efecto se añade una dosis de permanganato potásico en exceso y se deja reaccionar durante 24 h con tal de asegurar la completa oxidación del As^{+3} [53, 54].

4.3.2. Determinación de H_2O_2

La concentración de H_2O_2 en las muestras se ha determinado mediante colorimetría con un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis. El método se basa en la formación de un complejo amarillo entre el H_2O_2 y el TiOSO_4 , que actúa como indicador (absorbancia máxima a $\lambda = 410$ nm).

Previamente a la medición de las muestras se ha realizado un calibrado por patrón externo. Para realizar las medidas, se toma 1 mL de muestra, 0,5 mL de TiOSO_4 y 4 mL de agua mQ. De este calibrado resulta la siguiente recta de calibrado (Ec. 1).

$$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mg/L}) = 245,84 \cdot \text{Abs} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$r^2 = 0,999$$

4.3.3. Caracterización de muestras de agua real de consumo

Como se ha citado anteriormente, el objetivo principal del presente proyecto es la determinación de la aplicabilidad de un método satisfactorio para la retirada de As en aguas de consumo. Dado que éstas se constituyen como una disolución de matriz compleja (varios solutos indeterminados), se ha procedido a la caracterización de estas. Las técnicas empleadas han sido la cromatografía iónica, descrita anteriormente, medida de pH (pH-metro Crison pH-meter GLP 21+) y Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés).

El TOC se ha medido con un equipo modelo Shimadzu TOC-L CSN. En este equipo, el TOC se mide por oxidación catalítica a alta temperatura. Este método consiste en la inyección de la muestra en un horno a elevada temperatura (680°C) con un catalizador de platino y una

atmósfera rica en O_2 . Se produce la oxidación completa de la materia orgánica y se genera CO_2 , que se mide posteriormente en un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés). La cantidad de CO_2 medida es la equivalente al TOC presente en la muestra.

5. Discusión de resultados

En el presente apartado se muestran y estudian los resultados más relevantes obtenidos en los experimentos programados en apartados anteriores (Tabla 2.).

5.1. Evaluación de las condiciones de reacción

A continuación, se exponen los principales resultados obtenidos de la realización de las reacciones mencionadas en la Tabla 2.

5.1.1. Estudio preliminar

Se ha realizado en primer lugar un estudio preliminar de las condiciones de reacción, a fin de establecer cuáles son las mejores condiciones de operación que aplicar en las aguas reales. Así, en las Figuras 6. a 8. se recogen los resultados de las reacciones R1 a R10 a fin de estudiar el comportamiento del aire y H_2O_2 como agentes oxidantes y de la ilmenita como catalizador y adsorbente.

En la Figura 6. se muestran los datos de reacciones realizadas en ausencia de catalizador (blancos) para determinar la capacidad de oxidación de As^{+3} con aire (A y B) y H_2O_2 (C y D).

Como se puede observar en la Figura 6., para ambos oxidantes, la radiación UV incrementa la oxidación de As^{+3} del medio. En el caso de la fotooxidación (Figura 6.B), la energía introducida en el sistema parece capaz de activar el O_2 disuelto y producir radicales superóxido ($\text{O}_2\cdot$, $E^0=1,33 \text{ V}$ [55]) para la oxidación directa del As^{+3} [56], aumentando en un 20% la oxidación respecto al proceso oscuro. Además, este último presenta un largo periodo de inducción, comenzando la oxidación transcurridos 45 min de reacción.

En el caso del H_2O_2 , recogido en las Figuras 6.C y D, se alcanza una mayor tasa de oxidación que con aire. Comparando las Figuras 6.A y 6.C se aprecia que la reacción con H_2O_2 frente a la reacción con O_2 consigue mejores resultados para la oxidación de As^{+3} en tiempos menores. Esto es debido a la diferencia de potencial redox del H_2O_2 , y del O_2 [57], que son respectivamente 1,76 V y 1,23 V. Además, la solubilidad máxima de O_2 en agua para la temperatura de operación (ambiente) es 8,21 mg O_2/L [58], mucho menor que la dosis de H_2O_2 utilizada.

Es mucho más evidente este resultado en el caso de la Figura 6.D, que, mediante el método UV/ H_2O_2 es capaz de oxidar una cantidad mayor de As^{+3} que en el caso de la fotooxidación

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

(Figura 6.B). Esto se debe a que la reacción de descomposición de H_2O_2 en presencia de luz UV [39, 59] genera radicales $HO_x\cdot$ ($E^0_{HO\cdot}=2,8V$; $E^0_{HO_2\cdot}=1,70V$) con mayor poder oxidante que el O_2 . De esta manera, la tasa final de retirada de As^{+3} aumenta desde el 12% para la reacción R3 (proceso oscuro) hasta el 38% (con luz UV). Se constata el hecho de que la irradiación del medio con luz UV mejora de una manera notable el rendimiento de la reacción.

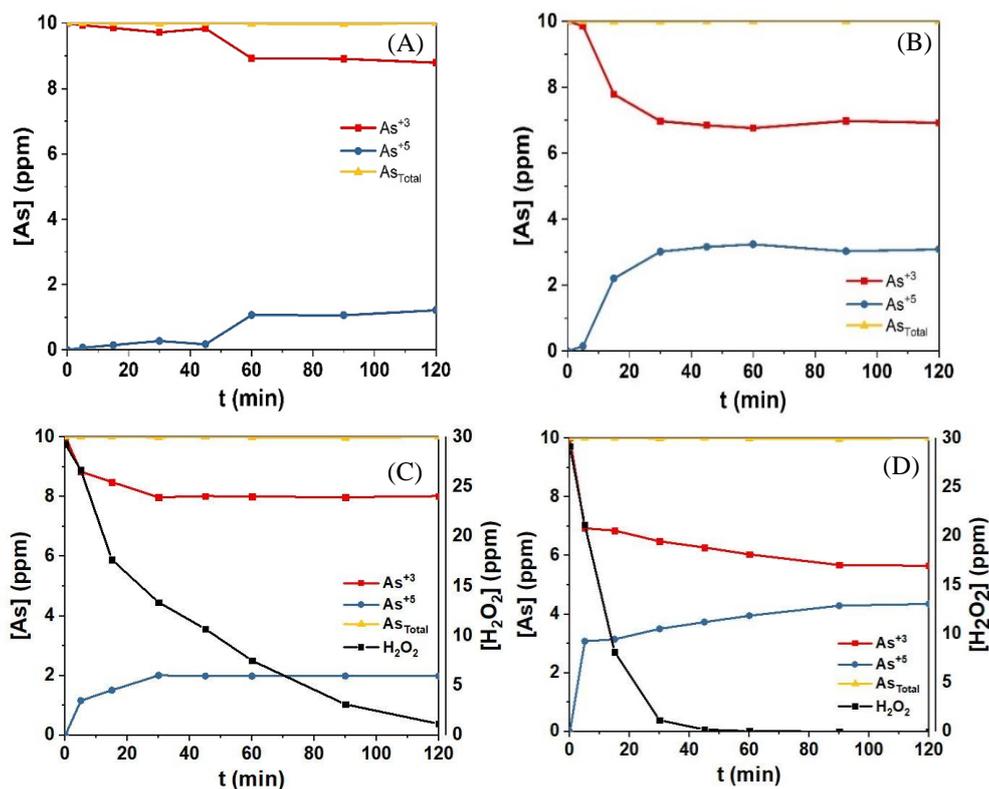


Figura 6. – Evolución de As y H_2O_2 para las reacciones R1 (A), R2 (B), R3 (C) y R4 (D).

Condiciones: $[As^{+3}]_0=10$ mg/L; Burbujeo de aire: R1 (dark) y R2 (UV); $[H_2O_2]_0=30$ mg/L en R3 (dark) R4 (UV)

Además de realizar blancos en ausencia de agente oxidante, se probó la capacidad de adsorción de la ilmenita tanto en el proceso oscuro como irradiado. Los resultados se muestran en la Figura 7.

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

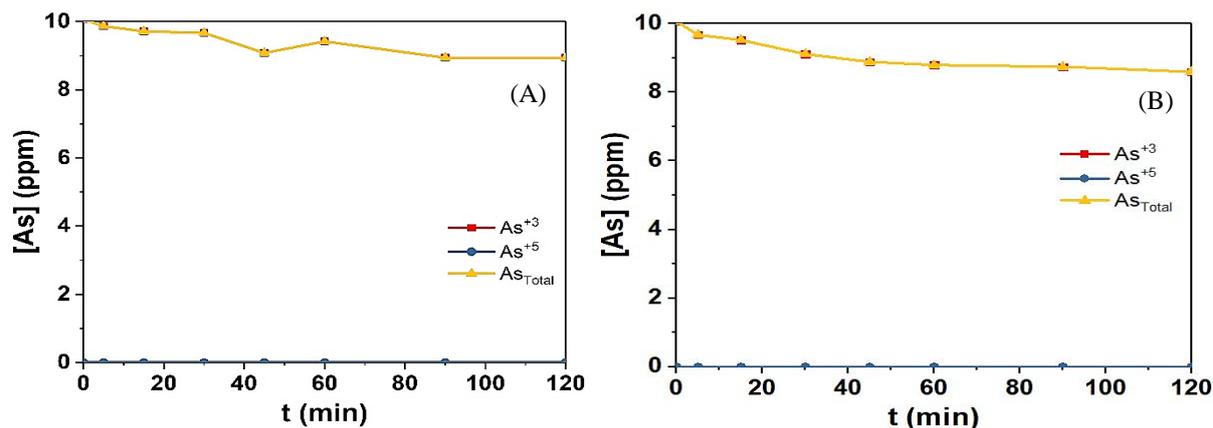


Figura 7. – Evolución de As para las reacciones R5 (A) y R6 (B). Condiciones: $[As^{+3}]_0=10\text{mg/L}$ $[Ilmenita]=500\text{mg/L}$ Burbujeo: No $[H_2O_2]_0=0\text{mg/L}$; R5 (dark) R6 (UV)

Como se puede observar en la Figura 7., la ilmenita, debido a su composición como óxido mixto $FeO-TiO_2$, es capaz de oxidar parcialmente y retener sobre su superficie As^{+3} , como muestra la caracterización voltamperométrica del mineral, recogida en el Anexo II. Pese a su carácter fotocatalítico, en ausencia de un oxidante, la retención de As no se ve significativamente mejorada mediante el empleo de luz UV.

Tras la determinación de las capacidades de oxidación de As^{+3} con aire y H_2O_2 , y la capacidad de adsorción de la ilmenita, se estudiaron los procesos catalíticos de oxidación con adsorción simultánea tanto en ausencia como presencia de radiación UV. Los resultados de estos experimentos se recogen en la Figura 8.

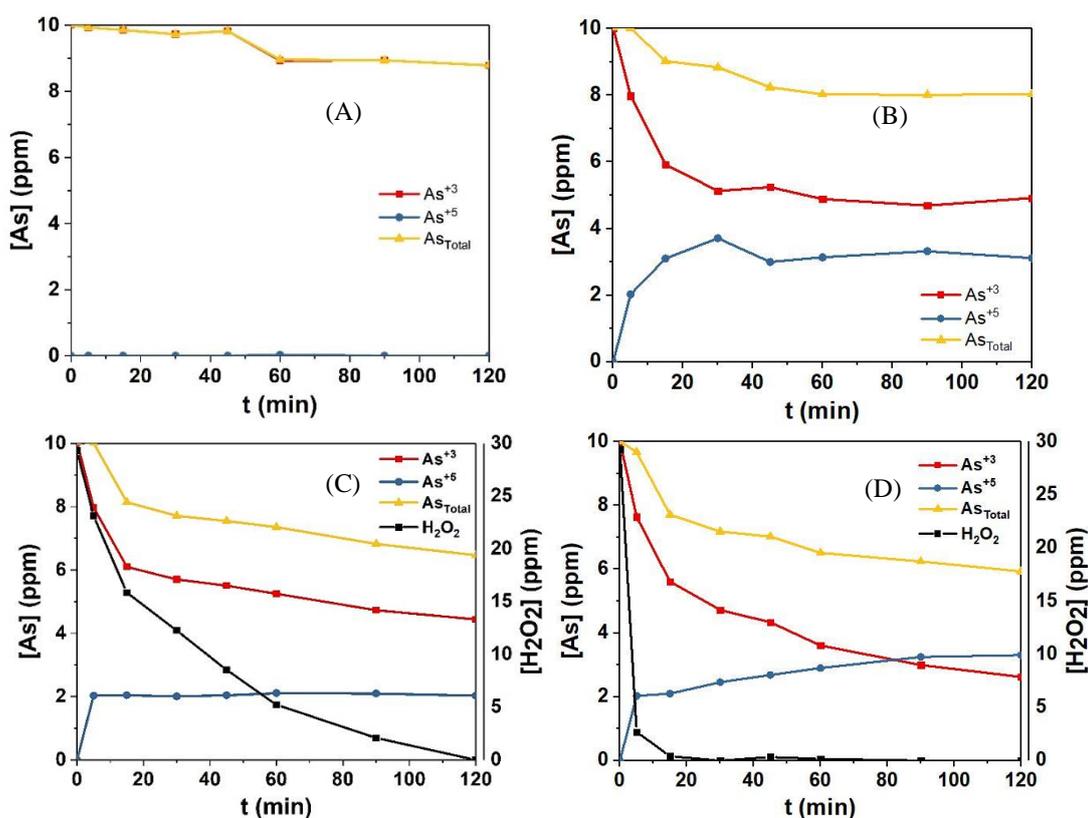


Figura 8. Evolución de As y H₂O₂ para las reacciones R7 (A), R8 (B), R9 (C) y R10 (D).

Condiciones:

[As⁺³]₀=10mg/L; Burbujeo de aire: R7 (dark) y R8 (UV); [H₂O₂]₀=30 mg/L en R9 (dark) y R10 (UV)

En la Figura 8. se recogen los procesos de oxidación con aire (A), fotooxidación con ilmenita (B), CWPO (C) y UV-CWPO (D). En los resultados obtenidos se puede apreciar, en primer lugar, la mejora en el proceso que supone la utilización de H₂O₂ como agente oxidante. Tanto en el proceso oscuro como en el proceso con luz UV se consigue una mayor tasa de oxidación de As⁺³ que en el proceso análogo empleando O₂ como oxidante, ya que, el potencial redox de los radicales HO_X· generados por descomposición del H₂O₂ sobre la ilmenita ($E^0_{HO\cdot}=2,8V$; $E^0_{HO_2\cdot}=1,70V$) es mayor que el potencial del O₂ ($E^0=1,23V$), así como por el hecho de que la solubilidad máxima de O₂ en agua es menor a la dosis de H₂O₂, como se ha visto anteriormente [58].

En el proceso CWPO (Figura 8. C) se consigue una mayor tasa de oxidación y adsorción de As que en el proceso de oxidación con aire. Como se ha indicado en apartados anteriores, la descomposición radicalaria del H₂O₂ se produce por su interacción con la ilmenita, que actúa como catalizador heterogéneo (Figura 4.). Así, se generan radicales HO_X·, aumentando la oxidación y retención de As. En el proceso de fotooxidación con ilmenita (Figura 8. B), la

generación de radicales superóxido que se produce por la activación del O_2 disuelto, se debe a la reducción del O_2 por los electrones que han migrado hasta la superficie de la ilmenita a causa del comportamiento fotoactivo del mineral (Figura 4.), lo que produce un aumento del 76% en la oxidación de As^{+3} con respecto al proceso oscuro.

Por otra parte, comparando los procesos oscuros con los procesos con luz UV, se puede apreciar claramente el carácter fotoactivo de la ilmenita. La ilmenita se ve excitada por la aplicación de luz UV-A, de acuerdo con el mecanismo anteriormente expuesto, produciendo tanto radicales superóxido ($O_2\cdot$) en el proceso de fotooxidación con aire y $HO_x\cdot$ en UV-CWPO. De esta forma se intensifica el proceso de oxidación, acelerándolo y logrando una mayor tasa de adsorción del As^{+5} generado sobre el hierro presente en la ilmenita.

Cabe destacar que en la Figura 8. D se observa que en torno al minuto 85 de reacción las curvas de As^{+3} y As^{+5} se cortan y, a partir de ese punto, se encuentra una mayor cantidad de As^{+5} libre en el medio que de As^{+3} . En este momento, el H_2O_2 se ha descompuesto completamente y la mayor presencia de As^{+5} en el medio se debe a que la cinética de oxidación de As^{+3} es más rápida que la cinética de adsorción del As^{+5} sobre la ilmenita, que actúa como etapa limitante en este proceso.

En base al estudio preliminar realizado y discutido en este apartado, se puede establecer que en cualquiera de los casos el método UV-CWPO permite conseguir unos resultados globales de oxidación y retirada de As mejores que el resto de los procesos ensayados.

5.1.2. Estudio de la dosis de H_2O_2

Una vez seleccionado el proceso UV-CWPO, se ha procedido a optimizar las condiciones de operación evaluando la dosis de H_2O_2 y de ilmenita empleadas. A tal efecto, se ha aumentado la dosis de H_2O_2 desde 30 mg/L a 75 mg/L. En la Figura 9. se muestran los datos obtenidos.

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

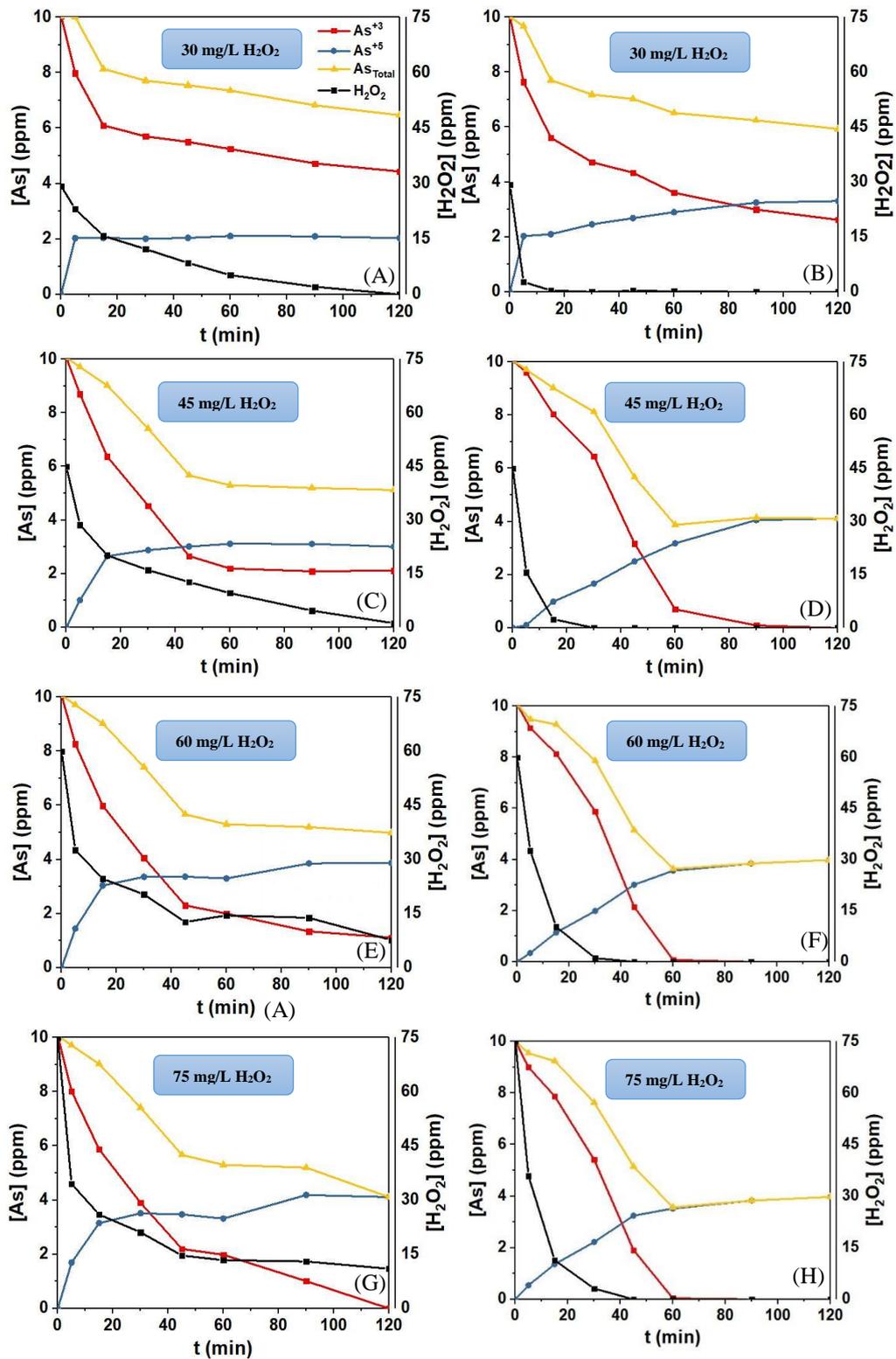


Figura 9. – Evolución de As y H₂O₂ para las reacciones R9(A), R10(B), R11(C), R12(D), R13(E), R14(F), R15(G),

R16(H). Condiciones [As⁺³]₀=10 mg/L; [Ilmenita]=500 mg/L

R9 (dark) R10 (UV) R11 (dark) R12 (UV) R13 (dark) R14 (UV) R15 (dark) R16 (UV)

Se puede observar que el aumento de la dosis de H_2O_2 alimentada a la reacción implica un aumento en la tasa de oxidación de As^{+3} . Además, hay una gran influencia de la irradiación del medio en la descomposición del H_2O_2 . Al aumentar la dosis de H_2O_2 , en ausencia de luz UV, no se logra su completa descomposición, con lo que el efluente resultante no sería apto para consumo. Sin embargo, el empleo de luz UV permite su total descomposición en todos los casos ensayados.

El aumento de la dosis de H_2O_2 supone una mayor generación de HO_x^* , lo que conlleva un notable aumento en la velocidad de oxidación de As^{+3} . Además, en el caso de las reacciones fotoasistidas, a partir de 45 mg/L de H_2O_2 , se consigue su completa oxidación.

Parece alcanzarse un máximo de oxidación y adsorción con 60 mg/L de concentración inicial de H_2O_2 . Al comparar las Figuras 9. (F) y 9. (H) se observan resultados muy similares (oxidación completa de As^{+3} en 60 minutos y retirada del 60%). Esto se debe a que una vez que se ha oxidado todo el As^{+3} , la cinética del sistema depende de la fase de adsorción de As^{+5} sobre la ilmenita. No obstante, en ningún caso se consigue la completa adsorción de As^{+5} . Esto sugiere que el sistema ha llegado a un equilibrio, a partir del cual la velocidad de adsorción disminuye notoriamente. Con tal de solventar este problema, se procedió a aumentar la dosis de ilmenita para la optimización del sistema.

5.1.3. Estudio de la dosis de ilmenita

Tomando como dosis de H_2O_2 la mejor recogida en el apartado anterior (60 mg/L), se ha estudiado la cantidad de ilmenita en el medio para conseguir eliminar por completo el As del medio. En base a documentación bibliográfica [50], la cantidad de ilmenita en el medio se ha aumentado teniendo en cuenta la turbidez en el medio como límite a la fotocatalisis desde 500mg/L a 1500 mg/L. De esta manera, en la Figura 10. se muestran los datos obtenidos en las estas reacciones.

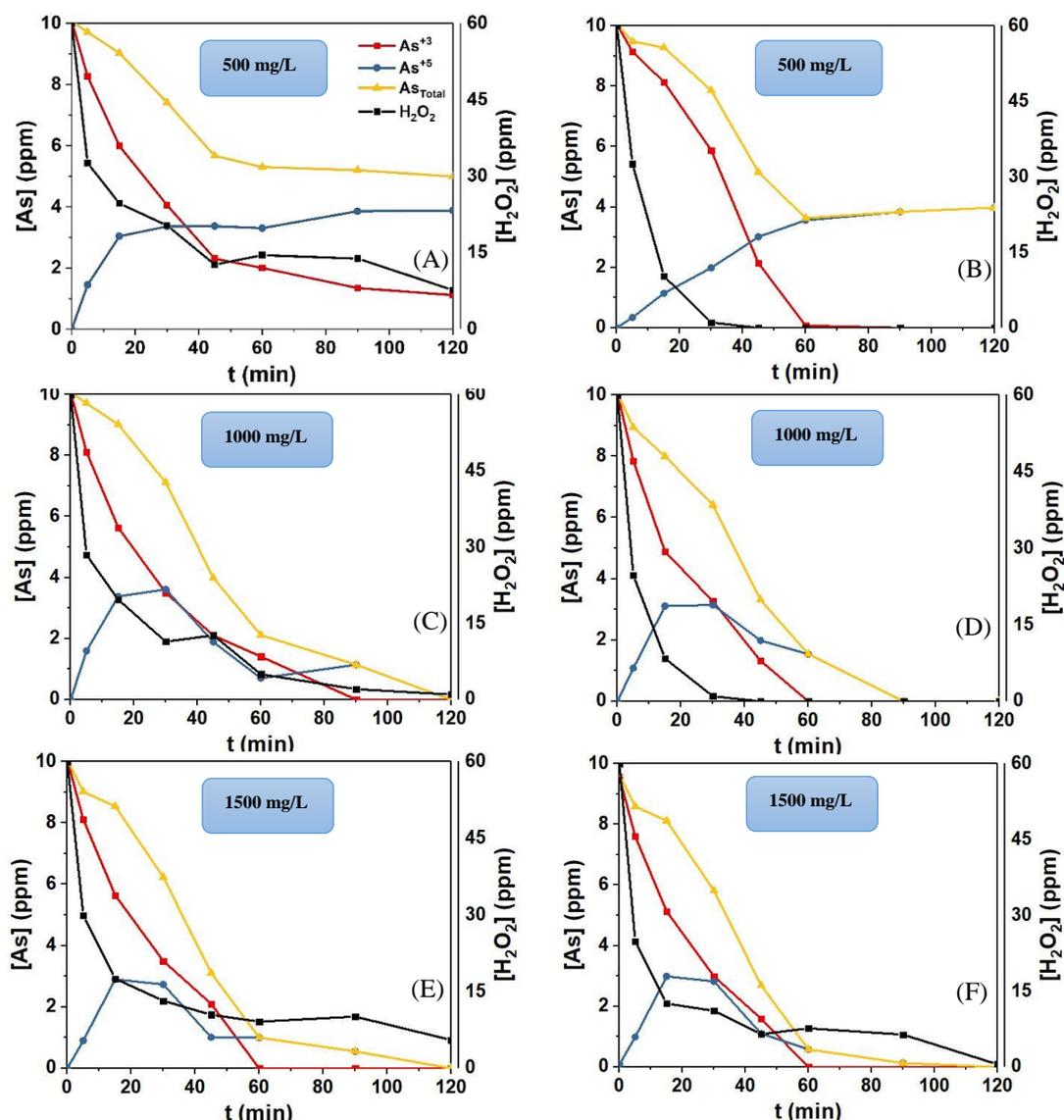


Figura 10. – Evolución de As y H₂O₂ para las reacciones R13 (A), R14 (B), R17 (C), R18 (D), R19 (E), R20 Condiciones comunes
 [As⁺³]₀=10 mg/L; [H₂O₂]₀=60 mg/L. R13 (dark) R14 (UV) R17 (dark) R18 (UV) R19 (dark) R20 (UV)

En la Figura 10. se observa que un aumento de la dosis de ilmenita mejora los resultados de la reacción, logrando una completa adsorción con 1000 mg/L de ilmenita (Figura 10. D). El aumento de la dosis de ilmenita tiene un doble efecto sobre la reacción. Por una parte, pone a disposición del As mayor cantidad de centros activos de Fe⁺² sobre los que adsorberse una vez se ha oxidado. Por otra parte, el aumento de dosis de fotocatalizador favorece la descomposición del H₂O₂ y, por ende, la oxidación.

Cabe destacar el efecto de la turbidez en el medio de reacción, como se observa en la Figura 11. Un aumento excesivo de la dosis de ilmenita provoca que la luz UV no pueda penetrar en el medio de reacción.



Figura 11. – Turbidez de los medios de reacción con ilmenita: 500 mg/L (izq.), 1000 mg/L (centro), 1500 mg/L (dcha.)

Esto sugiere que la oxidación del As^{+3} tiene lugar cerca de las paredes del reactor, donde el medio se ve irradiado de una manera efectiva. Por el contrario, a medida que las partículas se alejan de la zona irradiada la cinética de la reacción decae y, en términos globales, pierde eficacia. De esta forma, para 1500 mg/L de ilmenita se obtienen prácticamente los mismos resultados en el proceso oscuro y fotoasistido.

Así pues, a la luz de lo expuesto anteriormente, se puede concluir que el mejor tratamiento para las aguas reales resulta de la aplicación del método UV-CWPO, con dosis de 60 mg/L de H_2O_2 y 1000 mg/L de ilmenita como condiciones óptimas de operación.

5.1.4. Estudio de la aplicación del método CWPO fotoasistido con UV a aguas reales

Como se ha indicado a lo largo de este Trabajo, el objetivo que se persigue es el desarrollo de un proceso eficaz para la retirada de As de aguas de consumo. Hasta ahora se ha trabajado empleando agua ultrapura como matriz. No obstante, en las aguas de consumo, hay presente una determinada cantidad de especies, principalmente sales, que pueden afectar al comportamiento global del sistema. Para comprobar si las condiciones establecidas en los apartados anteriores son válidas para el tratamiento de aguas reales, se ha utilizado una muestra de agua de Lastras de Cuéllar (Segovia).

La Tabla 3. recoge la caracterización de la muestra de agua empleada como matriz.

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

Tabla 3. – Caracterización de la muestra de agua proveniente de Lastras de Cuéllar

Especies en disolución		Otros parámetros	
Especie	Concentración (mg/L)	Técnica	Valor medido
Cloruro (Cl ⁻)	15,15	pH	7,48
Fluoruro (F ⁻)	0,00	TOC	> 0,5 ppm
Nitrato (NO ₃ ⁻)	26,49		
Sulfato (SO ₄ ⁻²)	11,26		
Carbono inorgánico (CO ₃ ⁻² + HCO ₃ ⁻)	21,16		

Seguidamente, en la Figura 12. se muestran los datos obtenidos en la reacción llevada a cabo con la disolución de matriz real y en la reacción obtenida en condiciones análogas con matriz simple.

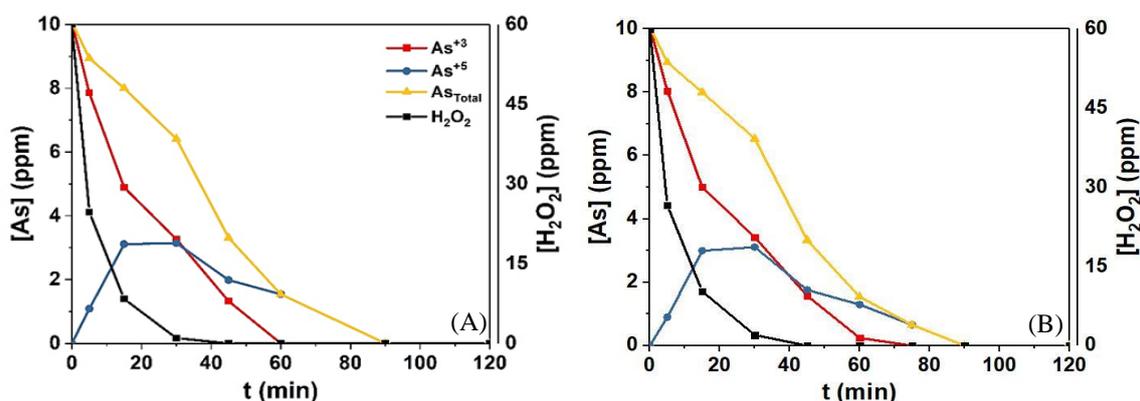


Figura 12. -- Evolución de As y H₂O₂ para las reacciones R18 (A) y R21 (B).

Condiciones: [As⁺³]₀=10mg/L [I_{lumenita}]=1000mg/L [H₂O₂]₀=60mg/L; con luz UV; R18: Agua ultrapura R21: matriz

Del estudio de la Figura 12. se deduce que el método UV-CWPO tiene una aplicación válida en aguas reales de consumo. Comparando la reacción con aguas reales (Figura 12.B) con la análoga realizada con una disolución sintética (Figura 12.A) se observa que hay una ligera diferencia en las curvas de As⁺³. La oxidación en el caso de la reacción con aguas reales se ve ligeramente ralentizada debido a la presencia de otras especies iónicas presentes en el agua (Tabla 3.). Se produce por lo tanto una interferencia en el par redox As⁺³-HO_x·, ya que se establece un sistema redox más complejo. Sin embargo, se constata que la oxidación y retirada completas del As inicial es viable en un tiempo de reacción de 90 minutos.

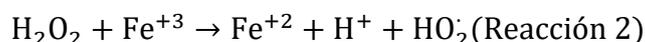
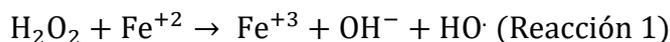
5.2. Evaluación del modelo cinético del sistema de reacción

En el presente apartado se estudia la modelización cinética de los sistemas estudiados a fin de establecer las ecuaciones que permitan conocer el comportamiento de estos.

Inicialmente se plantea como hipótesis que sea la descomposición radicalaria del H_2O_2 , la precursora de la oxidación de As^{+3} y, posteriormente, su adsorción sobre la ilmenita. Esto se refleja en el siguiente sistema de ecuaciones (Ec. 2 a Ec. 4).

$$\left\{ \begin{array}{l} (-r_{H_2O_2}) = -\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} \quad (\text{Ec. 2}) \\ (-r_{As^{+3}}) = -\frac{dC_{As^{+3}}}{dt} = k_{As^{+3}} \cdot (C_{H_2O_2})_0 \cdot e^{-k_{H_2O_2} \cdot t} \cdot C_{As^{+3}} \quad (\text{Ec. 3}) \\ (-r_{As^{+5}}) = -\frac{dC_{As^{+5}}}{dt} = k_{As^{+3}} \cdot (C_{H_2O_2})_0 \cdot (C_{As^{+3}})_0 \cdot e^{-(k_{H_2O_2} - k_1) \cdot t} - k_{As^{+5}} \cdot C_{As^{+5}} \quad (\text{Ec. 4}) \end{array} \right.$$

Como se observa en las ecuaciones anteriores, el procedimiento de retirada del As^{+3} se divide en tres etapas. En primer lugar, se produce la descomposición radicalaria del H_2O_2 (Ec.2) de acuerdo con las Reacciones 1 y 2.



Seguidamente, se produce la oxidación del As^{+3} a As^{+5} gracias a la descomposición del H_2O_2 , conforme a la Reacción 3 (Ec. 3).



Finalmente, la Ec. 4 refleja el balance de As^{+5} en el medio como la resta entre el As^{+5} que aparece como consecuencia de la oxidación de As^{+3} y la retirada del As^{+5} por adsorción sobre la ilmenita. La Figura 13. recoge de forma esquemática el esquema de reacción.

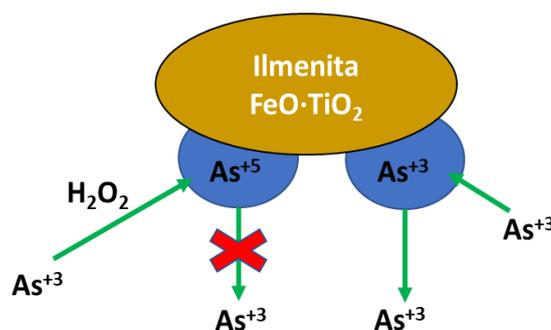


Figura 13.- Representación esquemática de la retirada del As^{+3}

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

Según el esquema mostrado en la Figura 13., el As se elimina del medio definitivamente gracias a la oxidación del As^{+3} a As^{+5} , puesto que esta es la forma más afín al mineral. El As^{+3} no es capaz de adherirse al mineral, debido a su baja afinidad y al hecho de que en disolución tiende a formar especies sin carga eléctrica[1].

Para determinar la adecuación del modelo cinético propuesto a los datos experimentales obtenidos se ha realizado un ajuste no lineal implementado con el software OriginPro 9.1. De este estudio se obtiene el valor de las constantes cinéticas (k_{As+3} , k_{As+5} y $k_{H_2O_2}$), así como el coeficiente de regresión obtenido para el ajuste. El método seleccionado para realizar la regresión no lineal es el método de Euler, que se basa en aproximar curvas a un número finito de segmentos y, mediante un número elevado de iteraciones establece los valores de los coeficientes de las ecuaciones planteadas en base a los datos experimentales obtenidos. El método se ha programado específicamente para este sistema mediante la redacción del código correspondiente.

Para cada serie de datos se obtiene, por lo tanto, una curva de ajuste. El error estándar de los resultados obtenidos oscilan en valores en 0,009 y 0,023, por lo que el modelo propuesto predice de forma razonable el comportamiento del sistema.

En la Tabla 4. se muestran los resultados (constantes cinéticas y error estándar, EE) del ajuste realizado a la serie de reacciones con variación en la dosis de H_2O_2 (30-75 mg/L).

Tabla 4. – Datos cinéticos de las reacciones de optimización de la dosis de H_2O_2
($[As^{+3}]_0=10$ mg/L [$Ilmenita$]=500 mg/L)

Reacción	H_2O_2 (mg/L)	$k_{H_2O_2}$ (min^{-1})	EE	k_{As+3} (L/mg·min)	EE	k_{As+5} (min^{-1})	EE
R9 (dark)	500	0,210	0,014	0,0255	0,011	0,0388	0,019
R10 (UV)	500	0,240	0,013	0,0311	0,011	0,9420	0,020
R11 (dark)	45	0,313	0,012	0,0294	0,008	0,0899	0,015
R12 (UV)	45	0,340	0,014	0,0321	0,011	1,2140	0,014
R13 (dark)	60	0,322	0,010	0,0335	0,009	0,0914	0,015
R14 (UV)	60	0,367	0,009	0,0391	0,009	1,2282	0,012
R15 (dark)	75	0,346	0,015	0,0480	0,012	0,1056	0,011
R16 (UV)	75	0,388	0,016	0,0616	0,013	1,2425	0,013

Como se puede observar en la Tabla 4., un aumento de la dosis de H_2O_2 en el medio conlleva un aumento en los valores de las constantes cinéticas. Esto se debe, como se ha indicado

anteriormente, a que un aumento en la concentración de H_2O_2 supone un aumento en la concentración de radicales $\text{HO}_x\cdot$ generados. Se ve particularmente reforzado por la irradiación del medio con luz UV, puesto que se activa el papel fotocatalítico de la ilmenita, acelerando la cinética de reacción.

En la Figura 14. se recoge el ajuste de los datos experimentales (representados con puntos) al modelo cinético (líneas continuas). Se comprueba en este caso el buen ajuste de los datos al modelo, por lo que se constata que el mecanismo de reacción está basado en la descomposición de H_2O_2 en radicales $\text{HO}_x\cdot$.

EVALUACIÓN DE PROCESOS PARA LA RETIRADA DE ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

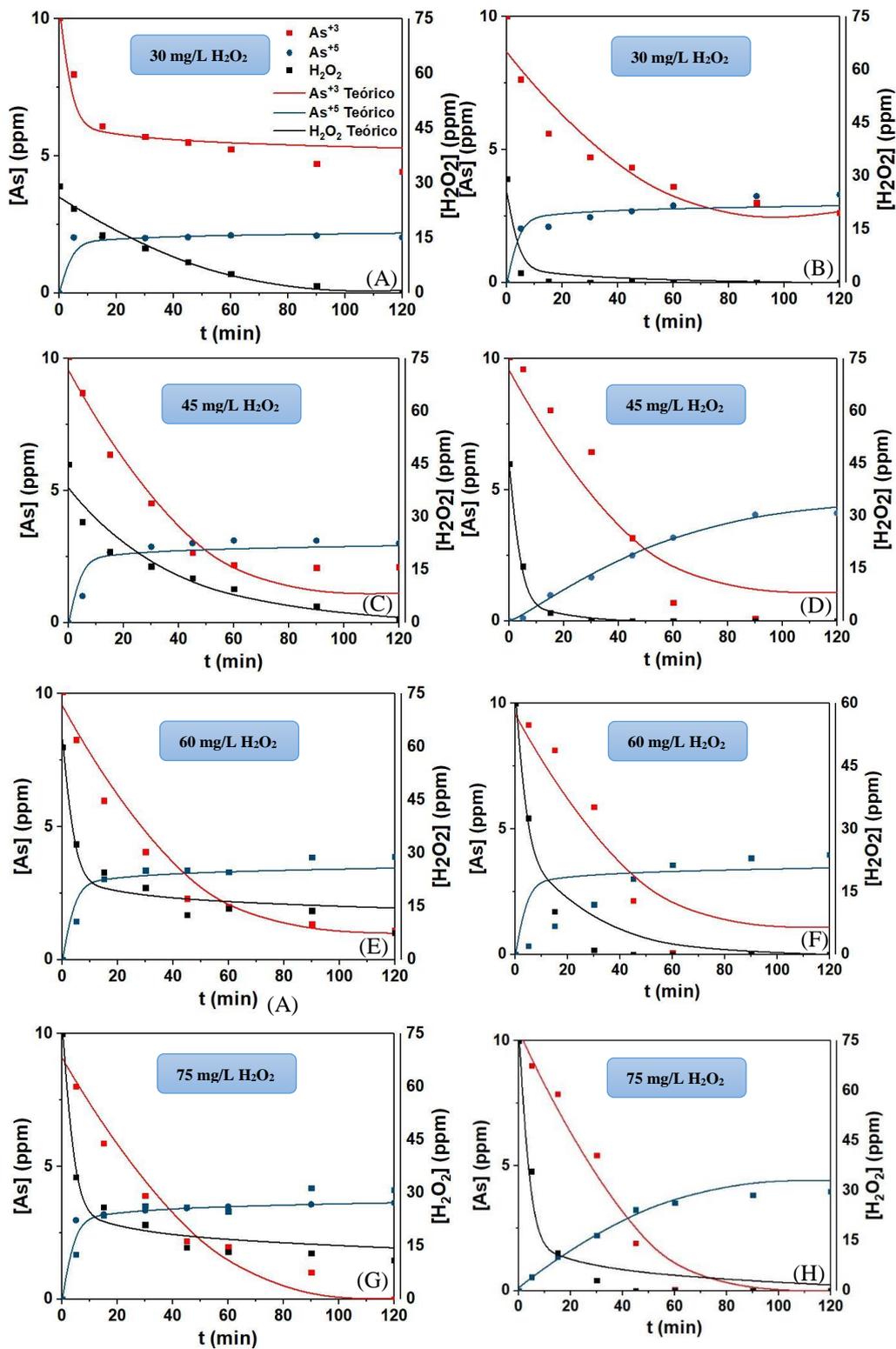


Figura 14. – Datos experimentales y modelados de As y H₂O₂ para las reacciones R9(A), R10(B), R11(C), R12(D), R13(E), R14(F), R15(G), R16(H). Condiciones [As³⁺]₀=10 mg/L; [Ilmenita]=500 mg/L
R9 (dark) R10 (UV) R11 (dark) R12 (UV) R13 (dark) R14 (UV) R15 (dark) R16 (UV)

Seguidamente, en la Tabla 5. se recogen los resultados del ajuste realizado a las reacciones de optimización de la dosis de ilmenita (500-1500 mg/L).

Tabla 5. – Datos cinéticos de las reacciones de optimización de la dosis de ilmenita
 ($[As^{+3}]_0=10\text{ mg/L}$ $[H_2O_2]_0=60\text{ mg/L}$)

Reacción	H ₂ O ₂ (mg/L)	k _{H2O2} (min ⁻¹)	EE	k _{As+3} (L/mg·min)	EE	k _{As+5} (min ⁻¹)	EE
R9 (dark)	500	0,210	0,014	0,0255	0,011	0,0388	0,019
R10 (UV)	500	0,240	0,013	0,0311	0,011	0,9420	0,020
R17 (dark)	1000	0,342	0,015	0,0624	0,012	0,1199	0,025
R18 (UV)	1000	0,369	0,014	0,0895	0,009	1,2567	0,021
R19 (dark)	1500	0,335	0,019	0,0768	0,015	0,1341	0,029
R20 (UV)	1500	0,351	0,020	0,0822	0,014	1,2710	0,029

Como se observó durante el estudio de la dosis de ilmenita en el apartado 5.1.3., la turbidez del medio resulta un parámetro clave en el proceso. Se puede ver en la Tabla 5. que las constantes cinéticas aumentan en 1000 mg/L con respecto a la dosis inferior. Sin embargo, el aumento de la dosis por encima de los 1000 mg/L no supone una mejora en el sistema. Esto se debe a que una mayor turbidez en el medio limita la penetración de la radiación UV sobre el catalizador, limitando por tanto la generación de radicales HO_x· y, en definitiva, ralentizando la cinética global de reacción (menor valor para las constantes cinéticas). A pesar de ello, el modelo cinético es capaz de predecir debidamente el comportamiento del sistema e indicar para cada instante las concentraciones de las diferentes especies en el medio (Figura 15.).

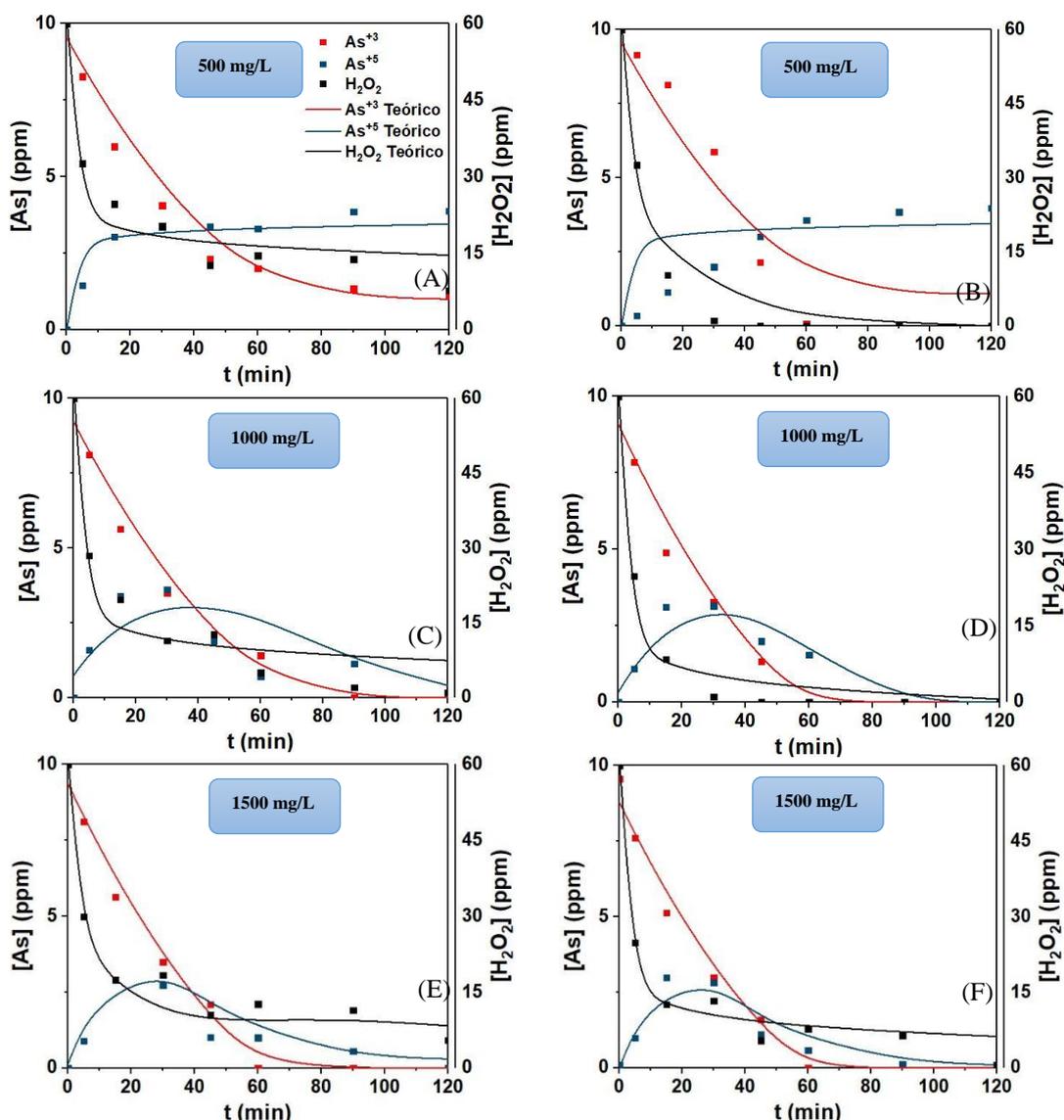


Figura 15. – Datos experimentales y modelados de As y H₂O₂ para las reacciones R13 (A), R14 (B), R17 (C), R18 (D), R19 (E), R20 Condiciones comunes [As⁺³]₀=10 mg/L; [H₂O₂]₀=60 mg/L. R13 (dark) R14 (UV) R17 (dark) R18 (UV) R19 (dark) R20 (UV)

Finalmente, en la Tabla 6. se muestran los resultados del ajuste realizado a los datos obtenidos de la reacción realizada con aguas reales y la reacción análoga con disolución sintética.

Tabla 6. – Datos cinéticos de las reacción con aguas reales y la reacción análoga con disolución sintética ([As⁺³]₀=10 mg/L [H₂O₂]₀=60 mg/L [Ilmenita]=1000 mg/L, UV)

Reacción	k _{H2O2} (min ⁻¹)	EE	k _{As+3} (L/mg·min)	EE	k _{As+5} (min ⁻¹)	EE
R18	0,369	0,014	0,0895	0,009	1,2567	0,021
R21	0,370	0,015	0,0890	0,011	1,2456	0,023

De igual manera a como se observaba en la Figura 12., los datos del ajuste obtenido de los resultados de la reacción realizada con aguas reales no distan mucho de los obtenidos para la reacción realizada con una matriz simple. Como se pudo ver en la Figura 12., la interferencia

que surge en el par redox As-HO_x · ralentiza ligeramente la cinética de la reacción, lo que redonda en una disminución de las constantes cinéticas. En la Figura 16. se muestran graficados los datos experimentales y los correspondientes al modelo. Como en los casos anteriores, en esta Figura se comprueba la validez del modelo cinético, dado que refleja correctamente la tendencia de concentraciones para las distintas especies.

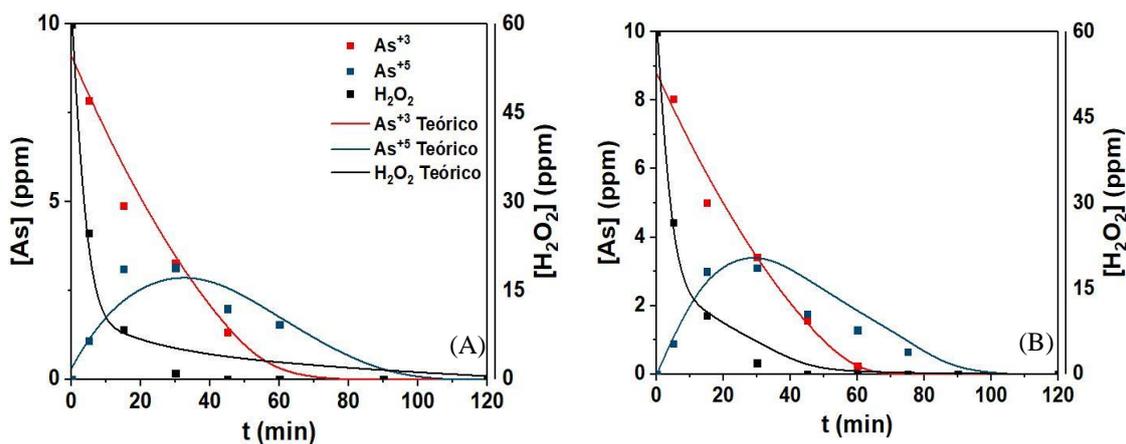


Figura 16. – Datos experimentales y modelados de As y H₂O₂ para las reacciones R18 (A) y R21 (B).

Condiciones: $[\text{As}^{+3}]_0=10\text{mg/L}$ $[\text{Hmenita}]=1000\text{mg/L}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=60\text{mg/L}$; con luz UV; R18: Agua ultrapura R21: matriz

Así pues, se puede comprobar que el modelo cinético planteado es capaz de predecir satisfactoriamente los datos de concentración para los diferentes tiempos de reacción tanto para disoluciones sintéticas como para aguas reales. En base a este estudio cinético, se abre la posibilidad de la elaboración del diseño de un reactor que pueda operar en régimen continuo. Otros estudios que se pueden plantear son el escalado de estas técnicas para comprobar su aplicación real en planta piloto y, en un futuro, depuradoras y potabilizadoras.

6. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos experimentalmente y tras el tratamiento de los datos obtenidos, las conclusiones que se derivan del estudio realizado son:

- Entre los métodos estudiados para la oxidación de As^{+3} empleando ilmenita, el proceso UV-CWPO presentó los mejores resultados combinando el carácter fotocatalítico de la ilmenita con el alto poder oxidante de los radicales $\text{HOx}\cdot$ generados en la descomposición del H_2O_2 .
- La estructura de la ilmenita supone un papel clave dentro del proceso, puesto que actúa como adsorbente y fotocatalizador de manera simultánea, gracias a su composición de óxido mixto FeO-TiO_2 .
- La dosis de H_2O_2 requerida en el proceso para la oxidación completa del As^{+3} en el tiempo de reacción es relativamente baja (60 mg/L) y se alcanza su completa descomposición, sin dejar residuos en el medio de reacción.
- La dosis de ilmenita es determinante para el proceso, pues una dosis elevada aumenta la turbidez, impidiendo que la luz UV penetre en el medio y, por tanto, ralentizando la cinética de reacción. Por otra parte, a bajas concentraciones, no se alcanza la completa adsorción del As en el tiempo de reacción.
- El método UV-CWPO con ilmenita como catalizador también es válido en el tratamiento de As en disoluciones de matriz compleja, si bien las sales presentes en el medio interfieren disminuyendo la velocidad reacción de oxidación.
- El modelo cinético desarrollado en base a la hipótesis inicial de que el proceso de oxidación y retención del As sobre el mineral predice los datos experimentales de forma satisfactoria.

7. Bibliografía

- [1] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura, and C. Botelho, "Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption," (in English), *Journal of Environmental Management*, Review vol. 151, pp. 326-342, Mar 2015.
- [2] T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. G. Koay, and I. Azni, "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview," (in English), *Desalination*, Review vol. 217, no. 1-3, pp. 139-166, Nov 2007.
- [3] H. Ikeda, K. Ito, N. Akita, T. Sato, and K. Fukushi, "Iron hydroxy sulfate compound for adsorption of arsenic and purification of polluted soil and water, is new," Patent WO2004069741-A1; JP2004256383-A; US2006088464-A1; JP3828887-B2; US7455477-B2, 2004. Available: <Go to ISI>://DIIDW:2004594869.
- [4] N. Shimada, "Geochemical conditions enhancing the solubilization of arsenic into groundwater in Japan," (in English), *Applied Organometallic Chemistry*, Article; Proceedings Paper vol. 10, no. 9, pp. 667-674, Nov 1996.
- [5] D. Sanchez-Rodas, J. L. Gomez-Ariza, I. Giraldez, A. Velasco, and E. Morales, "Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain," (in English), *Science of the Total Environment*, Article vol. 345, no. 1-3, pp. 207-217, Jun 2005.
- [6] E. Gimenez-Forcada and P. L. Smedley, "Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain," (in English), *Environmental Geochemistry and Health*, Article vol. 36, no. 6, pp. 1029-1047, Dec 2014.
- [7] J. Gregor, "Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment," (in English), *Water Research*, Article vol. 35, no. 7, pp. 1659-1664, May 2001.
- [8] L. Yan, H. H. Yin, S. Zhang, F. F. Leng, W. B. Nan, and H. Y. Li, "Biosorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by *Acidithiobacillus ferrooxidans* BY-3," (in English), *Journal of Hazardous Materials*, Article vol. 178, no. 1-3, pp. 209-217, Jun 2010.
- [9] H. K. Hansen, P. Núñez, and R. Grandon, "Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic," *Minerals Engineering*, vol. 19, no. 5, pp. 521-524, 4// 2006.
- [10] M.-C. Shih, "An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes," *Desalination*, vol. 172, no. 1, pp. 85-97, 2/1/ 2005.
- [11] P. Mondal, C. B. Majumder, and B. Mohanty, "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments," (in English), *Journal of Hazardous Materials*, Review vol. 137, no. 1, pp. 464-479, Sep 2006.
- [12] L. E. LeMire, M. A. Teixeira, and B. E. Reed, "Removal of As(V) Using an Iron-Impregnated Ion Exchange Bead," (in English), *Separation Science and Technology*, Article vol. 45, no. 14, pp. 2051-2063, 2010, Art. no. Pii 926951097.
- [13] V. K. Sharma and M. Sohn, "Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation," (in English), *Environment International*, Review vol. 35, no. 4, pp. 743-759, May 2009.
- [14] L. Yang, X. K. Li, Z. R. Chu, Y. H. Ren, and J. Zhang, "Distribution and genetic diversity of the microorganisms in the biofilter for the simultaneous removal of arsenic, iron and manganese from simulated groundwater," (in English), *Bioresource Technology*, Article vol. 156, pp. 384-388, Mar 2014.

- [15] X. X. Yin, L. H. Wang, R. Bai, H. Huang, and G. X. Sun, "Accumulation and Transformation of Arsenic in the Blue-Green Alga *Synechocystis* sp PCC6803," (in English), *Water Air and Soil Pollution*, Article vol. 223, no. 3, pp. 1183-1190, Mar 2012.
- [16] J. Zhu, Y. H. Li, L. Xu, and Z. Y. Liu, "Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corn-cob-based activated carbons as adsorbents," (in English), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Article vol. 165, pp. 115-125, Dec 2018.
- [17] L. Dambies, "Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water," *Separation Science and Technology*, vol. 39, no. 3, pp. 603-627, Feb 2004.
- [18] N. Jiang, R. Shang, S. G. J. Heijman, and L. C. Rietveld, "High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review," (in English), *Water Research*, Review vol. 144, pp. 145-161, Nov 2018.
- [19] S. Ezati, B. Souiri, and A. Maleki, "Evaluation of iron-coated ZSM-5 zeolite for removal of As(III) from aqueous solutions in batch and column systems," (in English), *Water Science and Technology-Water Supply*, Article vol. 17, no. 1, pp. 10-23, Feb 2017.
- [20] J. Giménez, M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, and L. Duro, "Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, no. 3, pp. 575-580, 3/22/ 2007.
- [21] Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, and M. Roméo, "Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility," *Desalination*, vol. 281, pp. 93-99, 10/17/ 2011.
- [22] S. E. Baltazar, A. H. Romero, and M. Salgado, "Adsorption of As(III) and As(V) compounds on Fe₃O₄(001) surfaces: A first principle study," (in English), *Computational Materials Science*, Article vol. 127, pp. 110-120, Feb 2017.
- [23] S. L. Iconaru, R. Guegan, C. L. Popa, M. Motelica-Heino, C. S. Ciobanu, and D. Predoi, "Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal," (in English), *Applied Clay Science*, Article; Proceedings Paper vol. 134, pp. 128-135, Dec 2016.
- [24] G. Ghurye and D. Clifford, "As(III) oxidation using chemical and solid-phase oxidants," (in English), *Journal American Water Works Association*, Article vol. 96, no. 1, pp. 84-96, Jan 2004.
- [25] O. X. Leupin and S. J. Hug, "Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron," (in English), *Water Research*, Article vol. 39, no. 9, pp. 1729-1740, May 2005.
- [26] Y. Xiong *et al.*, "A LED-based fiber-optic sensor integrated with lab-on-valve manifold for colorimetric determination of free chlorine in water," (in English), *Talanta*, Article vol. 167, pp. 103-110, May 2017.
- [27] F. Bove, Y. Shim, and P. Zeitz, "Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: A review," (in English), *Environmental Health Perspectives*, Review vol. 110, pp. 61-74, Feb 2002.
- [28] L. P. Munoz *et al.*, "The mechanisms of detoxification of As(III), dimethylarsinic acid (DMA) and As(V) in the microalga *Chlorella vulgaris*," (in English), *Aquatic Toxicology*, Article vol. 175, pp. 56-72, Jun 2016.
- [29] S. Jasrotia, A. Kansal, and V. V. N. Kishore, "Arsenic phyco-remediation by *Cladophora* algae and measurement of arsenic speciation and location of active absorption site using electron microscopy," (in English), *Microchemical Journal*, Article vol. 114, pp. 197-202, May 2014.

- [30] C. B. Molina, J. A. Zazo, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays," (in English), *Water Science and Technology*, Article vol. 61, no. 8, pp. 2161-2168, 2010.
- [31] M. Munoz, Z. M. de Pedro, N. Menendez, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "A ferromagnetic gamma-alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 136, pp. 218-224, Jun 2013.
- [32] J. A. Zazo, J. Bedia, C. M. Fierro, G. Pliego, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors," (in English), *Catalysis Today*, Article vol. 187, no. 1, pp. 115-121, Jun 2012.
- [33] P. Garcia-Munoz, G. Pliego, J. A. Zazo, A. Bahamonde, and J. A. Casas, "Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes," (in English), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Article vol. 4, no. 1, pp. 542-548, Mar 2016.
- [34] M. Munoz, P. Dominguez, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 203, pp. 166-173, Apr 2017.
- [35] G. Pliego, J. A. Zazo, S. Blasco, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "Treatment of Highly Polluted Hazardous Industrial Wastewaters by Combined Coagulation-Adsorption and High-Temperature Fenton Oxidation," (in English), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Article vol. 51, no. 7, pp. 2888-2896, Feb 2012.
- [36] C. Barrera-Diaz, P. Canizares, F. J. Fernandez, R. Natividad, and M. A. Rodrigo, "Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents," (in English), *Journal of the Mexican Chemical Society*, Review vol. 58, no. 3, pp. 256-275, Jul-Sep 2014.
- [37] K. Sivagami, D. Anand, G. Divyapriya, and I. Nambi, "Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process," (in English), *Ultrasonics sonochemistry*, 2018 Sep 05 (Epub 2018 Sep 2018).
- [38] A. L. Garcia-Costa, J. A. Zazo, J. J. Rodriguez, and J. A. Casas, "Microwave-assisted catalytic wet peroxide oxidation. Comparison of Fe catalysts supported on activated carbon and gamma-alumina," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 218, pp. 637-642, Dec 2017.
- [39] M. Lescano, C. Zalazar, A. Cassano, and R. Brandi, "Kinetic modeling of arsenic (III) oxidation in water employing the UV/H₂O₂ process," (in English), *Chemical Engineering Journal*, Article vol. 211, pp. 360-368, Nov 2012.
- [40] M. J. Lopez-Munoz, A. Arencibia, Y. Segura, and J. M. Ruez, "Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO₂ and zero-valent iron," (in English), *Catalysis Today*, Article; Proceedings Paper vol. 280, pp. 149-154, Feb 2017.
- [41] P. Garcia-Munoz, G. Pliego, J. A. Zazo, B. Barbero, A. Bahamonde, and J. A. Casas, "Modified ilmenite as catalyst for CWPO-Photoassisted process under LED light," (in English), *Chemical Engineering Journal*, Article vol. 318, pp. 89-94, Jun 2017.
- [42] A. Fujishima and X. T. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," (in English), *Comptes Rendus Chimie*, Article; Proceedings Paper vol. 9, no. 5-6, pp. 750-760, May-Jun 2006.
- [43] X. H. Lin, Y. J. Miao, and S. F. Y. Li, "Location of photocatalytic oxidation processes on anatase titanium dioxide," (in English), *Catalysis Science & Technology*, Article vol. 7, no. 2, pp. 441-451, Jan 2017.

- [44] Y. Liu, Z. Li, M. Green, M. Just, Y. Y. Li, and X. B. Chen, "Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis," (in English), *Journal of Physics D-Applied Physics*, Review vol. 50, no. 19, p. 15, May 2017, Art. no. 193003.
- [45] J. Aguado, R. van Grieken, M. J. Lopez-Munoz, and J. Marugan, "A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts," (in English), *Applied Catalysis a-General*, Article vol. 312, pp. 202-212, Sep 2006.
- [46] C. Belver, J. Bedia, and J. J. Rodriguez, "Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants," (in English), *Journal of Hazardous Materials*, Article vol. 322, pp. 233-242, Jan 2017.
- [47] A. Gomez-Aviles, M. Penas-Garzon, J. Bedia, J. J. Rodriguez, and C. Belver, "C-modified TiO₂ using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophen," (in English), *Chemical Engineering Journal*, Article vol. 358, pp. 1574-1582, Feb 2019.
- [48] Z. U. Rahman, N. Wei, Y. E. Feng, X. L. Zhang, and D. A. Wang, "Synthesis of Hollow Mesoporous TiO₂ Microspheres with Single and Double Au Nanoparticle Layers for Enhanced Visible-Light Photocatalysis," (in English), *Chemistry-an Asian Journal*, Article vol. 13, no. 4, pp. 432-439, Feb 2018.
- [49] X. J. Li, X. K. Lu, H. Qi, K. F. Yu, and Z. Q. Zhang, "Mesoporous Spherical TiO₂ with Outstanding Photocatalysis under Visible Light," (in English), *Chemistryselect*, Article vol. 3, no. 18, pp. 5025-5031, May 2018.
- [50] P. Garcia-Munoz *et al.*, "Treatment of hospital wastewater through the CWPO-Photoassisted process catalyzed by ilmenite," (in English), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Article vol. 5, no. 5, pp. 4337-4343, Oct 2017.
- [51] J. E. Silveira, W. S. Paz, P. Garcia-Munoz, J. A. Zazo, and J. A. Casas, "UV-LED/ilmenite/persulfate for azo dye mineralization: The role of sulfate in the catalyst deactivation," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 219, pp. 314-321, Dec 2017.
- [52] J. A. Zazo, G. Pliego, P. Garcia-Munoz, J. A. Casas, and J. J. Rodriguez, "UV-LED assisted catalytic wet peroxide oxidation with a Fe(II)-Fe(III)/activated carbon catalyst," (in English), *Applied Catalysis B-Environmental*, Article vol. 192, pp. 350-356, Sep 2016.
- [53] V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, and J. C. Bollinger, "Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method," (in English), *Talanta*, Article vol. 61, no. 3, pp. 267-276, Nov 2003.
- [54] G. Lee, K. Song, and J. Bae, "Permanganate oxidation of arsenic(III): Reaction stoichiometry and the characterization of solid product," (in English), *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, Article vol. 75, no. 17, pp. 4713-4727, Sep 2011.
- [55] P. Muirwood, "REDOX POTENTIAL OF SYSTEM OXYGEN-SUPEROXIDE," (in English), *Febs Letters*, Article vol. 44, no. 1, pp. 22-24, 1974.
- [56] S. H. Yoon *et al.*, "TiO₂ Photocatalytic Oxidation Mechanism of As(III)," (in English), *Environmental Science & Technology*, Article vol. 43, no. 3, pp. 864-869, Feb 2009.
- [57] D. O. Tanis, "GALVANIC CELLS AND THE STANDARD REDUCTION POTENTIAL TABLE," (in English), *Journal of Chemical Education*, Article vol. 67, no. 7, pp. 602-603, Jul 1990.
- [58] M. E. Cuvelier, P. Soto, F. Courtois, B. Broyart, and C. Bonazzi, "Oxygen solubility measured in aqueous or oily media by a method using a non-invasive sensor," (in English), *Food Control*, Article vol. 73, pp. 1466-1473, Mar 2017.

- [59] M. R. Lescano, C. S. Zalazar, A. E. Cassano, and R. J. Brandi, "Arsenic (III) oxidation of water applying a combination of hydrogen peroxide and UVC radiation," (in English), *Photochemical & Photobiological Sciences*, Article vol. 10, no. 11, pp. 1797-1803, 2011.

Anexo I

Tabla resumen de condiciones de las reacciones realizadas

Nº de exp.	[Ilmenita] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Burbujeo de aire	Luz UV
R1	0	0	Sí	No
R2	0	0	Sí	Sí
R3	0	30	No	No
R4	0	30	No	Sí
R5	500	0	No	No
R6	500	0	No	Sí
R7	500	0	Sí	No
R8	500	0	Sí	Sí
R9	500	30	No	No
R10	500	30	No	Sí
R11	500	30	No	No
R12	500	30	No	Sí
R13	500	45	No	No
R14	500	45	No	Sí
R15	500	75	No	No
R16	500	75	No	Sí
R17	1000	60	No	No
R18	1000	60	No	Sí
R19	1500	60	No	No
R20	1500	60	No	Sí
R21	1000	60	No	Sí

Anexo II

Voltametría cíclica para el estudio del comportamiento del sistema As – ilmenita – H₂O₂

La voltametría cíclica (VC) es una medida de intensidad de corriente (I) que resulta de la aplicación de un barrido de potencial determinado (E), sobre un electrodo de trabajo. Se denomina como cíclica ya que dicho barrido se hace tanto en dirección de potencial creciente, correspondiendo a la oxidación que nos da la rama superior del ciclo; como en dirección decreciente, mostrando la reducción en la rama inferior del sistema. Los picos de intensidad resultantes indican una determinada interacción del electrodo con el medio en el que se encuentra. Las gráficas resultantes de las VC tienen dos “ramas”, que corresponden a cada semiciclo. Así, la rama superior representa procesos de oxidación, mientras que la inferior, procesos de reducción. La simetría entre ambas implica la reversibilidad del proceso.

En la Figura 1A se muestra el resultado de la voltametría cíclica realizada sobre un electrodo de *glassy carbon* impregnado con ilmenita sumergido en una disolución 10 mg/L As⁺³ y 30mg/L H₂O₂.

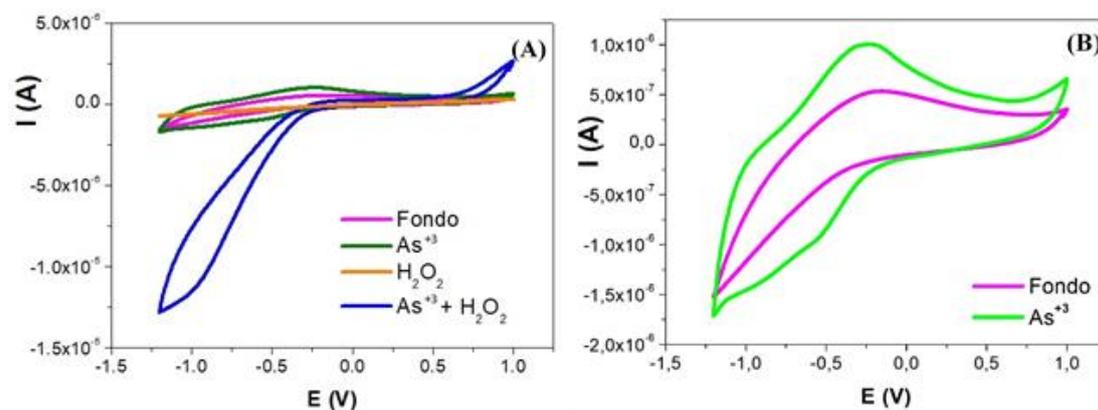


Figura 1A – (A) Voltametrías cíclicas del sistema Ilmenita-As-H₂O₂; (B) Voltametrías cíclicas del sistema Ilmenita-As

En la Figura 1A-A y B, la curva “Fondo” se corresponde con la señal que proporciona el electrodo impregnado por sí mismo, por lo que, a las demás señales, se le resta la propia del electrodo para identificar cuál es la señal de la especie en disolución.

En la Figura 1A-B se observan picos de oxidación para potenciales -0,25 V (no reversible) y -1V (reversible), además de un pico de reducción en -0,50 V. Este fenómeno se debe a que el As que se deposita sobre el Ti puede reducirse (proceso de oxidación reversible) ya que se

ANEXOS

encuentra fisisorbido y la interacción entre el As y el Ti es débil. Sin embargo, los complejos que forma el As con el Fe son mucho más estables y capturan el As del medio por medio de una adsorción química (quimisorción).

Así mismo, hay un segundo pico de reducción en un potencial de 0,7V. Este pico de reducción es coincidente con el observado en el fondo, por lo que se corresponde con la reducción del mineral.

Finalmente, en presencia de H_2O_2 y As, los potenciales redox asociados al Ti se encuentran desplazados, manteniendo la reversibilidad del proceso. Sin embargo, la señal de oxidación de As^{+3} sobre Fe es menor, lo que indica una competencia entre el H_2O_2 y el As por los centros activos del catalizador.

