

REMOCIÓN DE ARSÉNICO ASISTIDA POR OXIDACIÓN UV SOLAR (RAOS) EN FOTO-REACTORES TUBULARES DE SECCIÓN SEMICIRCULAR - CINÉTICA DEL CRECIMIENTO DE FLÓCULOS DE $\text{Fe}(\text{OH})_3$

SOLAR UV RADIATION ASSISTED As(V) REMOVAL (SORAS) FROM GROUND WATERS BY MEANS OF A SEMI-CIRCULAR SECTION TUBULAR PHOTO-REACTORS – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ FLOCCULES GROWTH KINETICS

Ramiro Escalera Vásquez*, Omar Ormachea Muñoz**, Nicolas Casanovas Otero*, Mauricio Ormachea Muñoz*** y Lizángela Huallpara Lliully***

*Centro de Investigaciones en Procesos Industriales - CIPI

**Centro de Investigaciones Ópticas – CIO
Universidad Privada Boliviana

*** Instituto de Investigaciones Químicas - UMSA
rescalera@upb.edu

(Recibido el 15 de octubre 2011, aceptado para publicación el 20 de diciembre 2011)

RESUMEN

Se han construido y caracterizado cuatro foto-reactores tubulares de sección semi-circular, y se aplicaron al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con As(V), utilizando la técnica de la Remoción de Arsénico por Oxidación Solar (RAOS). Los concentradores solares fueron construidos reciclando materiales desechados: tubos de vidrio proveniente de lámparas de Ne, tubos de desagüe sanitario de 6" (PVC) y láminas de hojalata comercial, recubiertos por láminas de aluminio. Los diámetros de los foto-reactores fueron de 15 cm, 31,7 cm, 47,6 cm y 70,7 cm. Poseen una capacidad de radiación equivalente a 2,47, 4,73, 6,88 y 10,02 soles, respectivamente.

Pruebas simultáneas sin agitación en los cuatro foto-reactores, mostraron que la remoción de As en el foto-reactor de mayor diámetro es más rápida, con remociones mayores al 80% en todos los casos. Los tiempos de crecimiento de los flóculos hasta tamaños mayores a $0,45 \mu\text{m}$ (tamaño del microfiltro) fueron de 2-3, 3-4, 4-5 y 6-8 min para los foto-reactores de 71, 48, 32 y 15 cm de diámetro, respectivamente, para intensidades de radiación UVA integral incidente (290-390 nm) entre $56,8$ y $59,5 \text{ Wm}^{-2}$.

Pruebas de irradiación seguidas de agitación controlada a $18-22 \text{ s}^{-1}$ de gradiente de velocidad, mostraron que el foto-reactor de diámetro mayor acelera el proceso de formación de flóculos fácilmente sedimentables ($0,5 - 1,0 \text{ mm}$ de tamaño e índices de Willcomb de 6-8). Los tiempos de irradiación para los foto-reactores de 15 cm de diámetro (intensidad de radiación UVA efectiva de 141 Wm^{-2}), 32 cm de diámetro (274 Wm^{-2}), 48 cm de diámetro (409 Wm^{-2}) y 71 cm de diámetro (569 Wm^{-2}), fueron 15, 7,5, 5 y 3 min, respectivamente. Los tiempos de aparición del flóculo durante la agitación fueron inmediatos en todos los casos.

La relación empírica entre las velocidades de crecimiento de flóculos hasta $0,5 \text{ mm}$ y las intensidades de radiación UVA efectiva es lineal ($r = 0,990$), en el intervalo experimental estudiado. Esto significa que la generación de radicales libres en la solución, propiciada por la cantidad de fotones de diapasón UVA, es todavía la etapa limitante del proceso global de formación de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Cálculos de capacidad de tratamiento, en régimen continuo (considerando tiempos de residencia hidráulica iguales a los tiempos de irradiación), demuestran la mayor capacidad del foto-reactor de 71 cm de diámetro, logrando un flujo diario de 190 Lm^{-2} para una operación de 5 h por día. Desde el punto de vista económico y de su construcción, este foto-reactor es más práctico que los reactores de menor diámetro, por la menor cantidad de accesorios y materiales involucrados.

ABSTRACT

Four semi-circular section tubular photo-reactors have been constructed, characterized and applied to the treatment of ground waters contaminated with As(V) by means of solar oxidation and removal of arsenic (SORAS) technique, using a ferrous salt and sodium citrate as basic chemicals. The solar concentrators were built with recyclable waste materials, such as Ne lamp glass tubes and 6" PVC tubes and commercial steel thin plates covered by aluminum foil. The photo-reactors concentrate solar radiation from 2.5 to 10 times its natural intensity.

Simultaneous batch experiments without agitation, carried out in the photo-reactors, showed that the time periods for the growth of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ floccules up to a size larger than $0.45 \mu\text{m}$ were 2-3 min, 3-4 min, 4-5 min and 6-8 min for the solar concentrators of 71, 48, 32 y 15 cm in diameter, respectively, under a range of $57-60 \text{ Wm}^{-2}$ UVA integral (290-390 nm) incident radiation intensities, showing that removal rate was higher in the case of the large size photo-reactor. In all cases, arsenic removal efficiencies above 80% were accomplished within those time periods.

Batch irradiation experiments followed by controlled agitation (shear rate = $18 - 22 \text{ s}^{-1}$; 10 min agitation period) showed that the larger size photo-reactor accelerates the formation of settle-able floccules (particle size, $0.5 - 1.0 \text{ mm}$;

Willcomb index, 6-8). Elapsed irradiation times necessary for said formation were: 15, 7.5, 5 and 3 min for photo-reactors having effective UVA radiation intensities of 141, 274, 409 and 569 Wm^{-2} , respectively.

A linear relationship ($r = 0.990$) between floccule growth rates up to 0.5 mm and effective UVA radiation intensities was found, within the experimental range of conditions. This means that the generation of free radicals, due to the quantity of UVA range photons, is the limiting step for the global $\text{Fe}(\text{OH})_3$ floccule formation process.

Comparison of calculated treatment capacities among the photo-reactors, under continuous flow regime (considering hydraulic retention times equal to irradiation times), showed that 71 cm diameter concentrator has the largest capacity, 190 Lm^{-2} for a 5-h operation period under UVA irradiation intensities of 57-60 Wm^{-2} . From the economic point of view, this photo-reactor is more practical than the smaller size reactors, due the smaller quantities of materials and fittings involved.

Palabras Clave: Fotoreactor Tubular, Remoción de Arsénico en Aguas Subterráneas, Radiación Ultravioleta, Cinética de la Floculación.

Keywords: Tubular photo-Reactor, Solar Radiation Assisted Removal of Arsenic (SORAS), Groundwater, Flocculation Kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico en aguas de consumo humano ha afectado a más de 100 millones de personas en el mundo. El hidro-arsenicismo crónico se ha reportado principalmente poblaciones de países asiáticos (Bangladesh e India) y latinoamericanos (Chile y Argentina) [1-2]. El consumo permanente de arsénico provoca la intoxicación crónica debido a su acumulación en el organismo humano y la exposición prolongada a elevadas concentraciones de arsénico daña el sistema nervioso central, el hígado y la piel, resultando en la aparición de diversos tipos de cáncer, tales como el cáncer de la piel, de los pulmones y la hiperqueratosis [3-4].

Recientemente, en Bolivia se han detectado regiones en el altiplano, concretamente la cuenca del lago Poopó, en las que aguas de pozos poco profundos (hasta 30 m), poseen concentraciones de arsénico que sobre pasan hasta en 25 veces la norma boliviana de agua potable y la recomendación de la OMS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) [5].

Para prevenir la aparición de las enfermedades mencionadas, varios grupos de científicos han focalizado su atención en la remoción de arsénico mediante la aplicación de la radiación solar ultravioleta y se han desarrollado sistema caseros simples de tratamiento de aplicación inmediata, utilizando botellas PET. La técnica de Remoción de Arsénico Asistida por Oxidación Solar (RAOS), desarrollada por Hug *et al.* [6], ha sido aplicada con éxito relativo en Bangladesh, donde las concentraciones varían entre 100 y 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, logrando remover el As(III) con una eficacia del 50-70%. Esta técnica utiliza el Fe(III) proveniente de fuentes naturales y gotas de jugo de limón, en presencia de la luz solar para remover arsénico por adsorción con los óxidos de hierro que se generan en el proceso. Lara *et al.* [7] modificaron el método con la adición de una sal de Fe(II), obteniendo remociones mayores al 95% en aguas de alta concentración de As(V) contenido en las aguas del río Camarones ($1250 \mu\text{g L}^{-1}$).

Sin embargo, estos procesos son largos (duran entre 3 y 6 horas), su capacidad es limitada y se los ha utilizado, preferentemente para el consumo humano, sin tomar en cuenta los requerimientos de agua potable para bregaje de animales domésticos, agua para riego y/o la mayor demanda proveniente de postas sanitarias y escuelas rurales.

Con el propósito de contar con una alternativa tecnológica de mitigación de la contaminación de arsénico natural, que pueda ser utilizado para la prevención de las enfermedades mencionadas y satisfacer los mayores requerimientos indicados, el Centro de Investigaciones en Procesos Industriales y el Centro de Investigaciones Ópticas de la Universidad Privada Boliviana (UPB) desarrollaron un foto reactor de flujo continuo de buena capacidad ($130 \text{Lm}^{-2}\text{d}^{-1}$), para el tratamiento de aguas subterráneas con alto contenido de arsénico natural [8]. Los autores utilizaron el método RAOS modificado por Lara *et al.* [7], logrando remociones mayores al 98%. El foto-reactor fue construido con materiales reciclados, fácilmente accesibles (tubos de neón usados, canaletas de desagüe de PVC y papel de aluminio), logrando concentrar la radiación UVA integral hasta 2,8 veces la radiación solar incidente. Sin embargo, no se han reportado, todavía, estudios que relacionen la velocidad del proceso global con la intensidad de radiación efectiva que llega a las soluciones dentro del fotoreactor. Estos estudios podrían proporcionar resultados que permitan acelerar más aun el proceso.

Consiguientemente, el objetivo del presente estudio es proporcionar relaciones empíricas sobre la cinética del crecimiento los flóculos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que adsorben el arsénico total (As (V) y As(III)) en función de las intensidades de radiación UVA efectiva, utilizando concentradores solares de mayor capacidad y reducir tiempos de exposición para la obtención de altas remociones de arsénico. Los fotoreactores tubulares de sección semicircular, han sido construidos reciclando materiales desechables y baratos como los tubos de neón, tubería y accesorios plásticos de desagüe de alcantarilla, láminas de hojalata comercial y láminas de aluminio.

2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE CONCENTRADORES CIRCULARES

Se realizó la caracterización óptica de los foto-reactores, que son básicamente concentradores de sección semi-circular, Figura 1.

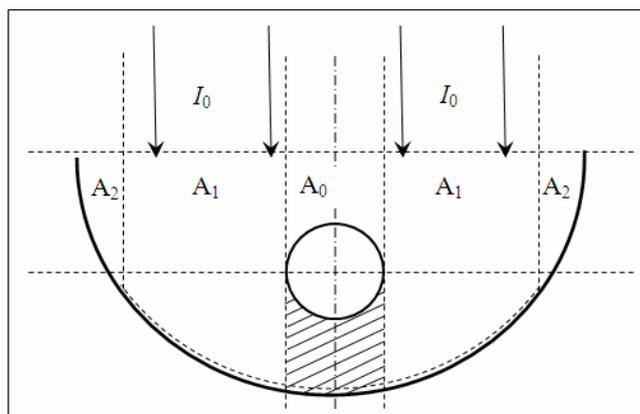


Figura 1- Esquema de diseño del reactor tubular.

En la construcción del colector de 0,15 m de diámetro, se utilizó un tubo de PVC, el cual fue cortado en dos partes de manera transversal para obtener dos semicircunferencias, Figura 1. Para los colectores de mayor diámetro (0,707 m; 0,476 m y 0,317 m), se cortaron láminas de hojalata y se doblaron manteniendo el radio de giro respectivo.

Como recipientes del agua sin tratar, se seleccionaron tubos de Ne incoloros (0,9 mm de espesor de pared), cuya transmitancia es más efectiva en el diapasón electromagnético de 290–390 nm (UVA). La Tabla 1 presenta resultados de mediciones de las transmitancias de diferentes calidades de tubos de Ne. Las medidas se efectuaron con un espectrofotómetro UV-Vis a 320, 365 y 400 nm de longitud de onda y con un radiómetro UVA integral.

TABLA 1- TRANSMITANCIA DE TUBOS DE NEÓN (0,9 mm de espesor)

| Muestra | Tinte de Color | Marca | Espectrofotómetro | | | Radiómetro UVA (290-390 nm) | | |
|-------------------|----------------|-----------|-------------------|-------------|-------------|--|--|-------|
| | | | %T 400 (nm) | %T 365 (nm) | %T 320 (nm) | Radiación incidente, (Wm ⁻²) | Radiación transmitida, (Wm ⁻²) | %T |
| 1 | Incoloro | Universal | 88,10 | 86,30 | 68,70 | 52,60 | 47,00 | 89,35 |
| 2 | Incoloro | Universal | 88,40 | 86,50 | 74,90 | 52,50 | 47,30 | 90,10 |
| 3 | Incoloro | Universal | 89,30 | 88,00 | 67,20 | 52,30 | 47,40 | 90,63 |
| 4 | Verde | Silvanya | 89,10 | 85,70 | 21,70 | 53,00 | 43,00 | 81,13 |
| 5 | Incoloro | Universal | 89,50 | 85,90 | 46,90 | 53,30 | 43,00 | 80,68 |
| 6 | Pardo | GE | 88,10 | 82,90 | 42,60 | 53,40 | 40,00 | 74,91 |
| 7 | Verde | Silvanya | 87,30 | 84,00 | 24,40 | 53,70 | 42,50 | 79,14 |
| 8 | Verde | Silvanya | 89,20 | 84,80 | 13,10 | 53,60 | 40,10 | 74,81 |
| Promedio | | | 88,63 | 85,51 | 44,94 | 53,05 | 43,79 | 82,59 |
| Desv. Est. | | | 0,77 | 1,59 | 23,73 | 0,53 | 3,08 | 6,59 |
| DER, % | | | 0,87 | 1,86 | 52,80 | 1,00 | 7,03 | 7,98 |

En el foco de cada colector, se dispusieron estos tubos de vidrio reciclados de 3,6 cm de diámetro como parte fundamental del reactor tubular.

Los concentradores fueron recubiertos de papel aluminio, para convertirlos en elementos colectores de radiación ultravioleta. El aluminio tiene un alto índice de reflectancia para el rango UVA del espectro solar electromagnético [9]

(a) Intensidades de radiación UVA recibidas dentro de los tubos

La estimación de la capacidad de concentración de los colectores solares, se efectuó usando las relaciones desarrolladas por Escalera y Ormachea [8], que consideran los valores medidos de las transmitancias y reflectancias del tubo de vidrio; las áreas perpendiculares a la radiación incidente A_0 y A_1 y la transmitancia de la solución contenida dentro del tubo. Estos parámetros fueron medidos experimentalmente en circunstancias reales al medio día y en días claros sin nubes. Los resultados se presentan en las Tablas 2 y 3.

TABLA 2- DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE LA POTENCIA REAL RECIBIDA EN EL INTERIOR DE LOS TUBOS

| Parámetro | Magnitud |
|---|----------|
| Area de incidencia sobre el tubo, A_0 , m^2 | 0,040 |
| Transmitancia del tubo, T_{tubo} | 0,826 |
| Reflectancia del aluminio, R_{Al} | 0,80 |
| Transmitancia de la solución, T_{As} | 0,50 |

TABLA 3- CAPACIDAD DE CONCENTRACIÓN DE LOS COLECTORES SOLARES

| Concentrador | Radio (m) | $2A_1$ (m^2) | P Colector y Tubo (W) | Nº de Soles |
|--------------|-----------|------------------|-----------------------|-------------|
| C1 | 0,091 | 0,083 | 0,099 | 2,47 |
| C2 | 0,159 | 0,220 | 0,189 | 4,73 |
| C3 | 0,238 | 0,350 | 0,275 | 6,88 |
| C4 | 0,354 | 0,540 | 0,401 | 10,02 |

3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

(a) Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico Merck y Sigma-Aldrich, excepto el citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) que fue de grado comercial de 98,68% de pureza. Para la foto-oxidación, se utilizó sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) como fuente de Fe(II). Se utilizó agua de pozo contaminada sintéticamente con arseniato dibásico de sodio $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$. Se preparó una solución stock de arsénico de 50 mg-As(V) L^{-1} para luego diluirla a una solución madre de 1000 μg -As(V) L^{-1} .

(b) Determinación de As total (As(V) y As(III)) y análisis físico-químico del agua subterránea

Las muestras tomadas con jeringas de plástico se filtraron inmediatamente con filtros de 0,45 μm antes de la marcha analítica. Debido a que, en aguas subterráneas, la presencia de fósforo pentavalente interfiere la determinación del As(V), se recurrió al método de espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros, el cual mide la concentración de arsénico total. Las muestras filtradas y decantadas se enviaron al Instituto de Investigaciones Químicas de la Universidad de Mayor de San Andrés, donde se cuenta con el equipo y los insumos necesarios para tal determinación.

Para tomar en cuenta la calidad del agua subterránea utilizada matriz, se determinaron los parámetros físico-químicos usuales, utilizando los procedimientos indicados en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [10]

(c) Procedimientos de remoción de arsénico

▪ **Pruebas batch sin agitación usando aguas subterráneas contaminadas sintéticamente**

Las pruebas se realizaron en los cuatro foto-reactores que se muestran en la Figura 2.



Figura 2 - Los concentradores solares en pleno proceso de foto-reacción.

El procedimiento típico utilizado para las pruebas de remoción de arsénico consistió en la exposición solar de 1 L de soluciones de As(V) de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua de pozo, dentro del fotoreactor tubular. Antes de la exposición, se adicionaron sulfato ferroso y citrato de sodio, en una relación molar de As:Citrato:Fe(II): 1:5:19, recomendada por Lara *et al.* [7] y se airearon las soluciones durante 5 min en el recinto de laboratorio (en ausencia de radiación UVA) para garantizar la presencia de suficiente oxígeno disuelto. Los fotoreactores permanecieron sin agitarse durante los tiempos de exposición. Se tomaron muestras cada minuto, excepto en el reactor más pequeño de 15 cm de diámetro (muestras cada dos minutos), durante los primeros 15 min de exposición. La radiación UVA integral se midió cada minuto con un radiómetro PCE-UV34 que mide la radiación en el intervalo de 290-390 nm.

▪ Pruebas batch con agitación controlada con aguas contaminadas sintéticamente

Se siguió el mismo procedimiento anterior con la siguiente variante: En los cuatro concentradores solares, se irradiaron 2 L de las soluciones de As(V) de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua de pozo durante tiempos apropiados para la aparición de flóculos cuando se agitan en forma controlada. Luego, dentro del recinto de laboratorio ($RUVA = 0,1 \text{ Wm}^{-2}$), se procedió a agitar las soluciones a 30-40 rpm en un vaso de precipitado de 2 L y con un agitador provisto de un aspa de 3" de largo por 1" de ancho colocada a 2,25" desde el fondo del vaso.

Durante la agitación, se determinaron los tiempos de aparición de flóculos visibles y luego se prolongaron los tiempos de agitación hasta 10 min. Se observaron los tamaños de flóculos y se calificaron mediante el Índice de Willcomb [11].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 4 muestra los resultados de los parámetros físico-químicos del agua de pozo utilizada en las corridas experimentales. Se puede observar la predominancia de los iones bicarbonato respecto de los otros aniones (nitrito, cloruro y sulfato). En cuanto a los cationes, el calcio, el sodio y el magnesio se presentan mayoritariamente. Estos resultados, son típicos de las aguas de pozos profundos del valle de Cochabamba. El agua no es potable desde el punto de vista físico-químico debido a la presencia de significativas concentraciones de arsénico disuelto, con valores que exceden el valor máximo aceptable establecido en la Norma Boliviana NB 512 [12]. Los demás parámetros satisfacen los valores normados.

▪ Pruebas batch sin agitación

La Figura 3 muestra el perfil temporal de las concentraciones de As total (As(V) y As(III)) obtenido en los cuatro fotoreactores. Se puede observar con claridad que el concentrador solar de mayor diámetro remueve el As con mayor rapidez, logrando disminuciones mayores al 80% en los primeros 3 minutos. En ese mismo periodo, los demás fotoreactores solo removieron el 10%. A partir de los 4 minutos, las concentraciones en estos reactores disminuyen drásticamente aunque más lentamente en el caso de la del reactor de 15 cm de diámetro. Este comportamiento se debe a que los flóculos coloidales que ya adsorben el As(V) tienen diferentes velocidades de crecimiento dependiendo de la intensidad de radiación UVA efectiva que penetra en las soluciones.

TABLA 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA DE POZO UTILIZADA EN LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES

| Parámetro | Unidad | Resultado | Valor máximo aceptable NB 512 [12] |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| Temperatura | °C | 20,7 | - |
| Conductancia específica | μS/cm | 546,3 | 1500 |
| pH | - | 8,1 | 6,5-9,0 |
| Alcalinidad total | mg-CaCO ₃ L ⁻¹ | 231,7 | 370 |
| Fluoruros | mg L ⁻¹ | 0,3 | 1,5 |
| Cloruros | mg L ⁻¹ | 3,4 | 250 |
| Nitratos | mg L ⁻¹ | 13,1 | 45 |
| Sulfatos | mg L ⁻¹ | 0,9 | 400 |
| Calcio | mg-Ca ⁺⁺ L ⁻¹ | 148,7 | 200 |
| Magnesio | mg-Mg ⁺⁺ L ⁻¹ | 14,1 | 150 |
| Sodio | mg L ⁻¹ | 45,7 | 200 |
| Potasio | mg L ⁻¹ | 1,5 | - |
| Hierro | mg L ⁻¹ | 0,1 | 0,3 |
| Zinc | mg L ⁻¹ | 1,5 | 5,0 |
| Cobre | mg L ⁻¹ | 0,5 | 1,0 |
| Arsénico | μg L ⁻¹ | 40-143,6 | 10 |

En el concentrador solar de 70,7 cm de diámetro, el tamaño de los flocúlos alcanzó el tamaño de los poros del filtro de 0,45 μm entre 2 y 3 min, en cambio en los reactores de 48, 32 y 15 cm de diámetro, los tiempos fueron de 3-4, 4-5 y 6-8 min, mostrando claramente el efecto de la mayor intensidad de radiación UVA efectiva (569 Wm⁻²) en el concentrador solar de mayor diámetro, logrando un crecimiento más acelerado en comparación con los demás concentradores.

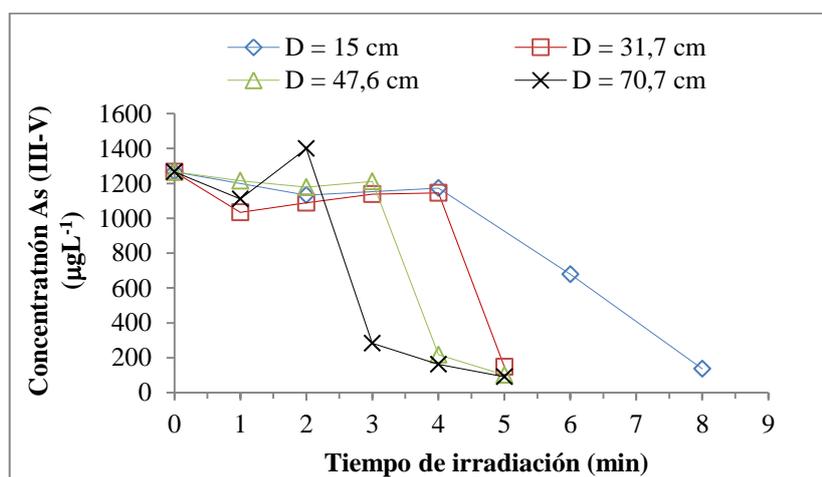


Figura 3 - Comparación de los perfiles de concentración de As total vs. tiempo en los concentradores solares, en aguas subterráneas contaminadas sintéticamente.

A partir de estas observaciones, se puede afirmar que la velocidad de crecimiento de los flocúlos depende de la intensidad de la radiación UVA efectiva que penetra en las soluciones. La mayor cantidad de fotones producidos por la mayor intensidad de radiación, permite la aceleración de la cadena de reacciones propuestas por Hug *et al.* [7]: la fotólisis del complejo citrato-Fe(III), la formación de los radicales libres hidroxilo (OH*) y superóxido O₂* y el H₂O₂ y finalmente la formación del precipitado de Fe₂O₃.

- Pruebas con agitación en aguas subterráneas contaminadas sintéticamente con $1000 \mu\text{g-As(V) L}^{-1}$ y análisis de la cinética del crecimiento de los flóculos

La Tabla 5 muestra los resultados de la comparación del desempeño de los concentradores solares en la formación y calidad de los flóculos, cuando se aplicó la técnica RAOS a agua subterránea contaminada artificialmente con $1000 \mu\text{g-As(V) L}^{-1}$, seguida de una agitación controlada a $18-22 \text{ s}^{-1}$ de gradiente de velocidad.

TABLA 5- COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS CONCENTRADORES SOLARES EN LA FORMACIÓN DE FLÓCULOS DE Fe(OH)_3

| Diámetro Reactor (m) | RUVA Incidente (Wm^{-2}) | RUVA Efectiva (Wm^{-2}) | Tiempo de Irradiación (min) | Tiempo de Aparición de Flóculos en Agitación (min) | Índice de Willcomb a 2-3 min de Agitación | Tamaño de flóculo (mm) |
|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--|---|------------------------|
| 0,150 | 57,2 | 141,3 | 15 | Inmediato | 6-8 | 0,5-1,0 |
| 0,317 | 57,9 | 273,9 | 7,5 | Inmediato | 6-8 | 0,5-1,0 |
| 0,476 | 59,5 | 409,4 | 5 | Inmediato | 6-8 | 0,5-1,0 |
| 0,707 | 56,8 | 569,1 | 3 | Inmediato | 6-8 | 0,5-1,0 |

Utilizando los resultados de la Tabla 5, se calcularon las velocidades de crecimiento del flóculo para cada concentrador, considerando el tiempo de irradiación apropiado para lograr un tamaño 0,5 mm. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos.

TABLA 6- VELOCIDADES DE CRECIMIENTO DEL FLÓCULO

| Diámetro de reactor (m) | RUVA incidente, (Wm^{-2}) | RUVA efectiva, (Wm^{-2}) | Velocidad de crecimiento de flóculo ($\mu\text{m min}^{-1}$) |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 0,150 | 57,2 | 141,3 | 33,3 |
| 0,317 | 57,9 | 273,9 | 66,7 |
| 0,476 | 59,5 | 409,4 | 100 |
| 0,707 | 56,8 | 569,1 | 166,7 |

A mayor intensidad de radiación UVA efectiva mayor es la velocidad de crecimiento de flóculo. La Figura 4 ilustra la dependencia lineal entre estos dos parámetros ($r = 0,990$). Esta tendencia significa que las concentraciones de sales de hierro y citratos no limitan la velocidad de crecimiento de los flóculos y que las etapas limitantes del proceso serían las reacciones que generan los radicales libres propiciados por la cantidad de fotones en el diapasón UVA (290-390 nm). Es decir, que todavía sería posible acelerar el proceso global a mayores intensidades de radiación UVA.

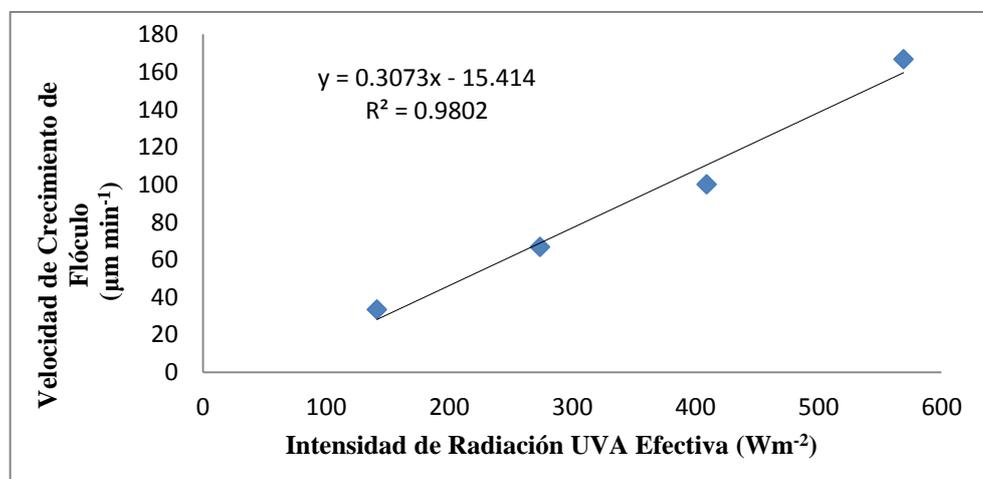


Figura 4- Relación empírica entre la velocidad de crecimiento de flóculos y la intensidad de radiación UVA efectiva, para concentradores solares.

▪ Análisis de la operación continúa

De la misma manera que en el estudio anterior [8] y conociendo los tiempos irradiación apropiados para el crecimiento de flóculos de buena sedimentabilidad, se calcularon los caudales diarios por metro cuadrado de reactor, considerando una operación diaria de 5 h (10 a.m. a 3 p.m.) en régimen continuo. La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos para tiempos de residencia hidráulica iguales a los tiempos de irradiación, en los cuatro reactores utilizados en el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas artificialmente con As (V).

TABLA 7- CAPACIDADES CALCULADAS PARA LOS CUATRO FOTOREACTORES EN OPERACIÓN DE REGIMEN CONTINUO

| Diámetro de Reactor (cm) | RUVA Incidente (Wm^{-2}) | RUVA Efectiva (Wm^{-2}) | Tiempo de Residencia Hidráulico (min) | Volumen por Unidad de Área (Lm^{-2}) | Flujo, ($\text{Lm}^{-2}\text{d}^{-1}$) |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 15,0 | 57,2 | 141,3 | 15 | 7,33 | 146,7 |
| 31,7 | 57,9 | 273,9 | 7,5 | 4,23 | 169,2 |
| 47,6 | 59,5 | 409,4 | 5,0 | 2,82 | 169,2 |
| 70,7 | 56,8 | 569,1 | 3,0 | 1,90 | 189,7 |

Se observa que el concentrador solar de mayor diámetro es el que posee la mayor capacidad de tratamiento. Esto significa que se utilizarían aproximadamente dos concentradores de 70,7 cm de diámetro por metro cuadrado, requiriendo sólo dos tubos de neón de 1 m de largo, menor cantidad de accesorios por tubo (conexiones, codos o mangueras de acoplamiento, soportes de ajuste y otros). De esta manera, el foto-reactor de mayor diámetro es más práctico y fácil de construir que el de 15 cm de diámetro, utilizado en el estudio anterior [8] con 6 concentradores de 15 cm cada uno.

5. CONCLUSIONES

- Se han construido y caracterizado cuatro foto-reactores tubulares de sección semi-circular, y aplicado al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con As(V), utilizando las técnicas de la Remoción de Arsénico por Oxidación Solar (RAOS). Los concentradores solares fueron construidos reciclando materiales desechados: tubos de vidrio proveniente de lámparas de Ne, tubos de desagüe sanitario de 6" (PVC) y láminas de hojalata comercial, recubiertos por láminas de aluminio. Los diámetros de los foto-reactores fueron de 15 cm, 31,7 cm, 47,6 cm y 70,7 cm. Poseen una capacidad de radiación equivalente a 2,47, 4,73, 6,88 y 10,02 soles, respectivamente.
- Pruebas simultáneas sin agitación realizadas aplicando la radiación UVA solar a aguas subterráneas contaminadas sintéticamente con As(V) en los cuatro foto-reactores, demostraron que la remoción de As en el foto-reactor de mayor diámetro es más rápida, logrando remociones mayores al 80% en todos los casos. Los tiempos de crecimiento de los flóculos hasta tamaños mayores a $0,45 \mu\text{m}$ (tamaño del microfiltro) fueron de 2-3 min, 3-4 min, 4-5 min y 6-8 min para los foto-reactores de 71, 48, 32 y 15 cm de diámetro, respectivamente, para intensidades de radiación UVA integral incidente (290-390 nm) entre 56,8 y $59,5 \text{ Wm}^{-2}$.
- Pruebas de irradiación seguidas de agitación controlada a $18\text{-}22 \text{ s}^{-1}$ de gradiente de velocidad, demostraron que el foto-reactor de diámetro mayor acelera el proceso de formación de flóculos fácilmente sedimentables. Los tiempos de irradiación para los foto-reactores de 15 cm de diámetro (intensidad de radiación UVA efectiva de 141 Wm^{-2}), 32 cm de diámetro (274 Wm^{-2}), 48 cm de diámetro (409 Wm^{-2}) y 71 cm de diámetro (569 Wm^{-2}) fueron 15, 7,5, 5 y 3 min, respectivamente. Los tiempos de aparición del flóculo durante la agitación fueron inmediatos en todos los casos.
- La relación empírica entre las velocidades de crecimiento de flóculos hasta 0,5 mm y las intensidades de radiación UVA efectiva es lineal ($r = 0,990$), en el intervalo experimental estudiado. Es decir que a mayor intensidad de radiación UVA integral (mayor cantidad de fotones), mayor velocidad de crecimiento de flóculos fácilmente sedimentables. Esto significa que la generación de radicales libres en la solución, propiciada por la cantidad de fotones de diapásón UVA (290-390 nm), es todavía la etapa limitante del proceso global de formación de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Cálculos de capacidad de tratamiento, en régimen continuo (considerando tiempos de residencia hidráulica iguales a los tiempos de irradiación), demuestran la mayor capacidad del foto-reactor de 71 cm de diámetro, logrando un flujo diario de 190 Lm^{-2} , para una operación de 5 h por día. Desde el punto de vista económico y de su

construcción, este foto-reactor es más práctico que los reactores de menor diámetro, por la menor cantidad de accesorios y materiales involucrados.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S.T. Hug et al. "Arsenic contamination of ground water: disastrous consequences in Bangladesh". EAWG News 49, 2001a, pp. 18–20.
- [2] L. Cornejo et al. "Remoción de Arsénico en aguas del río Camarones, Arica, Chile, utilizando la Tecnología RAOS modificada", en: Avances en tecnologías económicas solares para la desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS, Proyecto OEA AE141/2001, 2004, pp. 85–92.
- [3] A.H. Hall. "Chronic arsenic poisoning". Toxicology Letters 128, 2002, pp. 69–72.
- [4] N.M. Hanjani et al. "Chronic arsenicism from Chinese herbal medicine". *Cutis*, vol. 80, 2007, pp. 305–308.
- [5] O. Ramos et al. *Sources and behavior of arsenic and trace elements in groundwater and surface water in the Poopó Lake Basin, Bolivian Altiplano*. Environ Earth Sci. Published on line, 2011. DOI 10.1007/s12665-011-1288-1
- [6] S.T. Hug et al. "Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters". Environmental Science & Technology, vol. 10, 2001b, pp. 2114–2121.
- [7] F. Lara et al. "Solar-light assisted removal of Arsenic from natural water: effect of iron and citrate concentrations". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 81, 2006, pp. 1282–1287.
- [8] R. Escalera y M. Ormachea. "Remoción de As(V) asistida por oxidación UV solar (RAOS) en un foto-reactor tubular de sección circular." *Investigación & Desarrollo*, no. 9, Cochabamba, Bolivia, 2009, pp. 58-70.
- [9] J. Blanco et al. *Diseño de Reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones* .en "Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Capítulo 11, 200), pp. 253.
- [10] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; APHA, AWWA, WPCF; 20th Ed. 1999.
- [11] V. J. Arboleda. *Teoría y Práctica de la Purificación del Agua*. Mc Graw Hill, 3ª. Ed. 2000.
- [12] Instituto Boliviano de Normalización y Calidad (IBNORCA), *Norma Boliviana 512, Agua Potable – Requisitos*. Tercera Revisión, 2004.