Universidad Rey Juan Carlos

# Tesis Doctoral

## PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y DE ADSORCIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EN DISOLUCIONES ACUOSAS


Autora:

***Julia María Raez Tajuelo***

Directores:

***María José López Muñoz***

***Jesús María Arsuaga Ferreras***


Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

**2019**

Dña. **María José López Muñoz**, Profesora Titular de Ingeniería Química del Departamento Tecnología Química y Ambiental y D. **Jesús María Arsuaga Ferreras**, Profesor Titular del Departamento de Ciencias de la Educación, Lenguaje, Cultura y Artes, Ciencias Histórico-Jurídicas y Humanísticas y Lenguas Modernas, ambos de la Universidad Rey Juan Carlos,

**CERTIFICAN**:

Que el presente trabajo de investigación titulado "**Procesos fotocatalíticos y de adsorción para la eliminación de arsénico en disoluciones acuosas**" constituye la memoria que presenta la Licenciada en Ciencias Ambientales Dña. Julia María Raez Tajuelo para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Rey Juan Carlos y que ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles,

A de febrero de 2019

Fdo. María José López Muñoz

Fdo. Jesús Arsuaga Ferreras

# Agradecimientos

*Durante estos años han sido muchas las personas que han colaborado en el desarrollo de esta tesis doctoral y quiero expresar mi más sincera gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada.*

*En primer lugar, a la Dra. Dña. María José López Muñoz y el Dr. D. Jesús María Arsuaga Ferreras, mis directores de tesis, por compartir conmigo sus conocimientos, tiempo y dedicación. María José, gracias por confiar en mí para este trabajo, por compartir tus conocimientos e ideas. Sin tu entrega nada de esto no hubiera salido adelante.*

*Un especial agradecimiento a Amaya y Yolanda, por la ayuda prestada en todos estos años.*

*Da minha estância no Porto, o meu mais sincero agradecimento ao Professor J. L. Faria por me acolher na sua extraordinária equipa de trabalho, por estar sempre disponível para me ajudar em tudo o que necessitasse, e, acima de tudo, por me dar o privilégio de partilha do seu vasto conhecimento. Obrigada também à Cláudia, por me ensinar, pela sua disponibilidade e pelo seu caloroso acolhimento. Fizeste-me sentir em casa num país que não é o meu, mas que em parte já o sinto como tal.*

*Gracias a los técnicos de laboratorio, personal del GIQA y la URJC, especialmente a Belén, Juanma, Ainhoa, Eva y Rosa que han hecho posible con su trabajo y recomendaciones el desarrollo de esta tesis doctoral.*

*No puedo olvidar a mis amigos y todos mis compañeros de laboratorio y del GIQA con los cuales he compartido despacho e incontables horas de trabajo y numerosas comidas, especialmente a Alba, Ana, Pedro, Gema, Dani, María O. o mi Mili, Pedro, Clara, Isa, Mara, David, Jorge R., Ángela. Gracias a todos por escucharme, por vuestro apoyo y por los buenos y malos momentos, porque siempre aprendemos algo de ellos y yo aprendí que os tengo siempre ahí.*

*Quero também expressar o meu agradecimento a todos os meus companheiros da FEUP, por terem tornado tão fácil toda a minha estadia. Muito obrigada João, Raquel, Ana, Rita, Bruno, Naima, Salomé, Marina, Natalia, Ladislav. À Luisa e ao Sergio, pela sua grande amizade e por terem sido um grande apoio. À Maria José Sampaio, por toda a sua dedicação*

*Agradecer a mi familia y amigos el estar siempre ahí y ser un apoyo constante a pesar de este último año de locura. A mis padres por dármelo todo y hacerme ser quien soy, por enseñarme que no se consigue nada sin esfuerzo y, por eso, hay que luchar por lo que queremos. Por último, y no por ello menos importante, a Antonio, por no rendirse nunca conmigo, cuidar de mí, y ayudarme en todo y más. Sin ti este trabajo no habría sido posible. Muchas gracias, hoy y siempre.*

"Lo que sabemos es una gota de agua,
lo que ignoramos es el océano"

**Isaac Newton**

# ÍNDICE

**ABSTRACT** ..... I

**RESUMEN** ..... 1

**1. INTRODUCCIÓN** ..... 13

**1.1. EL CONTEXTO ACTUAL DEL AGUA** ..... 15

**1.2. EL ARSÉNICO EN EL AGUA** ..... 16

1.2.1. ESPECIACIÓN ..... 17

1.2.2. ORIGEN ..... 18

1.2.3. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL ..... 19

1.2.4. EFECTOS SOBRE LA SALUD ..... 21

1.2.5. MARCO LEGISLATIVO ..... 22

1.2.6. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON ARSÉNICO ..... 24

**1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA** ..... 25

1.3.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA ..... 26

1.3.2. SEMICONDUCTORES ..... 29

1.3.3. FUNDAMENTO TEÓRICO ..... 31

1.3.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO ..... 33

1.3.6. FOTOCATALIZADORES ..... 34

1.3.5.a) DIÓXIDO DE TITANIO ($TiO_2$) ..... 35

1.3.5.b) NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-$C_3N_4$) ..... 39

1.3.7. SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS CON FOTOCATALIZADORES INMOVILIZADOS ..... 42

1.3.8. ESTADO DEL ARTE DE LA ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ARSÉNICO EN AGUA ..... 43

**1.4. ADSORCIÓN** ..... 50

1.4.1. FUNDAMENTO TEÓRICO ..... 50

1.4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN ..... 51

1.4.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN ..... 57

1.4.4. HIERRO METÁLICO COMO ADSORBENTE ..... 58

1.4.5. ESTADO DEL ARTE DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO ..... 61

**2. OBJETIVOS ..... 67**

**3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES ..... 71**

**3.1. REACTIVOS EMPLEADOS ..... 73**

**3.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES ..... 75**

3.2.1. NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO (NZVI) ..... 75

3.2.2. MATERIALES COMPUESTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO ($TiO_2$/NZVI) 77

3.2.3. NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (G-$C_3N_4$ Y G-$C_3N_4$ T500) ..... 78

**3.3. INMOVILIZACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO ..... 79**

**3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES ..... 80**

3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) ..... 81

3.4.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) ..... 82

3.4.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) ..... 83

3.4.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO: MÉTODO BET ..... 83

3.4.5. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV/VIS (DR UV/VIS) ..... 86

3.4.6. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-AES) ..... 87

3.4.7. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) ..... 88

**3.5. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS ..... 89**

3.5.1. SISTEMA DE REACCIÓN CON LÁMPARA DE ULTRAVIOLETA ..... 89

3.5.2. SISTEMA DE REACCIÓN CON LEDS ..... 92

**3.6. ENSAYOS DE ADSORCIÓN ..... 93**

3.6.1. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ..... 94

3.6.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN ..... 94

**3.7. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA ..... 96**

3.7.1. MÉTODO COLORIMÉTRICO BASADO EN LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO ARSENIATO-MOLIBDATO ..... 96

3.7.2. ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS (HG-AFS) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO EN DISOLUCIÓN ..... 99

3.7.3. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) ACOPLADA A ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS ..... 102

**4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ..... 105**

**BLOQUE I. ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y DE ADSORCIÓN EMPLEANDO $TiO_2$ P25 Y CATALIZADORES DE HIERRO EN SUSPENSIÓN..... 109**

**4.1. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO P25..... 111**

4.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO ..... 112

4.1.2. ADSORCIÓN DE ESPECIES ARSENICALES EN MEDIO ACUOSO SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO ..... 114

4.1.2.a) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE ARSÉNICO EN DISOLUCIÓN Y CANTIDAD DE ADSORBENTE ... 115

4.1.2.b) INFLUENCIA DE LA COEXISTENCIA DE AS(III) Y AS(V) EN DISOLUCIÓN ..... 119

4.1.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO ..... 122

4.1.3.a) ADSORCIÓN DE AS(III) SOBRE $TiO_2$..... 122

4.1.3.b) ADSORCIÓN DE AS(V) SOBRE $TiO_2$ ..... 130

4.1.4. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO ..... 139

4.1.4.a) INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE $TiO_2$ EMPLEADO ..... 140

4.1.4.b) INFLUENCIA DEL PH DEL MEDIO Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE AS(III) EN LA DISOLUCIÓN ..... 142

**4.2. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO HIERRO METÁLICO (ZVI Y NZVI) ..... 147**

4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE HIERRO ..... 148

4.2.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO SOBRE HIERRO METÁLICO ..... 155

4.2.2.a) ADSORCIÓN DE AS(III) Y AS(V) SOBRE ZVI Y NZVI. ..... 155

4.2.2.b) ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO UN SISTEMA COMBINADO DE $TiO_2$+ZVI..... 158

4.2.2.c) INFLUENCIA DE LA COEXISTENCIA DE AS(III) Y AS(V) EN DISOLUCIÓN EN LA ADSORCIÓN SOBRE NZVI ..... 161

4.2.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO NZVI ..... 162

4.2.3.a) ADSORCIÓN DE AS(III) SOBRE NZVI ..... 163

4.2.3.b) ADSORCIÓN DE AS(V) SOBRE NZVI..... 168

4.2.4. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO HIERRO METÁLICO ..... 175

4.2.4.a) SISTEMA INDIVIDUAL DE HIERRO METÁLICO (ZVI Y NZVI) ..... 175

4.2.4.b) INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ZVI EMPLEADA EN EL SISTEMA COMBINADO $TiO_2$+ZVI..... 182

4.2.4.c) SISTEMA COMBINADO DE $TiO_2$ Y NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO ($TiO_2$+NZVI) ..... 190

**4.3. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS ($TiO_2$/NZVI) ..... 193**

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS ..... 194

4.3.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS ..... 200

4.3.3.a) ADSORCIÓN DE AS(III) SOBRE $TiO_2$/NZVI ..... 200

4.3.3.b) ADSORCIÓN DE AS(V) SOBRE $TiO_2$/NZVI ..... 204

4.3.3. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y HIERRO METÁLICO ..... 208

**BLOQUE II. ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y DE ADSORCIÓN EMPLEANDO CATALIZADORES INMOVILIZADOS Y CON FÁCILES PROPIEDADES DE RECUPERACIÓN. ..... 213**

**4.4. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO ..... 215**

4.4.1. INMOVILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO ..... 216

4.4.2. EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DEL DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO ..... 218

4.4.2.a) INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INMOVILIZACIÓN EMPLEADO ..... 218

4.4.2.b) EFECTO DEL pH EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL $TiO_2$ INMOVILIZADO ..... 222

4.4.2.c) COMPARACIÓN ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL $TiO_2$ EN SUSPENSIÓN E INMOVILIZADO ..... 223

4.4.2.d) EFECTO DE LA DISMINUCIÓN DE LA CANTIDAD DE $TiO_2$ EN LA SUSPENSIÓN DE INMERSIÓN ..... 225

4.4.3. REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL INMOVILIZADO ..... 228

**4.5. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO Y HIERRO METÁLICO ..... 230**

4.5.1. PRUEBAS DE INMOVILIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO ..... 231

4.5.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ZVI AL SISTEMA CON $TiO_2$ INMOVILIZADO ..... 232

4.5.2.a) EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES: $TiO_2$ INMOVILIZADO Y ZVI. ..... 235

4.5.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE nZVI AL SISTEMA CON $TiO_2$ INMOVILIZADO ..... 236

**BLOQUE III. ELIMINACIÓN DE As(III) DE SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EMPLEANDO MATERIALES DE CARBONO. ..... 243**

**4.6. ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ..... 245**

4.6.1. CARACTERIZACIÓN DEL NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ..... 246

4.6.2. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ..... 248

4.6.2.a) INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE ONDA EMPLEADA EN LA IRRADIACIÓN ..... 248

4.6.2.b) ESTUDIO DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ARSÉNICO CON g-$C_3N_4$ ..... 251

**5. CONCLUSIONES ..... 257**

**6. RECOMENDACIONES ..... 263**

**7. BIBLIOGRAFÍA ..... 267**

**ANEXO ..... 299**

# ABSTRACT

## SUMMARY OUTLINE

This work aimed to study the removal of arsenic from aqueous solution by photocatalytic and adsorption processes. The manuscript is organized in five parts. The introductory revision, as being the state of the art of the topic, corresponds to Part 1. Part 2 presents the thesis motivation that accounts for this work. In Part 3, the synthesis of catalysts, procedures for the immobilization of $TiO_2$, the experimental setups and analytical techniques, and the characterization techniques used to obtain the experimental results are described. Part 4 consists on the report of the experimental results and discussion of arsenic removal from aqueous systems by photocatalytic and adsorption processes using titanium dioxide ($TiO_2$) and iron materials in slurry (Chapter 4.1) and immobilized (Chapter 4.2) configuration, and graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$) in suspension (Chapter 4.3). On Chapter 4.1, it is evaluated the efficacy of commercial catalysts ($TiO_2$ and zero-valent iron or ZVI) and synthesized catalysts (nano-scale ZVI, nZVI, and composites of $TiO_2$/nZVI with different $TiO_2$:Fe ratio ).Chapter 4.2 is devoted to the study of photocatalytic activity and reutilization feasibility of immobilized $TiO_2$ over different pH conditions, in the presence or absence of ZVI and nZVI. Chapter 4.3 includes the study of the activity of g-$C_3N_4$ and g-$C_3N_4$ T500 (exfoliated) for the oxidation of As(III) under UV-LED and visible-LED irradiation and the mechanism of this oxidation. Finally, Part 5 summarizes the main conclusions of this work.

# 1. INTRODUCTION

Water is a critical resource essential for life. The idea that most of the Earth's surface is composed of water has led to think that is a renewable and unlimited resource; however, less than 1% of total is free fresh water. The increase in demand of clean water supplies due to population growth, fast development of industrialization and long-term droughts has become a concern throughout the world (WWAP 2016). Nowadays, the presence of pollutants of different nature, among which arsenic, has decreased the quality of water causing serious threats to human health due to the high number of people affected. Arsenic appears in water due to a combination of natural processes, mainly by solution of rocks and soils that contain this element, and anthropogenic sources such as mining, the burning of fossil fuels, use of wood preservatives, and herbicides and pesticides production. The presence of arsenic in superficial and groundwater has been reported in many parts of the world, highlighting the dangerous levels of this element in the groundwater of many countries in America, East and South of Asia (Jain and Ali 2000; Shankar, Shanker, and Shikha 2014). Ingestion, inhalation, and skin absorption are the crucial input path of arsenic in the human body. Several epidemiological studies have reported the association between exposure to arsenic and the increased risks of carcinogenic and systemic health effects as respiratory irritations, nauseas, skin and neurological lesions (ATSDR 2007). For all this, the World Health Organization (WHO) has categorized arsenic as one of the ten chemical lines of greatest concern for public health and recommends a maximum concentration of 10 μg $L^{-1}$ (ppb) of arsenic in drinking water (World Health Organization 2001).

The inorganic arsenic compounds present in water, arsenite As(III) and arsenate As(V), are the more frequent and severally more toxic than the organic derivatives. Arsenic is present as oxyanions depending on the redox potential and pH of the aqueous system. Among inorganic arsenic species, As(V) is the least toxic and easiest to remove. For this reason, the conventional treatment for arsenic

removal from water involves a previous stage of As(III) oxidation to As(V), generally by the addition of chemicals such as chlorine, chlorine dioxide, ozone, hydrogen peroxide or permanganate, followed by the removal of As(V) by adsorption, co-precipitation/adsorption, anion exchange or reverse osmosis among other processes (Jain and Ali 2000; Singh et al. 2015).

Advanced oxidation processes (AOPs) can be a good alternative to the conventional treatments of water polluted with arsenic. AOPs are characterized by the *in situ* production of highly oxidant species that can remove a variety of pollutants in aqueous systems (Andreozzi 1999). Among them, heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising technique, able to achieve the complete oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solution by using of a suitable photocatalyst. In comparison to chemical oxidation, the photocatalytic process is cheaper, and reusable, not demanding the addition of toxic chemicals (Bissen et al. 2001). Titanium dioxide ($TiO_2$) is the most used photocatalyst for this purpose mainly due to its high photocatalytic activity, chemical stability, and low price. However, once As(V) species are generated the adsorption capacity of $TiO_2$ for them is very limited, thus resulting in an inefficient removal of the formed arsenate (Ferguson, Hoffmann, and Hering 2005). The use of zero-valent iron (ZVI) has proved to be effective for the removal or arsenic compounds from aqueous systems, achieving better results when nanoparticles of ZVI (denoted as nZVI) are employed. The advantages of zero-valent iron use compared to other methods include low cost, handling and scalability simplicity along with the ability for simultaneous removal of As(V) and As(III) without pre-oxidation stage (Sun et al. 2006). This capacity has been attributed to the adsorption of arsenic on the iron oxides/hydroxides generated at the surface of ZVI particles by oxidation during the reactions (Manning et al. 2002).

Most of works on photocatalysis refers to slurry systems, where the catalyst particles are suspended by magnetic stirring within the aqueous solutions. However, the main disadvantage of this mode of operation is the difficulty to separate the catalyst from treated solutions, requiring an additional costly step to recover it. To avoid this drawback, in the case of $TiO_2$, , previous studies have reported its immobilization on different materials among which, glass is the most employed because it yields the best results (Shan, Ghazi, and Rashid 2010). Nevertheless, in comparison to slurry operation, the immobilized systems present a worse photon accessibility up to the catalyst and lower area-to-volume ratio which can lead to mass transfer limitations and slower reaction rates (Manassero, Satuf, and Alfano 2017).

On the other hand, the broad bandgap of $TiO_2$ (~3.2 eV) limits its absorption of energy to the UV region of the electromagnetic spectrum, which only represents the 4-5% of the whole solar radiation that the Earth's surface receives, therefore showing poor performances under visible light irradiation For this reason, novel materials with good visible light response as polymeric graphitic

carbon nitride (g-$C_3N_4$) have attracted intensive attention for photocatalytic applications. g-$C_3N_4$, a metal-free photocatalyst composed of carbon and nitrogen, is synthesized by polycondensation of nitrogen-rich precursors such as dicyandiamide, melamine or urea (J. Wen et al. 2017). The pristine g-$C_3N_4$, however, usually shows a restricted photocatalytic efficiency, due to its low surface area and the fast recombination of photogenerated electron-hole pairs (Bellardita et al. 2018) Therefore, different post-treatments are applying to g-$C_3N_4$ to improve its photocatalytic activity, such as calcination or attack with acids, yielding promising results (Lima et al. 2017).

## 2. THESIS MOTIVATION

The objective proposed for this doctoral thesis was the evaluation of combined photocatalytic and adsorption treatments for the removal of arsenic from aqueous systems. With this aim the performance of commercial materials, $TiO_2$ and metallic iron (ZVI), and synthesized materials, nanometric metallic iron (nZVI) and $TiO_2$/nZVI composites with different weight ratio of $TiO_2$:Fe was investigated using a discontinuous slurry photoreactor. The common use of $TiO_2$ in slurry systems has several drawbacks, such as its removal from treated water and its associated cost. For this reason, the use of immobilized $TiO_2$ can be an option for minimize these problems. The immobilization of $TiO_2$ by three different methods on a glass support transparent to ultraviolet radiation and the corresponding photocatalytic activity for the oxidation of arsenic was studied. Moreover, the effect of the addition of ZVI and nZVI in the photocatalytic system with immobilized $TiO_2$ was assessed for the elimination of arsenic from aqueous solutions at different pH values. Finally, the synthesis of graphitic carbon nitride, bulk (g-$C_3N_4$) and exfoliated (g-$C_3N_4$ T500) and their evaluation of the photocatalytic oxidation of As(III) employing UV-LED and visible-LED irradiation was carried out. To end, the mechanism of As(III) oxidation with g-$C_3N_4$ T500 was also studied by employing different active species scavengers.

## 3. EXPERIMENTAL SETUPS AND ANALYTICAL TECHNIQUES

### 3.1. SYNTHESIS OF CATALYSTS

In this work, three types of materials were synthesized in the laboratory: nanometric zero-valent iron (nZVI), $TiO_2$/nZVI composites, and graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$). The synthesis procedure followed for each one is described below.

a) **nZVI**: The ZVI nanoparticles were synthesized according to a modified method described elsewhere (Ponder, Darab, and Mallouk 2000), by preparing a solution of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.4 M in in 200 ml of water and ethanol (70:30 v/v), and adjusting the pH to 6.8 with NaOH 3.8 M. Then, $NaBH_4$ was added to the mixture to reduce ferrous ions to Fe(0). The metallic iron was well homogenized and washed with a solution of water and ethanol. Finally, the solid material was recovered by filtration and dried under vacuum.

b) **$TiO_2$/nZVI composites**: The synthesis of these materials was based on the addition of $TiO_2$ P25 into the synthesis medium of nZVI once the iron sulphate solution was completed. 1, 3, 5, 7, or 10 g of titanium dioxide were added to obtain $TiO_2$/nZVI composites with different $TiO_2$:Fe theoretical mass ratios of 0.5:1, 1.5:1, 2.5:1, 3.5:1 and 5:1, respectively.

c) **g-$C_3N_4$** and **g-$C_3N_4$ T500**: dicyandiamide was sequentially calcined at 450 °C for2 h and 550 °C for4 h. After cooling, the material was washed with Milli-Q water and dried at 100 °C overnight. The exfoliation of the catalyst was carried out by calcination at 500 °C (2 h). The resulting material was denoted as g-$C_3N_4$ T500 (Svoboda et al. 2018).

## 3.2. PROCEDURES FOR THE IMMOBILIZATION OF $TiO_2$

$TiO_2$ was immobilized over a borosilicate glass hollow cylinder (235x60 mm) with one closed side. First, the support was immersed into a KOH/isopropanol (0.5 M) solution for 1 day in order to attain a net negative charge on the glass walls. Afterwards, it was rinsed and dried. Then, the preparation of the catalyst was carried out with an acidic suspension of 200 $g \cdot L^{-1}$ of $TiO_2$ (pH 2, adjusted with HCl 3 M), thus favoring the interaction of the positively charged titania particles with the borosilicate glass support (van Grieken et al. 2009). The $TiO_2$ immobilization process was carried out by three different methods: dip coating, rotational coating, and sponge coating.

a) **Dip coating** (DC): the glass support was immersed vertically into the suspension for 5 min and pulled out at a withdrawing rate of 1 $mm \cdot s^{-1}$

b) **Rotational coating** (RC): a part of the cylinder was dipped horizontally into the $TiO_2$ suspension and turned on its axis at a rotation speed of 9 $° \cdot s^{-1}$ for 2 min.

c) **Sponge coating** (SC): the support was manually soaking with the $TiO_2$ suspension by means of a porous sponge.

After coating, all supports were dried at 110 °C (900 min) and calcined at 550 °C for 2 h to get a better adhesion of the catalyst to the support. For every immobilization method 1, 2 and 3 coating cycles were carried out.

The amount of $TiO_2$ immobilized was determined by the difference between the weight of the glass support before and after titania impregnation.

## 3.3. EXPERIMENTAL SETUPS

Different setups were arranged to assess the adsorption capacity and photocatalytic activity of the commercial and prepared catalysts.

a) **Photocatalytic experiments:**

- Reaction system with UV lamp: The photocatalytic reactions were performed in a 1 L cylindrical batch reactor irradiated with an immersion-type medium-pressure mercury lamp (Heraeus TQ-150, $\lambda_{max}$ = 365 nm) under air flow (0.1 $L \cdot min^{-1}$). Magnetic stirring was used for the homogenization of the solution and suspension of catalyst.

  This experimental system was also used for the reactions carried out with immobilized $TiO_2$. In this occasion, the lamp was placed concentrically within the glass cylinder supporting the immobilized $TiO_2$ and the whole set was axially immersed into the cylindrical reactor; freely open at the top, which hold the aqueous solution.
- Reaction system with LEDs: a similar reactor was employed, but with lower capacity, 200 mL. The reaction was performed with two analog irradiation systems equipped with 4 LEDs whose emission lines peaked at 382 nm (UV light) and 417 nm (visible light). An air flow generated with a compressor was employed for the aeration of the solutions.

b) **Adsorption experiments:**

- Adsorption study: The experimental installation used to carry out the tests was the same utilized for the photocatalytic reactions (1 L reactor) but in absence of irradiation.
- Equilibrium study: The experiments were carried out inside ISO bottles of 100 mL, where 45 mL of the arsenic solution was introduced. After adjusting the pH of solutions to the desired value 3, 5, 7, 8.1 natural pH of As(V)/9.2, As(III) in water, and 12 the adsorbent was added and the mixture stirred at room temperature for 20-24 h. Initial concentrations of As (III) and As (V) were selected in the range 1-250 $mg \cdot L^{-1}$ppm. The adsorbent (1 $g \cdot L^{-1}$) was dispersed by magnetic stirring.

In all cases, aliquots were taken throughout reaction time and filtered with 0.22 μm nylon membranes prior to their analysis.

## 3.4. ANALYTICAL TECHNIQUES

The quantification of dissolved arsenic concentration in the range 1-10 $mg \cdot L^{-1}$ was performed by a colorimetric method, based on the formation of the arsenate-molybdate blue complex and spectrophotometric analysis by ultraviolet-visible absorption spectroscopy (JASCO V-630 spectrometer). The determination of the concentration of As(III) was carried out by difference between the total concentration of arsenic in a sample, previously oxidized by the addition of potassium permanganate, and the initial concentration of dissolved As(V).

When the detected concentration of arsenic in solution was less than 1 ppm, the analysis was additionally performed by atomic fluorescence spectroscopy with hydride generation (HG-AFS) (PSA 10.055 Millenium Excalibur) coupled to high-performance liquid chromatography for the separation of arsenite and arsenate species. This technique is the most appropriate for the quantification of arsenic when concentration is below 500 ppb.

The concentration of dissolved iron and the real wt.% $TiO_2$:Fe ratio in composites materials was obtained by means of a Varian Vista AX inductive coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES).

## 3.5. CHARACTERIZATION TECHNIQUES

The catalysts were characterized by different techniques. The crystalline phases were determined by powder X-ray diffraction (XRD) using Cu Kα radiation as the X-ray source (Philips X-PERT MPD).

The morphology, elemental composition and structure of the solids were examined by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The experiments were carried out in a XL30 ESEM Philips microscope.

Transmission electron microscopy (TEM) was used to obtain the size, structure and degree of dispersion of the materials. TEM images, Energy-Dispersive X-ray (EDX) microanalysis and Low Energy Electron Diffraction (LEED) analysis were conducted with a JEOL JEM-2000 FX instrument at 200 kV.

The surface area ($S_{BET}$) of the materials was determined according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K obtained with a Micromeritics Tristar 3000 instrument. Previously, two degasification steps under nitrogen at 363 K and 373 K were carried out.

Temperature programmed reduction (TPR) experiments of iron materials were performed with a Micromeritics Autochem 2910 equipment. The samples were previously heated until 683 K and cooled to 333 K for its degasification. Afterwards, the TPR profile was obtained by flowing 10 % $H_2$ in Ar from 373 K to 1173 K with a heating rate of 10 °C·min$^{-1}$.

The band gap of the photocatalysts was determined by UV-visible diffuse reflectance spectrophotometry (UV-VIS-DRS) using a Varian Cary 500 Scan UV VIS NIR spectrophotometer equipped with an integrating sphere. In order to determine the band gap, UV-vis diffuse reflection spectra were converted from reflection to absorbance by the Kubelka-Munk method.

# 4. RESULTS AND DISCUSSION

## 4.1. REMOVAL OF ARSENIC FROM AQUEOUS SYSTEMS BY PHOTOCATALYTIC AND ADSORPTION PROCESSES USING SUSPENDED $TiO_2$ AND IRON MATERIALS.

This chapter presents the main results obtained in this work for the treatment of waters contaminated by arsenic using suspended catalysts. The effectiveness of $TiO_2$ P25, micro- and nanometric size zero-valent iron and synthesized $TiO_2$/nZVI composite materials with different wt.% $TiO_2$:Fe ratio was evaluated.

### 4.1.1. $TiO_2$ P25

The XRD of $TiO_2$ P25 revealed the presence of a mixture of anatase (≈80%) and rutile (≈20%). The nitrogen adsorption-desorption isotherms of $TiO_2$ P25 was in accordance with classical type II isotherm of IUPAC classifications indicating that the catalyst was not porous. The specific surface area calculated according to the Brunauer-Emmert-Teller (BET) method was 51 m$^2$·g$^{-1}$. The calculated band gap was 3,6 eV (λ = 344 nm).

Taking into consideration the influence that the adsorption of the pollutants can have on the overall photocatalytic process, previous studies focused on the adsorption of As(III) and As(V) over $TiO_2$ as a function of time were initially carried out. The influence of the initial concentration of arsenic on the adsorption over 1 g·L$^{-1}$ was studied for 10, 20 and 30 ppm of arsenic in solution at acid (pH 3) and basic (≈9.2, natural of As(III) and ≈8.2, natural of As(V)) pH values. The influence of the load of catalyst in the system was also evaluated for an initial arsenic concentration of 10 ppm with 1 and 0.25 g·L$^{-1}$ of $TiO_2$, both at acid and basic pH values. The experiments lasted 3 h.

The kinetics profiles showed in all cases a fast adsorption of arsenic on the titania surface. After the first minute of contact between $TiO_2$ and the aqueous solution, it was observed the uptake of more than 95% of the total arsenic finally adsorbed. This was followed by a slow removal that gradually approached an equilibrium condition within 3 h or even less time in most cases. The absolute value of arsenic uptaken from the solution varied between 7.5 and 2.9 ppm, depending on the experimental conditions as explained below. For analogous As initial concentration and pH, the arsenic removal efficiency was improved as $TiO_2$ load was increased in agreement with the higher number of active sites available for adsorption. On the other hand, the absolute value of arsenic removed from the aqueous systems diminished as the initial As concentration was decreased, what is consistent with a decrease of the concentration gradient of solute between the bulk of the solution and the surface of titania (Bang, Patel, et al. 2005). The influence of pH was opposite for the two arsenic species. The best efficiency for As(III) removal was obtained at the higher pH for all initial As concentrations whereas the adsorption efficiency of As(V) was improved by decreasing the pH from 8.2 to 3. The effect of the coexistence of both species on the adsorption process of was also analyzed at both pH conditions, as during the photocatalytic oxidation of As(III) to As(V) both species can be simultaneously present in the solution. In basic solution As(III) was predominantly adsorbed onto $TiO_2$, whereas in acidic solution the adsorption of As(V) was clearly favored over the adsorption of As(III).

The adsorption isotherms were determined in order to characterize the adsorption equilibria of arsenic species, As(III) and As(V), over $TiO_2$. Equilibrium isotherms were obtained by varying the initial aqueous arsenic concentration from 1 to 250 $mg \cdot L^{-1}$ at initial pH values of 3, 5, 7, 8.1/9.2 (natural pH of As(V) and As(III), respectively) and 12, with 1 $g \cdot L^{-1}$ of $TiO_2$. The data obtained were adjusted to the theoretical models of Langmuir, Freundlich and Sips.

The best fits to the experimental data of both As(III) and As(V) adsorption were obtained with the Sips isotherm, according to the regression coefficients for non-linear plots attained with this model. In agreement with previous results, the adsorption capacity ($Q_0$, expressed in As $mg \cdot g^{-1}$ of $TiO_2$) increased with pH in the range 3-9 for As(III) and had the opposite trend, i.e. diminished with the increase of pH in the 3-12 range, for As(V). There was a fair agreement between the experimental and calculated data, although in general terms, the predicted values were always a bit higher than the real ones. For As(III), it was calculated that the uptake capacity of As(III) ($Q_0$) would be maximum at pH 7 (12.5 mg of arsenic per gram of $TiO_2$) whereas the minimum value of $Q_0$ would be obtained at pH 3 (2.9 mg As(III) /gram $TiO_2$). On the other hand, the model predicted that the As(V) adsorption capacities could attain a maximum value of 18.5 $mg \cdot L^{-1}$ at pH 3, in contrast to the low $Q_0$ value, 1 $mg \cdot g^{-1}$, that would be expected at pH 12. Finally, it should be noted that

more As(V) than As(III) was adsorbed on $TiO_2$. The results obtained clearly confirmed the dependence on pH of the adsorption of arsenic on $TiO_2$, explained mostly in terms of electrostatic interaction between the catalyst surface and the arsenic species in water. At pH values of the solution lower than the zero point charge ($pH_{zpc}$) of $TiO_2$ P25 (ca. 6.8) the titania surface will be positively charged besides negatively charged at pH higher of this value (Kosmulski 2002). As(III) exhibits the species forms in aqueous solution: $H_3AsO_3$ ($pK_{a1}$ = 9.1), $H_2AsO_3^-$ ($pK_{a2}$ = 12.1) and $HAsO_3^{2-}$ ($pK_{a3}$ = 12.7) (Sharma and Sohn 2009). As the solution becomes acidic, the adsorbent presents a positive net charge on its surface and the adsorption of the neutral As(III), $H_3AsO_3$, is low (Nabi, Asalm, and Qazi 2009). The improved of As(III) adsorption observed around pH 9 suggest that the electrostatic terms did not control the adsorption process in these conditions. This can be explained by the release of a proton of $H_3AsO_3$ which can remove a hydroxide from the surface function layer of $TiO_2$ to create new adsorption centers with positive charge where the anions of As(III) can be adsorbed (Dutta et al. 2004). At pH > 9.2, the adsorption decreases due to the electrostatic repulsion between $H_2AsO_3^-$ and the negative charge surface of $TiO_2$. In comparison, As(V) in water is usually present as $H_2AsO_4^-$ ($pK_{a1}$ = 2.3), $HAsO_4^{2-}$ ($pK_{a2}$ = 6.8), and $AsO_4^{3-}$ ($pK_{a3}$ = 11.6) ordered, from acidic to basic conditions (Sharma and Sohn 2009). At pH values higher of $pH_{zpc}$ of $TiO_2$, electrostatic repulsion takes place between oxy-anionic As(V) species and the negatively charged of $TiO_2$ surface and consequently adsorption decreases. Conversely, the pH decrease results in a significant enhancement of arsenic adsorption capacity because the surface is positively charged what favors electrostatic adsorption of As(V) (Dutta et al. 2004). In addition, several authors have proposed that in the arsenic adsorption As(III) and As(V) form binuclear bidentate inner-sphere complexes with $TiO_2$ (Jegadeesan et al. 2010).

In photocatalytic experiments the influence of initial concentration of arsenic and amount of $TiO_2$ was also evaluated employing 10, 20 and 30 ppm of As(III) and 1 $g{\cdot}L^{-1}$ of $TiO_2$ as photocatalyst and along with 1, 0.5 and 0.25 $g{\cdot}L^{-1}$ of $TiO_2$ for an initial arsenic concentration of 10 ppm, at basic and acidic media. At the beginning of the photocatalytic reaction, a fast depletion of the As(III) concentration associated with the instantly adsorption of arsenic on the catalyst surface was observed. The photocatalytic oxidation rate increased the initial concentration of arsenic present in solution decreased and the load of catalyst was increased on account of the least amount of arsenic in the solution to treat for a higher amount of $TiO_2$ (Dutta et al. 2005). Photocatalytic oxidation of As(III) presented a clear influence of the pH, when the pH value of the solution decreased from 9.2 to 3 led to a decline in the photocatalytic rate of As(III) oxidation, been necessary appreciably more time to achieve the complete removal of As(III) from the aqueous system at pH 3 of the solution in comparison with the same reactions carried out in basic media. This can be due to the higher

thermodynamic driving force between the photogenerated holes and As(III) and the greater production of superoxide radicals, able to oxidize As(III), at pH 9.2.

The photocatalytic oxidation of As(III) was confirmed by the occurrence of As(V) in all cases. The mass balance of arsenic in solution was no achieved when $TiO_2$ was used; therefore, a part arsenic was adsorbed on the catalyst. The percentage of arsenic removal from the aqueous system was increased when higher amounts of catalyst and lower initial arsenic contents were employed in the photocatalytic reactions according to the results obtained in the adsorption experiments. Despite the satisfactory results obtained for the oxidation of As(III) by photocatalysis with $TiO_2$, the remaining concentration of As(V) present at the end of the experiments was significant due to the low adsorption capacity of this catalyst.

### 4.1.2. ZVI AND nZVI

In recent years, metallic iron both in micrometric and nanometric size particles, has attracted growing interest due to its application to the treatment of polluted soil and water. Specifically, the use of zero iron materials has been proposed for the removal of arsenic from aqueous systems (Li et al. 2010). However, the mechanism of arsenic uptake involves multiple processes and, in addition, factors such as the type and size of the particles or the operating conditions play a fundamental role in the general efficiency of this material. Therefore, in this work the adequacy of micrometric metallic iron (ZVI) and nanometric particles of metallic iron (nZVI) (the latter synthesized in our laboratory) were evaluated for the treatment of water contaminated with arsenic.

The characterization of ZVI and nZVI by XRD revealed that both catalysts were composed of the crystalline phase α-Fe. SEM micrographs of ZVI displayed a morphology consisting of irregular shaped particles with an average size of 50 μm, mainly composed by iron (99%). On the other hand, characteristic chain-like morphology could be observed in the nZVI material. The TEM micrographs of nZVI showed it consists of spherical nano-particles with an average size of 55 nm which are interconnected forming a network of filaments, in agreement with previous reports (Li et al. 2010). Individual nZVI particles displayed a core-shell structure (Yan et al. 2010), formed by a core of iron surrounded by a layer (width of 4-5 nm) of iron oxides and hydroxides, according to EDX analysis. . The TPR profile of ZVI showed no relevant reduction peaks. By contrast, nZVI showed 3 peaks around 325 °C, 530 °C, and 730 °C attributed to the stepwise reduction of iron oxides, typically γ-$Fe_2O_3$ (maghemite), $Fe_3O_4$ (magnetite), and FeO (wüstite), to yield $Fe^0$ (metallic iron) (Bychko 2012). According to the classification of IUPAC, the $N_2$ sorption isotherms obtained for both iron materials were type II, i.e. they are non-porous materials. The BET specific surface areas of ZVI and nZVI were determined as 1 and 87 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectively.

A brief study of the As(III) and As(V) adsorption from aqueous solution was performed with the iron materials. First, the adsorption of 10 ppm of As(II) and As(V) over 0.1 $g \cdot L^{-1}$ of ZVI or nZVI was investigated at basic (9.2 for As(III) and 8.2 for As(V)) and acid (3.0) pH. In alkaline conditions, no adsorption of arsenic over ZVI was observed; by contrast, in the experiments performed at pH 3 a significant depletion of both As(III) and As(V) was achieved. This can be explained by a partial corrosion of metallic iron which leads to the formation of iron oxides and hydroxides on the ZVI surface where arsenic species are readily adsorbed (Bang, Korfiatis, and Meng 2005). A greater and faster removal of dissolved arsenic species (higher than 80% in all cases) was attained with nZVI. The adsorption of As(III) on nZVI was somewhat favored at basic pH over pH 3, being the As(III) uptake attained 95% and 90%, respectively after 3 h. For As(V) the influence of pH on the kinetics and extent of adsorption of over nZVI was even more significant. It was clearly favored at pH 3 in comparison to pH 8.1, according to the uptake of As(V) attained after 2 h: ≥99.9% and 80%, respectively. In order to evaluated the adsorption process when both species of arsenic are simultaneously present in the solution, experiments with 10 ppm of As(III) and 10 ppm of As(V) were performed employing 0.1 $g \cdot L^{-1}$ of nZVI at acidic and basic pH values. In basic media, a preferential adsorption of As(III) over As(V) was observed, so that 88% of As(III) and 48% of As(V) were removed after 3 h. By contrast, similar amounts of As(III) and As(V) were finally removed at pH 3 after 2 h (95%) even though it should be mentioned that the kinetics for As(V) adsorption were initially faster.

Since the best results in the previous adsorption experiments were obtained with nZVI, the study of the adsorption equilibrium of As(III) and As(V) was performed with this material. It was carried out under analogous conditions to those selected for the study with $TiO_2$ (initial arsenic concentration in the range 1-250 ppm, 1 $g \cdot L^{-1}$ of nZVI and pH values = 3; 5; 7; 8.1/9.2 (natural pH of As(V) and As(III), respectively) and 12. The experimental results were fitted to Langmuir, Freundlich and Sips theorical models. The comparison of the regression coefficients for non-linear plots of the three isotherms indicated that the experimental adsorption of both As(III) and As(V) on nZVI was better fitted by the Sips model. Therefore, the adsorption process would take place through the formation of a superficial monolayer but with some heterogeneity. The maximum adsorption capacities were calculated to be 173 and 317 mg of As per gram of nZVI, for As(III) and As(V) respectively, both at pH 3. The minimum adsorption capacities for both arsenic species were determined at pH 12 with a value of 65 $mg \cdot g^{-1}$ in both cases. The experimental results clearly showed there is a strong influence of pH on the adsorption of As(III) and As(V) onto nZVI. It has been previously reported that the point of zero charge ($pH_{pzc}$) of nZVI is in the range 7.5-8.3 (Z. Wen, Zhang, and Dai 2014; Wu et al. 2018). Therefore, the nZVI surface will exhibit a net positive charge at pH lower than this value, whereas at pH above the $pH_{pzc}$ the surface will be negatively charged. According to the speciation of As(III) indicated before, neutral $H_3AsO_3$ is the predominant species and likely the major

species being adsorbed below pH 9.2, whereas $H_2AsO_3^-$ should be those at pH 12. On the other hand, the $pK_a$ values of As(V) pK1, pK2, and pK3 values of 2.2, 7.08, and 11.5, respectively) indicate that below pH 7, $H_2AsO_4^-$ is the main species of As (V) in solution, in the range 7-8, $HAsO_4^{2-}$ is major species and at pH 12, $AsO_4^{3-}$ is the predominant species being adsorbed. Therefore, at pH 12 As(III) species will suffer electrostatic repulsion with the iron surface negatively charged, which explains the low adsorption capacity experimentally observed. In the pH range 2-9.2, the adsorption of neutral $H_3AsO_3$ can be explained through the formation of inner sphere complexes with the surface bonded $OH^-$ (>Fe–OH) (Bhowmick et al. 2014). On the other hand, the adsorption of As(V) onto the nZVI surface can be explained by electrostatic interactions, which are attractive within the pH range 2-8 and repulsive at pH 12, in agreement with the experimental results obtained. The increase of As(III) and As(V) adsorption capacity as the pH value decreases can be ascribed to the higher formation of iron oxides/hydroxides on the surface of the nZVI that magnifies the adsorption capacity of the material (Triszcz, Porta, and Einschlag 2009; Zhu et al. 2009).

The photocatalytic performance of ZVI and nZVI for the arsenic removal from the aqueous solution was evaluated for an initial concentration of As(III) of 10 ppm and 0.1 $g \cdot L^{-1}$ of iron at pH 9.2 and 3. In basic medium the depletion of As(III) attained with ZVI was ca. 40% of the initial concentration after 180 min. The amount of As(V) formed in solution fulfilled the mass balance for arsenic, so it can be concluded that no adsorption of arsenic took place. By contrast, in acidic solution the kinetics for As(III) oxidation were faster and also As(III) initially present was effectively removed after 180 min of irradiation. In addition, As(V) formed was adsorbed on the ZVI surface so that, the final arsenic concentration in solution at the end of the experiment was 5.7 ppb, concentration below the limit (10 ppb) recommended by the WHO for human consume water. As for the experiments carried out with nZVI, no great differences were observed between initial pH 3 and 9.2. In both conditions the complete removal of As(III) (within 12 min) and As(V) (within 30 min) was achieved. The final As concentration in solution measured by HG-AFS was 1.1 and 3.4 ppb for acidic and alkaline medium, respectively.

In view of the results discussed above it was considered that the combined use of $TiO_2$ and zero-valent iron in the photocatalytic treatment could offer attractive advantages, therefore a mixed system with $TiO_2$ and metallic iron ($TiO_2$+ZVI and $TiO_2$+nZVI) was evaluated in order to improve the removal of arsenic in a single step.

First, the removal of 10 ppm of As(III) was studied employing 0.25 $g \cdot L^{-1}$ of $TiO_2$ and ZVI in the range 0-0.15 $g \cdot L^{-1}$ at pH 9.2 and 3. In alkaline conditions, the oxidation rate of arsenic was higher in the mixed system in comparison to bare $TiO_2$ or ZVI photocatalytic systems. The time necessary to achieve a negligible As(III) concentration in solution, was reduced from 30 min (in the presence of

bare $TiO_2$) to 15 min. Moreover, a growing increase of the removal of As(V) from the solution was observed as the amount of ZVI was increased up to 0.1 $g \cdot L^{-1}$, thus demonstrating the synergistic effect when $TiO_2$ and ZVI materials were simultaneously used. This effect may be originated by a partial oxidation of the iron surface promoted by irradiated titania, thus increasing the content of iron oxides/hydroxides able to be involved in the arsenic adsorption and, also to provide ROS species (Katsoyiannis, Ruettimann, and Hug 2008). In acidic media no increase of the As(III) oxidation rate was detected in comparison to bare $TiO_2$; but an important enhanced uptake of As(V) from solution was observed. Evidence of this is the final concentration of As in solution analyzed by HG-AFS at the end of the reaction with ($TiO_2$+ 0.1g ZVI$\cdot L^{-1}$) at pH 3, which was $3\pm1$ $\mu g \cdot L^{-1}$.

According to the results obtained for the photocatalytic oxidation of As(III) and removal of As(V), the optimum load of ZVI in the system was 0.1 $g \cdot L^{-1}$. For a higher ZVI amount, an agglomeration of the particles was observed around the magnetic stirrer used for homogenization. This could prevent the exposure of part of the ZVI surface to the arsenic species therefore, explaining the decrease in the overall adsorption capacity.

The effectiveness of the mixed system 0.25 $g \cdot L^{-1}$ of $TiO_2$ and 0.1 $g \cdot L^{-1}$ of ZVI, was tested in the removal of higher concentrations of As(III), i.e. 30 and 50 ppm of As(III) at pH 3. In both photocatalytic reactions, the As(III) vanishing was achieved in around 20-25 min of irradiation; however, 480 and 800 min were necessary, respectively, to diminish the As(V) concentration lower than 10 ppb. Therefore, the combined system would be useful for the treatment of water polluted with high contents of arsenic, but in that case a different disposition of iron particles should be desired in order to optimize the adsorption process.

Even better results than those described above were obtained by the addition of 0.1 $g \cdot L^{-1}$ nZVI to the photocatalytic system with 0.25 $g \cdot L^{-1}$ of $TiO_2$. A faster As(III) oxidation rate was observed, independently of the pH of the solution. In addition, it was attained a depletion of the total arsenic in the aqueous system to concentrations below 100 ppb in 60 min or less and below 10 ppb in 120 min or less. This result can be explained by means of the greater adsorption capacity of nanoparticles in comparison to ZVI, as preliminary experiments had shown.

Nowadays, the mechanism of the As(III) oxidation by ZVI (Leupin and Hug 2005; Morgada et al. 2009) or photocatalysis with $TiO_2$ (Dutta et al. 2005; Lee and Choi 2002) remains as a controversial issue. On the basis of the experimental results obtained in the present work and the proposals found in the literatures, Fig. 1 summarizes the main routes and oxidant species that can be considered to be involved in the mixed photocatalytic system.

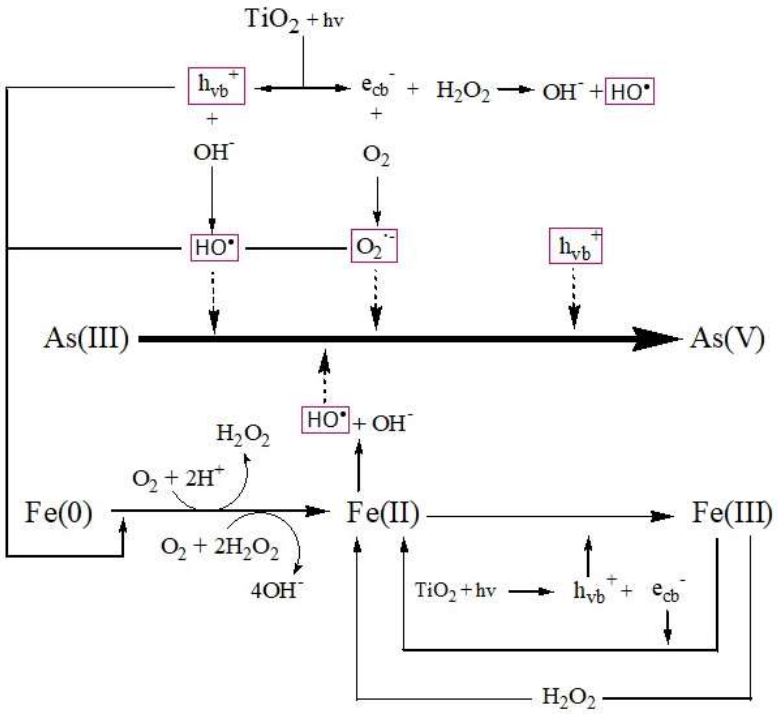


**Fig. 1. Scheme of main oxidant species involved in the oxidation of As(III) by photocatalysis with $TiO_2$ and zere-valent iron.**

### 4.1.3. $TiO_2$/ nZVI COMPOSITES

Due to the encouraging results obtained for the removal of arsenic from water with the photocatalytic system of $TiO_2$ and nZVI, $TiO_2$ P25-nZVI composite materials of were synthesized by incorporation of titania during the synthesis of metallic iron. Five catalysts with different theoretical $TiO_2$:Fe weight ratios were synthesized: $TiO_2$/nZVI(0.5:1); $TiO_2$/nZVI(1.5:1); $TiO_2$/nZVI(2.5:1); $TiO_2$/nZVI(3.5:1); and $TiO_2$/nZVI(5:1).

The actual weight ratio of the composites was determined by ICP-AES analysis of the digested materials, which revealed that experimental %wt ratios were quite similar to the theoretical values. The XRD analysis showed that the materials were composed of the crystalline phases anatase, rutile and α-Fe. This confirmed the presence of $TiO_2$ and metallic iron in all the composites. In the TEM micrographs chains of iron nanoparticles with core-shell structure intermixed with the $TiO_2$ particles were observed. The TPR analysis showed three reduction peaks associated to iron oxides, as observed in bare nZVI. The nitrogen adsorption-desorption isotherms of composites were classified as type II, therefore characteristic of non-porous materials. The BET analysis revealed that the surface area of the composite materials was in the range 34-46 $m^2 \cdot g^{-1}$, which meant a reduction

compared to the values obtained by the individual $TiO_2$ or nZVI materials. The composite materials had a band gap value in the range 3.31 to 3.54 eV, therefore somehow lower than $TiO_2$ P25 (3.62 eV).

The study of arsenic adsorption capacity of the composites was carried out for a range of As(III) or As(V) concentration between 1-150 ppm, employing 1 $g \cdot L^{-1}$ of $TiO_2$/nZVI(0.5:1) or $TiO_2$/nZVI(5:1) at pH values of 5, 7 and 8.1/9.2 (natural pH of As(V) and As(III), respectively). The plateau of the adsorption isotherms was not reached, which hindered the fit of the theoretical models of Langmuir, Freundlich and Sips. The equilibrium isotherms of composites showed that As(III) and As(V) adsorption capacities were higher for $TiO_2$/nZVI(0.5:1) than $TiO_2$/nZVI(5:1). In general, the adsorption of arsenic on $TiO_2$/nZVI exhibited an intermediate behavior between that shown by each, bare $TiO_2$ or nZVI, separately. The adsorption capacity of composite materials for As(III) and As(V) diminished drastically as the proportion of nZVI decreased, especially for As(III). As an example, at pH 5 the value of As(III) adsorption capacity, $Q_0$, decreased from 172 $mg \cdot L^{-1}$ with $TiO_2$/nZVI (0.5:1) to 24 $mg \cdot L^{-1}$ with $TiO_2$/nZVI (5:1). Nevertheless, it should be mentioned that even for the composite with the lower content of iron ($TiO_2$/nZVI (5:1)) the As(III) adsorption capacity was superior compared to bare $TiO_2$ P25 in the pH range studied.

To evaluate the influence of the amount of composite ($TiO_2$/nZVI 0.5:1; 1.5:1; 2.5:1; 3.5:1 and 5:1) employed in the photocatalytic treatment of 10 ppm of As(III), reactions were performed with 0.2, 0.5 and 1 $g \cdot L^{-1}$ at pH 9.2. With 0.2 $g \cdot L^{-1}$ of composite, a fast initial depletion of the initial concentration of As(III) down to ca. 30-50% was observed. The comparison with the As(III) concentration profile with time obtained with bare $TiO_2$ suggests this initial removal is mainly associated to the As(III) adsorption on the composite materials. After this stage, the rate of As(III) depletion was much slower than that achieved with titania so that, after 180 min the complete removal of As(III) was not achieved with any composite material. By increasing the amount of catalysts to 0.5 $g \cdot L^{-1}$, a higher As(III) photocatalytic oxidation rate was observed compared to pure $TiO_2$ P25. In general terms, the efficiency for As(III) oxidation was increased with the increase of titania content in the composite materials. The best results were obtained with the $TiO_2$/nZVI(0.5:1). In addition, a greater efficiency for As(V) elimination could be attained, which can be related to the arsenate adsorption on the iron oxides/hydroxides present at the nZVI surface. On the other hand, for a load of 1 $g \cdot L^{-1}$ of composite no significant influence of $TiO_2$ to iron ratio was detected in the oxidation of As(III), probably because with this amount of material the arsenic removal is mainly performed by adsorption.

## 4.2. REMOVAL OF ARSENIC FROM AQUEOUS SYSTEMS BY PHOTOCATALYTIC AND ADSORPTION PROCESSES EMPLOYING IMMOBILIZED $TiO_2$ AND EASY RECOVERY CATALYSTS.

One of the main drawbacks to the real implementation of photocatalytic processes in the treatment of contaminated water is the difficulty of removing the $TiO_2$ from solution once the reaction is finished. For this reason, the second part of this work was focused on the removal of arsenic from aqueous solutions by photocatalytic oxidation and adsorption employing immobilized $TiO_2$ and magnetic ZVI and nZVI particles.

### 4.2.1. IMMOBILIZED TITANIUM DIOXIDE

The immobilization of $TiO_2$ on glass supports which were transparent to UV radiation was carried out using three methods: dip coating, rotational coating and sponge coating. For each one 1, 2 and 3 coating cycles were carried out in order to establish the optimal amount of immobilized $TiO_2$ for achieving the best photocatalytic performance. A suspension of 200 $g \cdot L^{-1}$ of commercial $TiO_2$ P25 at pH 2 was initially prepared. Previously to the immobilization, the cylindrical glass support was immersed into a KOH/isopropanol (0.5 M) solution for 24 h in order to attain a net negative charge on the glass walls thus favoring the interaction with the $TiO_2$ particles. In the dip coating procedure, the glass support was gently immersed vertically into the suspension of $TiO_2$ for 5 min and pulled out at a withdrawing rate of 1 $mm \cdot s^{-1}$. The rotational method was performed by horizontally dipping one eighth of the glass support into the $TiO_2$ solution and then turning on its axis at a rotation speed of 9 $°\cdot s^{-1}$ for 2 min. Finally, the sponge coating method consisted in manually soaking the support with the $TiO_2$ suspension by means of a porous sponge. After coating, the supports were dried and calcined at 550 °C.

The resulting layer of immobilized $TiO_2$ was uniform and smooth for both dip methods, however, when the sponge method was used clusters of catalyst onto the support were observed. The amount of $TiO_2$ immobilized significantly increased after each coating cycle for the three methods following the order: dip coating < rotational coating < sponge coating.

The photocatalytic activity of immobilized $TiO_2$ by the three different methods was assessed for an As(III) initial concentration of 10 ppm at natural pH (9.2). The uptake of As(III) was achieved in 180 minutes or less in all systems, 1, 2 and 3 coatings. The $TiO_2$ immobilized by dip coating presented the fastest photocatalytic rate, despite the amount of immobilized catalyst was the lowest, especially for 1 and 2 cycles coating. This fact was attributed to the optimal width of the $TiO_2$ layer achieved that, in comparison with the other immobilizations methods, allowed a better use of the UV

light coming from the inner side of the support (Chen, Li, and Ray 2001; Vezzoli et al. 2013). As expected on the basis of mass transfer limitations, the photocatalytic activity of $TiO_2$ in slurry was higher than the obtained with the immobilized configuration, since in the first one the complete the removal of As(III) was achieved for 30 min while 90 min were necessary for the second (Shan, Ghazi, and Rashid 2010). Furthermore, a negligible influence of the pH of the medium was observed in the photocatalytic oxidation of As(III) with immobilized $TiO_2$. The main advantage could be verified once the photocatalytic reaction was accomplished, since the removal of supported catalyst from the treated aqueous solution was very quick and easy and, in addition, it allowed the subsequent use of the catalyst. The reusability of $TiO_2$ immobilized by the three methods was also proved. It was observed that after even five consecutive photocatalytic cycles the activity immobilized titania for As(III) oxidation was maintained.

### 4.2.2. Effect of zero-valent iron (ZVI and nZVI) Addition to the photocatalytic system with immobilized titanium dioxide

In order to improve the efficiency of the previous system by promoting the As(V) formed during the reaction, it was proposed the incorporation of ZVI and nZVI to the system. Different strategies for the immobilization of ZVI and nZVI on the glass support were unsuccessfully attempted: among them the incorporation of the iron particles to the immersion $TiO_2$ solution, an immersion of the glass support with immobilized titania into a solution of iron particles, or the spread of iron particles onto the layer of wet titania just after it had been immobilized on the glass support. The immobilization of metallic iron however, could not be achieved due to oxidation of iron particles, nonadherence and losses of the immobilized iron material. Therefore, and taking into account that zero-valent iron can be magnetically removed from aqueous system, ZVI and nZVI were used in slurry in combination with $TiO_2$ immobilized by a single dip coating.

The addition of 0.1 $g \cdot L^{-1}$ of ZVI in the photocatalytic system with immobilized $TiO_2$ for different pH values (9.2, 7, 5 and 3) did not modified the rates of As(III) oxidation as compared to the reaction carried out in the absence of ZVI. The mass balance for arsenic in solution was achieved only in the reaction at basic pH. By contrast, a 20% decrease of the initial arsenic concentration in solution was observed at pH 7, reaching a 80% decrease of total As in solution at pH 3. This result could be ascribed to the growing oxidation of the ZVI surface as the pH was decreased (Wang et al. 2014), which increased the formation of oxides and hydroxides of iron able to adsorb the arsenic from the solution.

The ZVI and $TiO_2$ recovered after the reactions were dried and used again in a reaction with the same conditions. A slight decrease of the rate of the photocatalytic As(III) oxidation and capacity

of removal of dissolved arsenic from aqueous systems was observed. Nevertheless, the complete oxidation of As(III) was achieved within 2 h in all pH conditions therefore indicating the reusability of the system suitable for the photocatalytic system.

Further reactions were carried out, adding 0.1 $g \cdot L^{-1}$ of nZVI to the photocatalytic system with immobilized $TiO_2$. In this case, not only an improvement in the photocatalytic oxidation rate of As(III) was observed at all pH values but also an important enhancement in the uptake of As(V) from the solution. It is worthy to mention that concentrations below the limit recommended by WHO for drinking water (10 ppb) were achieved in all the studied pH, i.e.9.2; 7; 5 and 3 after 60 min of irradiation (4.2; 1, 5.5 and 4.2 ppb, respectively).

The superior results obtained with nZVI in comparison to ZVI could be explained by the better dispersion of iron nanoparticles inside the aqueous solution and the higher adsorption capacity of nZVI for arsenic species. The latter is related to its greater surface area associated to the smaller particle size and to the presence of a layer of iron and hydroxides surrounding the metallic core (Bang, Johnson, et al. 2005). Taking into consideration that the small size of the nZVI particles can accelerate their surface corrosion, the release of iron to the solution was analyzed. Iron concentrations of 0.1; 0.6; 0.9 and 1.2 $mg \cdot L^{-1}$ were quantified in the aqueous solution after the reactions carried out at 9.2; 7; 5 and 3, respectively. The limit recommended by the WHO for iron content in human consume water is 0.6 $mg \cdot L^{-1}$, therefore the water treated at pH 9.2 or 7 would satisfy this requirement. In addition, it was verified that iron particles could be magnetically removed from the solution at the end of the reactions.

## 4.3. REMOVAL OF ARSENIC FROM AQUEOUS SYSTEMS BY PHOTOCATALYTIC AND ADSORPTION PROCESSES USING CARBON MATERIALS.

The synthesis and use of metal-free photocatalysts able to work with visible light has attracted great interest recently (Mamba and Mishra 2016). Graphitic carbon nitride ($g\text{-}C_3N_4$) has been used in heterogeneous photocatalysis mainly for the production of hydrogen by water splitting. However, the relative position of its valence and conduction bands ($E^0_{BV}$ = 1.4 V and $E^0_{BC}$ = -1.3 V vs. NHE at pH 7) (Lima et al. 2017)) allows the degradation/oxidation of many compounds. In the specific case of arsenic, As(III) species can be directly oxidized by the holes photogenerated in ($g\text{-}C_3N_4$) since their potential is greater than that of the pair As(V)/As(III) ($E^0_{(As(V)/As(III)}$ = 0,56 V (Litter 2015)). However, no studies have been found on the application of graphitic carbon nitride to the treatment of water contaminated with As(III).

With this objective, two samples were initially synthesized: g-$C_3N_4$ by thermal decomposition of dicyandiamide, and g-$C_3N_4$ T500, by thermal treatment at 500°C, of the former material. The XRD pattern of g-$C_3N_4$ and g-$C_3N_4$ T500 showed two peaks; the first, at 13.2°, which is originated by repeating units of tri-s-triazine ring structure and the second one, at 27.5° main peak of g-$C_3N_4$ (J. Wen et al. 2017). The nitrogen adsorption-desorption isotherms of both materials were IV type with hysteresis loops that indicated the presence of mesoporosity. The BET surface area was 10.9 and 104.6 $m^2 \cdot g^{-1}$ for g-$C_3N_4$ and g-$C_3N_4$T500, respectively, therefore showing the great increase promoted by the exfoliation of the former material, during the calcination treatment at 550 °C. Diffuse reflectance analysis corroborated that both photocatalysts could be activated by visible light (band gap values around 2.9 eV).

The photocatalytic activity of the graphitic carbon nitride materials was studied by oxidation of 10 ppm of As(III) with 0.25 $g \cdot L^{-1}$ of catalyst using two systems of irradiation with LEDs that emitted light at 382 and 417 nm. The results of the activity of g-$C_3N_4$ T500 and g-$C_3N_4$ were compared with $TiO_2$ P25 for the same reaction conditions. When UV-LED irradiation was employed, $TiO_2$ presented the best efficiency for As(III) oxidation, achieving its complete elimination after in 75 min, followed by g-$C_3N_4$ T500 and g-$C_3N_4$. When visible-LED irradiation was used, $TiO_2$ and g-$C_3N_4$ T500 attained the complete oxidation of As(III) after 120 min but g-$C_3N_4$ T500 material showed a greater initial photooxidation rate than $TiO_2$ P25. No differences in comparison with the results obtained upon UV radiation were observed for g-$C_3N_4$, which exhibited the poorest results for photocatalytic removal of As(III). One plausible explanation is its low surface area leading to a reduced number of active sites available for carrying out the adsorption and photocatalytic reactions (Svoboda et al. 2018). Independently on the irradiation source in all cases the formation of As(V) proved the photocatalytic oxidation of As(III). The mass balance for dissolved arsenic was achieved with both graphitic carbon nitride, therefore showing their low affinity for arsenic species.

In order to determinate the mechanism involved in the photocatalytic oxidation of As(III) with g-$C_3N_4$ T500, different scavengers and operational conditions were employed in the reaction with 10 ppm of As(III) at natural pH. Despite the photogenerated holes are unable for oxidizing adsorbed $OH^-$ to $HO^\bullet$ ($OH^-$ presents more negative potential than holes); when t-BuOH, a hydroxyl radical scavenger, was added to the reaction medium the rate of As(III) oxidation was slightly reduced, thus revealing the minor role of $HO^\bullet$ on this process generated by other routes. When 1-4-Benzoquinone, a superoxide radical scavenger, was employed the depletion of As(III) was greatly reduced, which confirmed the crucial role of $O_2^{\bullet-}$ in the mechanism of photocatalytic oxidation of As(III). The addition of triethanolamine (TEOA), a scavenger of photogenerated hole, produced a fast uptake of As(III) from water, indicating that the lack of holes is a significant factor in the

photocatalytic oxidation of As(III). To confirm the importance of $O_2^{\bullet-}$. Some experiments in absence of oxygen (with a flow of Ar) and presence of $H_2O_2$, electron scavenger to avoid the reduction of As(III), were carried out. In these conditions the removal of As(III) was no complete. Hence, all of these experiments confirmed that $O_2^{\bullet-}$ was the main responsible of the photocatalytic oxidation of As(III) in aqueous systems.

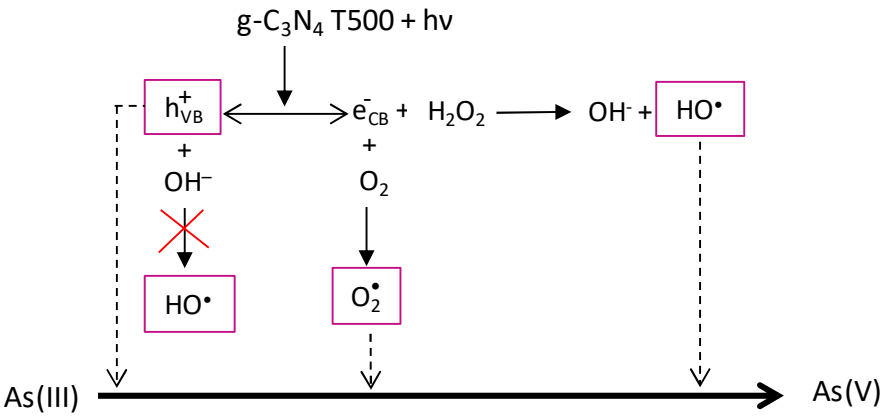


**Fig. 2. Scheme of main oxidant species involved in the oxidation of As(III) by photocatalysis with g-$C_3N_4$.**

## 5. Conclusions

From the present study about the treatment of water polluted with arsenic by photocatalytic and adsorption processes it can be concluded that:

- Equilibrium isotherms of As(III) and As(V) adsorption on $TiO_2$ presented the best fits to the Sips model for every pH value. The maximum adsorption capacities were pH dependent, being higher in basic media for As(III) and in acidic media for As(V). The formation of inner sphere complexes between neutral As(III) species and the titania surface and electrostatic attraction/repulsion between the oxyanions of As(III) and As(V) present in the solution and the charge of the $TiO_2$ surface were the main responsible for this behavior.
- For the reaction conditions investigated, i.e.: As(III) concentration range [10-30 $mg \cdot L^{-1}$]; pH range [3-9.2] and $TiO_2$ load [0.25-1 $mg \cdot L^{-1}$], the rate of photocatalytic oxidation of As(III) was increased by the increase of the pH and load of $TiO_2$ and the decrease of the initial concentration of arsenic in the solution.

- The adsorption of As(III) and As(V) on ZVI was strongly conditioned by the pH of the solution. Arsenic adsorption only occurred in acidic conditions most likely due to some corrosion leading to the formation of oxides/hydroxides on the surface of the ZVI, which showed a high affinity for arsenic. On the other hand, the equilibrium isotherms of As(III) and As(V) adsorption on nZVI materials presented the best fits to the Sips model for every pH value. The process of arsenic adsorption on synthesized nZVI was significantly dependent on pH, attaining this materials a maximum adsorption capacities at pH 3 (173 and 317 mg of As per gram of nZVI, for As(III) and As(V) respectively) and the minimum $Q_0$ at pH 12 (65 $mg \cdot g^{-1}$). The adsorption process was controlled mainly by electrostatic interactions with neutral and basic pH conditions. When the pH of the solution was acid, the elimination of dissolved arsenic adsorption and/or precipitation on the iron oxides/hydroxides formed on the surface of the nZVI by oxidation controlled the removal of As(III) and As(V) from aqueous system. The smaller size, the best dispersion and the presence of iron oxides in fresh material are responsible of the higher efficiency of the arsenic adsorption of nZVI compared to ZVI.
- The combined system of $TiO_2$+ZVI and $TiO_2$+nZVI increased the rate of the photocatalytic oxidation of As(III) at basic pH compared to bare $TiO_2$, however, no significant enhancement was observed at acid media. The removal of As(V) was due to the adsorption of arsenic on the iron oxides/hydroxides formed in ZVI in acidic media and not only formed but initially present as a layer surrounding the metallic shell, in the case of nZVI. The final concentration of arsenic in solution after the photocatalytic treatment was lower than 10 ppb, maximum value recommended by WHO for arsenic in drinking water.
- The adsorption capacity of arsenic on composite materials ($TiO_2$/nZVI) with $TiO_2$:Fe weight ratios of: 0.5:1; 1.5:1; 2.5:1; 3.5:1 and 5:1 was increased as the amount of Fe was increased. The efficiency of the overall photocatalytic process of the composite materials was influenced by the $TiO_2$ to iron ratio of the catalysts and the load of catalyst used in the reaction. For loadings lower than 0.5 $g \cdot L^{-1}$ the highest efficiency for As(III) oxidation was attained with the material with the higher titania content. For a catalyst load of 1 $g \cdot L^{-1}$ no significant differences were observed with the $TiO_2$ to iron ratio. As an advantage, As(V) could be efficiently removed from the solution with composite materials.
- The $TiO_2$ layer resulting of immobilization of the semiconductor by dip coating, rotational coating and sponge was stable and photocatalytically active for As(III) oxidation. The efficiency of the reaction was found to be influenced by the thickness of the deposited catalyst layer. The dip coating method was the procedure which allowed to obtain faster oxidation kinetics although the amount of immobilized catalyst was lower than the other methods. In

addition, to reusability of immobilized $TiO_2$ was possible without losing photocatalytic activity and without the need for any post treatment.

- It was not possible to carry out the immobilization of the iron catalysts mainly due to oxidation problems, but due to their magnetic properties they were easily removed from the solution by attraction with a magnet. The addition of ZVI to the system with immobilized $TiO_2$ showed no improvement in the photocatalytic oxidation of As(III), however, it achieved a higher percentage of arsenic removal from the solution, increasing this efficiency to lower pH values. Very promising results were obtained when nZVI was added to the photocatalytic system with immobilized $TiO_2$. A higher rate of photocatalytic removal of As(III) was observed in comparison to immobilized $TiO_2$. Also, the removal of photogenerated As(V) species from the aqueous system took place, so that, a final concentration of arsenic in the solution below the limit recommended by WHO for drinking water was attained.
- The exfoliation of g-$C_3N_4$ by thermal treatment (g-$C_3N_4$ T500) significantly enhanced its specific surface and, hence, its photocatalytic activity for As(III) oxidation. A higher initial oxidation rate was observed for g-$C_3N_4$ T500 in comparison to $TiO_2$ when visible irradiation was employed. The mechanism of the photocatalytic oxidation of As(III) with g-$C_3N_4$ T500 material was investigated through the addition of different $h^+_{VB}$, $HO^\bullet$ and $O_2^{\bullet-}$ scavengers. It was determine than the main species responsible for the photocatalytic oxidation of As(III) are the superoxide radicals generated on g-$C_3N_4$ T500.

## REFERENCES


Andreozzi, R. 1999. 'Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery'. *Catalysis Today* 53(1): 51–59.

Bang, Sunbaek, Mark D. Johnson, George P. Korfiatis, and Xiaoguang Meng. 2005. 'Chemical Reactions between Arsenic and Zero-Valent Iron in Water'. *Water Research* 39(5): 763–70.

Bang, Sunbaek, George P. Korfiatis, and Xiaoguang Meng. 2005. 'Removal of Arsenic from Water by Zero-Valent Iron'. *Journal of Hazardous Materials* 121(1): 61–67.

Bang, Sunbaek, Manish Patel, Lee Lippincott, and Xiaoguang Meng. 2005. 'Removal of Arsenic from Groundwater by Granular Titanium Dioxide Adsorbent'. *Chemosphere* 60(3): 389–97.

Bellardita, Marianna et al. 2018. 'Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols in Water by Using P-Doped g-$C_3N_4$'. *Applied Catalysis B: Environmental* 220: 222–33.

Bhowmick, Subhamoy et al. 2014. 'Montmorillonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron for Removal of Arsenic from Aqueous Solution: Kinetics and Mechanism'. *Chemical Engineering Journal* 243: 14–23.

Bissen, Monique, Morgane-Marie Vieillard-Baron, Andreas J Schindelin, and Fritz H Frimmel. 2001. '$TiO_2$-Catalyzed Photooxidation of Arsenite to Arsenate in Aqueous Samples'. *Chemosphere* 44(4): 751–57.

Bychko, Igor. 2012. 'TPR Study of Core-Shell Fe@$Fe_3O_4$ Nanoparticles Supported on Activated Carbon and Carbon Nanotubes'. *Advances in Materials Physics and Chemistry* 02(01): 17–22.

Chen, Dingwang, Fengmei Li, and Ajay K Ray. 2001. 'External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation'. *Catalysis Today* 66(2–4): 475–85.

Dutta, Paritam K., Ajay K. Ray, Virender K. Sharma, and Frank J. Millero. 2004. 'Adsorption of Arsenate and Arsenite on Titanium Dioxide Suspensions'. *Journal of Colloid and Interface Science* 278(2): 270–75.

Dutta, Paritam K, S O Pehkonen, Virender K Sharma, and Ajay K Ray. 2005. 'Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals'. *Environmental science & technology* 39(6): 1827–34.

Ferguson, Megan A, Michael R Hoffmann, and Janet G Hering. 2005. 'TiO2-Photocatalyzed As(III) Oxidation in Aqueous Suspensions: Reaction Kinetics and Effects of Adsorption'. *Environmental science & technology* 39(6): 1880–86.

van Grieken, Rafael, Javier Marugán, Carlos Sordo, and Cristina Pablos. 2009. 'Comparison of the Photocatalytic Disinfection of E. Coli Suspensions in Slurry, Wall and Fixed-Bed Reactors'. *Catalysis Today* 144(1–2): 48–54.

Jain, C. K., and I. Ali. 2000. 'Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques'. *Water Research* 34(17): 4304–12.

Jegadeesan, Gautham et al. 2010. 'Arsenic Sorption on $TiO_2$ Nanoparticles: Size and Crystallinity Effects'. *Water Research* 44(3): 965–73.

Katsoyiannis, Ioannis A., Thomas Ruettimann, and Stephan J. Hug. 2008. 'PH Dependence of Fenton Reagent Generation and As(III) Oxidation and Removal by Corrosion of Zero Valent Iron in Aerated Water'. *Environmental Science & Technology* 42(19): 7424–30.

Kosmulski, Marek. 2002. 'The Significance of the Difference in the Point of Zero Charge between Rutile and Anatase'. *Advances in Colloid and Interface Science* 99(3): 255–64.

Lee, Hyunjoo, and Wonyong Choi. 2002. 'Photocatalytic Oxidation of Arsenite in $TiO_2$ Suspension: Kinetics and Mechanisms'. *Environmental Science and Technology* 36(17): 3872–78.

Leupin, Olivier X., and Stephan J. Hug. 2005. 'Oxidation and Removal of Arsenic(III) from Aerated Groundwater by Filtration through Sand and Zero-Valent Iron'. *Water Research* 39(9): 1729–40.

Li, L. et al. 2010. 'Synthesis, Properties and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review'. *Environmental Science and Technology* 36(5): 405–31.

Lima, M.J., A.M.T. Silva, C.G. Silva, and J.L. Faria. 2017. 'Graphitic Carbon Nitride Modified by Thermal, Chemical and Mechanical Processes as Metal-Free Photocatalyst for the Selective Synthesis of Benzaldehyde from Benzyl Alcohol'. *Journal of Catalysis* 353: 44–53.

Litter, Marta I. 2015. 'Mechanisms of Removal of Heavy Metals and Arsenic from Water by $TiO_2$-Heterogeneous Photocatalysis'. *Pure and Applied Chemistry* 87(6): 557–67.

Mamba, G., and A. K. Mishra. 2016. 'Graphitic Carbon Nitride (g-$C_3N_4$) Nanocomposites: A New and Exciting Generation of Visible Light Driven Photocatalysts for Environmental Pollution Remediation'. *Applied Catalysis B: Environmental* 198: 347–77.

Manassero, Agustina, María Lucila Satuf, and Orlando Mario Alfano. 2017. 'Photocatalytic Reactors with Suspended and Immobilized $TiO_2$: Comparative Efficiency Evaluation'. *Chemical Engineering Journal* 326: 29–36.

Manning, Bruce A., Mathew L. Hunt, Christopher Amrhein, and Jory A. Yarmoff. 2002. 'Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products'. *Environmental Science and Technology* 36(24): 5455–61.

Morgada, María E. et al. 2009. 'Arsenic(V) Removal with Nanoparticulate Zerovalent Iron: Effect of UV Light and Humic Acids'. *Catalysis Today* 143(3–4): 261–68.

Nabi, Deedar, Irfan Asalm, and Ishtiaq A. Qazi. 2009. 'Evaluation of the Adsorption Potential of Titanium Dioxide Nanoparticles for Arsenic Removal'. *Journal of Environmental Sciences* 21(3): 402–8.

Ponder, Sherman M, John G Darab, and Thomas E Mallouk. 2000. 'Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-Alent Iron'. *Environmental science & technology* 34(Vi): 2564–69.

Shan, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd Ghazi, and Suraya Abdul Rashid. 2010. 'Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review'. *Applied Catalysis A: General* 389(1–2): 1–8.

Sharma, Virender K., and Mary Sohn. 2009. 'Aquatic Arsenic: Toxicity, Speciation, Transformations, and Remediation'. *Environment International* 35(4): 743–59.

Singh, Rachana et al. 2015. 'Arsenic Contamination, Consequences and Remediation Techniques: A Review'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112: 247–70.

Sun, Hongwen et al. 2006. 'Treatment of Groundwater Polluted by Arsenic Compounds by Zero Valent Iron'. *Journal of Hazardous Materials* 129(1–3): 297–303.

Svoboda, Ladislav et al. 2018. 'Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Highly Efficient Photocatalysts for Phenol Degradation under High-Power Visible LED Irradiation'. *Materials Research Bulletin* 100: 322–32.

Triszcz, Juan M., Andrés Porta, and Fernando S García Einschlag. 2009. 'Effect of Operating Conditions on Iron Corrosion Rates in Zero-Valent Iron Systems for Arsenic Removal'. *Chemical Engineering Journal* 150(2–3): 431–39.

Vezzoli, Massimiliano et al. 2013. 'Optimal Catalyst Thickness in Titanium Dioxide Fixed Film Reactors: Mathematical Modelling and Experimental Validation'. *Chemical Engineering Journal* 234: 57–65.

Wang, Can et al. 2014. 'Removal of As(III) and As(V) from Aqueous Solutions Using Nanoscale Zero Valent Iron-Reduced Graphite Oxide Modified Composites'. *Journal of Hazardous Materials* 268: 124–31.

Wen, Jiuqing, Jun Xie, Xiaobo Chen, and Xin Li. 2017. 'A Review on G-$C_3N_4$-Based Photocatalysts'. *Applied Surface Science* 391: 72–123.

Wen, Zhipan, Yalei Zhang, and Chaomeng Dai. 2014. 'Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Nanoscale Zerovalent Iron (NZVI)'. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 457: 433–40.

Wu, Deli et al. 2018. 'Enhanced As(III) Sequestration Using Sulfide-Modified Nano-Scale Zero-Valent Iron with a Characteristic Core–Shell Structure: Sulfidation and As Distribution'. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6(3): 3039–48.

Yan, Weile, Andrew A. Herzing, Christopher J. Kiely, and Wei-xian Xian Zhang. 2010. 'Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI): Aspects of the Core-Shell Structure and Reactions with Inorganic Species in Water'. *Journal of Contaminant Hydrology* 118(3–4): 96–104.

Zhu, Huijie, Yongfeng Jia, Xing Wu, and He Wang. 2009. 'Removal of Arsenic from Water by Supported Nano Zero-Valent Iron on Activated Carbon'. *Journal of Hazardous Materials* 172(2–3): 1591–96.

# RESUMEN

La investigación realizada en la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo en el Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnologías de la Universidad Rey Juan Carlos. Se encuadra dentro de las líneas de investigación denominadas "Desarrollo de tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes de aguas urbanas e industriales" y "Adsorción en fase líquida" que el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos desarrolla en el marco de su sección de investigación titulada "Procesos de Depuración de Aguas Residuales"

La financiación de esta investigación se ha realizado a través de los proyectos del Ministerio Economía y Competitividad: CTM2012-34988 titulado "Procesos fotocatalíticos y de adsorción para la eliminación de contaminantes preferentes (arsénico y cromo) en sistemas acuosos", concedido en la convocatoria de 2012 y CTM2015-69246-R titulado "Tratamiento mediante procesos avanzados (fotocatálisis, adsorción y membranas) de arsénico y contaminantes emergentes en sistemas acuosos" concedido en la convocatoria de 2015 y la beca predoctoral BES-2013-064621 concedida a nombre de Julia María Raez Tajuelo. También se percibió financiación a través del proyecto REMTAVARES (Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales, S2013/MAE-2716-REMTAVARES-CM) de la Comunidad de Madrid concedido en 2013.

Siendo imprescindible para la vida, el agua es un recurso escaso. La idea de que la mayor parte de la Tierra está cubierta por agua ha llevado a pensar que es un recurso renovable e ilimitado; sin embargo, menos del 1% de esta agua es dulce y aprovechable. A esto hay que sumar que en los últimos siglos la calidad del agua disponible se ha visto considerablemente reducida debido a la presencia de contaminantes de diferente naturaleza que llegan a representar graves amenazas para la salud humana. Entre estos contaminantes sobresale el arsénico por el elevado número de personas potencialmente afectadas. El arsénico aparece en el agua debido a una combinación de procesos naturales, entre los que destaca la disolución de las rocas y suelos que lo

contienen, y fuentes antropogénicas como la minería, la quema de combustibles fósiles o el uso de conservantes para la madera. Diversos estudios epidemiológicos han reportado la asociación entre la exposición al arsénico y el aumento de los riesgos para la salud debido a efectos cancerígenos y sistémicos. Por todo ello, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha catalogado al arsénico como una de las diez especies químicas de mayor preocupación para la salud pública, recomendando una concentración máxima de 10 ppb en aguas destinadas al consumo humano.

Cuando el arsénico se encuentra en fase acuosa lo hace principalmente a través de sus variedades inorgánicas arsenito, As(III), y arseniato, As(V), en ambos casos en forma de oxoaniones cuya fórmula química depende del potencial redox y pH del medio. De estos, el As(V) es menos tóxico y más fácil de retirar del agua, por lo que la mayoría de los métodos habituales para llevar a cabo la eliminación del arsénico presente en el agua implican una etapa previa de oxidación de As(III) a As(V), generalmente producida por la adición de agentes químicos como cloro, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno o permanganato; a continuación, se consigue la eliminación del As(V) por adsorción (sobre carbón activado, alúmina u óxidos/hidróxidos de hierro), intercambio iónico, coprecipitación/adsorción sobre oxihidróxidos metálicos u ósmosis inversa, entre otros procesos. Entre los métodos alternativos a los convencionales que han surgido en los últimos años para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico destaca la fotocatálisis heterogénea que es capaz de llevar a cabo la oxidación de As(III) empleando como catalizadores dióxido de titanio ($TiO_2$) en medio aireado o hierro metálico, que posee una elevada capacidad de adsorción de arsénico, y cuya eficacia para la reacción y la adsorción mejora cuando se emplea en forma de partículas de tamaño nanométrico. Más recientemente, también se está incrementado el interés por el uso de catalizadores libres de metales, como el nitruro de carbono grafítico (g-$C_3N_4$), el cual puede ser fotoactivado con luz solar; sin embargo, apenas hay estudios acerca de su empleo en el tratamiento específico de aguas contaminadas con arsénico.

Por todo lo anterior, el objetivo planteado para la presente tesis doctoral ha sido la evaluación de diversos tratamientos fotocatalíticos y de adsorción para la eliminación del arsénico presente en sistemas acuosos. En primer lugar, se ha comparado la efectividad de diferentes materiales comerciales, $TiO_2$ P25 y hierro metálico (ZVI), y sintetizados, hierro metálico nanométrico (nZVI) y materiales compuestos $TiO_2$/nZVI con diferente proporción $TiO_2$:Fe. A continuación, se ha llevado a cabo el estudio de la inmovilización mediante diferentes métodos del $TiO_2$ sobre un soporte transparente a la radiación ultravioleta y se ha analizado en cada caso la actividad fotocatalítica para la oxidación de As(III) en función del número de etapas de recubrimiento. Además, se ha verificado el efecto de la adición a este sistema con $TiO_2$ inmovilizado de ZVI y nZVI en diferentes condiciones de pH para la eliminación de arsénico del sistema acuoso. Por último, se ha planteado la síntesis de nitruro de carbono grafítico (g-$C_3N_4$) y su aplicación en un sistema fotocatalítico que

emplea LED como fuente de irradiación para conseguir la oxidación de As(III), estudiándose el mecanismo mediante el cual transcurre dicha oxidación.

A continuación, se resumen los principales resultados obtenidos en esta investigación sobre el tratamiento de aguas contaminadas por arsénico mediante adsorción y fotocatálisis, empezando con el empleo de $TiO_2$ P25, ZVI, nZVI y materiales compuestos de $TiO_2$/nZVI con diferente proporción en peso de $TiO_2$:Fe, todos en ellos en suspensión. Esta parte constituye el Bloque I de los tres en los que se ha estructurado la exposición de los resultados de la tesis.

En primer lugar, se llevaron cabo diversos estudios preliminares de cinética de adsorción de As(III) y As(V) sobre $TiO_2$ P25 en suspensión que sirvieron para estimar la cantidad de arsénico que previsiblemente pudiera adsorberse durante o tras las reacciones fotocatalíticas. El efecto de la cantidad de material empleado se determinó adicionando 1, 0,5 y 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ para diferentes concentraciones iniciales de arsénico (30, 20 y 10 ppm) en condiciones de pH ácido (pH = 3) y básico (≈9,2, natural del As(III) o ≈8,1, natural del As(V)). Como era previsible, los mejores resultados de eliminación se obtuvieron con la mayor carga de $TiO_2$ y la menor concentración inicial de arsénico para todos los valores de pH estudiados. Esto es debido a que el incremento de la cantidad de catalizador aumenta el número de centros de adsorción disponibles; si simultáneamente se reduce la cantidad de arsénico a eliminar la proporción de arsénico adsorbido se eleva. Por último, se determinó el efecto que para la adsorción sobre $TiO_2$ supone la coexistencia de As(III) y As(V) en la disolución de partida, observándose que en medio básico únicamente se produce adsorción de As(III), mientras que en medio ácido es la adsorción de As(V) la que está favorecida.

Seguidamente se caracterizó con más profundidad el proceso de adsorción sobre $TiO_2$ de las especies de arsénico, As(III) y As(V), y para ello se determinaron con detalle las isotermas de adsorción. En estos experimentos se trabajó con un intervalo de concentración inicial de arsénico de 1-250 ppm para una carga de 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$, utilizándose los siguientes valores de pH: 3, 5, 7, 8,1 o 9,2 y 12. En general, los resultados de adsorción obtenidos fueron modestos en coherencia con los estudios anteriores encontrados en la bibliografía. Para ninguna de las isotermas de adsorción construidas se alcanzó la meseta de saturación y cuando se compararon los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips con los datos experimentales, se encontró que este último era el que sistemáticamente mejor los reproducía, tanto para As(III) como As(V). Este estudio del equilibrio de adsorción de arsénico sobre $TiO_2$ reveló que para el As(III) el pH óptimo era el neutro (pH = 7) con una capacidad máxima de adsorción 12,5 mg de arsénico por gramo de $TiO_2$, estimada por ajuste al modelo teórico de Sips. Por el contrario, fue superior la adsorción de As(V) en condiciones de pH ácido, alcanzándose el máximo a pH = 3 con una capacidad estimada por ajuste al modelo de Sips de 18,5 $mg \cdot g^{-1}$. El proceso de adsorción de arsénico sobre $TiO_2$ puede ser

explicado en su mayor parte en términos de interacción y repulsión electrostática entre la superficie de las partículas de $TiO_2$ y las especies de arsénico en disolución. En consecuencia, se observa una gran dependencia con el pH del medio, dado que este factor condiciona tanto la carga superficial neta del catalizador (punto isoeléctrico del $TiO_2$ a pH = 6,8) como la especiación del arsénico.

En lo relativo a los experimentos fotocatalíticos, la influencia de la concentración inicial de As(III) y la dosis de catalizador se determinaron tanto en medio básico como ácido. Para ello se hicieron dos series de experimentos: a) empleando 10, 20 o 30 pm de As(III) y 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ como fotocatalizador; b) con una concentración inicial constante de arsénico de 10 ppm y 1, 0,5 o 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$. Para estos estudios se utilizó como fuente de luz del sistema fotocatalítico una lámpara de inmersión de media presión de mercurio (Heraeus TQ-150) provista de una camisa en la que se recirculó una disolución 0,01 M de sulfato de cobre capaz de eliminar la radiación cuya longitud de onda era inferior a 300 nm. Los resultados obtenidos muestran cómo la velocidad de desaparición de As(III) es tanto mayor a medida que disminuye la concentración inicial de arsénico presente en el medio y se incrementa la carga del catalizador empleada, debido a que la cantidad de arsénico a tratar es menor y, sin embargo, aumenta la superficie donde se generan las especies responsables de la oxidación. El pH del medio también tiene una clara influencia en la velocidad de oxidación fotocatalítica del As(III), ya que se necesitó aproximadamente el doble de tiempo para completar su desaparición cuando el pH de la reacción fue ácido en comparación con el requerido en similares condiciones, pero a pH = 9,2. La reducción de la concentración de As(III) fue acompañada de la aparición simultánea de As(V) en la disolución, lo que confirmó que la eliminación observada se debía al proceso de oxidación fotocatalítica. Sin embargo, al completarse el tiempo programado de reacción se comprobó que el balance de masa de arsénico en disolución se incumplía, indicando que una parte del arsénico era adsorbido sobre $TiO_2$. Ese desajuste fue aumentando según se fueron empleando mayores cantidades de catalizador, acreditándose que la cantidad de arsénico retirado de la disolución era similar a la determinada en los experimentos de adsorción.

Antes de proceder con el estudio de la efectividad de los materiales de hierro metálico en el tratamiento de aguas con arsénico, se caracterizaron tanto los materiales comerciales con tamaño de partícula micrométrico (zero-valent iron, ZVI) como los preparados en el rango nanométrico mediante síntesis por precipitación y reducción de una sal de hierro disuelta en medio alcohólico (nano-scale zero-valent iron, nZVI). La difracción de rayos X (DRX) reveló que ambos catalizadores están compuestos por la fase cristalina de α-Fe. Las partículas de nZVI presentan forma esférica con diámetros entre 40 - 50 nm; además están constituidas por un núcleo de hierro metálico rodeado de una fina capa de óxidos de hierro de unos 4 - 5 nm de espesor, según lo observado

en las micrografías TEM (microscopía electrónica de transmisión) y los datos del análisis mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS-X). Por su parte, para el material ZVI, las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis EDS-X revelaron que el tamaño medio de partícula era de 10 - 50 µm con una composición en un 98-99% de hierro. El área superficial BET determinada para las partículas de ZVI y nZVI fue de 1 y 85 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente, atribuyéndose la diferencia encontrada a la significativa diferencia de tamaño de sus respectivas partículas. Por su parte, el análisis de las partículas de nZVI por reducción a temperatura programada (TPR) mostró tres picos de reducción, que pueden ser asociados a la presencia de maghemita ($\gamma$-$Fe_2O_3$), magnetita ($Fe_3O_4$) y wustita (FeO) que confirmó la presencia de óxidos de hierro en la superficie de nZVI.

Los primeros experimentos de adsorción de As(III) y As(V) sobre los materiales de hierro, ZVI y nZVI, se llevaron a cabo tanto en condiciones básicas (8,1 para As(V) y 9,2 para As(III)) como ácidas (pH = 3). En medio básico, ZVI no presentó adsorción de ninguna de las especies de arsénico; sin embargo, en medio ácido, si se observó adsorción tanto de As(III) como de As(V) lo que se atribuyó a que en esas condiciones de pH se favorece la oxidación de la superficie de las partículas de hierro donde se generan óxidos e hidróxidos aptos para la adsorción de ambas especies de arsénico. El porcentaje de eliminación de arsénico se incrementó considerablemente al emplear las partículas nZVI debido a su mayor área superficial, lo que aumenta el número de centros de adsorción disponibles y contribuye a que sufran mayor oxidación; además, las nanopartículas poseen en su superficie una capa de óxidos de hierro preexistente que presentan elevada afinidad por el arsénico. Todos estos factores favorecen que la adsorción se produzca rápidamente. En conjunto, la adsorción de As(V) sobre ZVI y nZVI en medio ácido fue mayor que la observada para As(III); sin embargo, la adsorción de As(III) sobre nZVI estuvo levemente favorecida en medio básico.

El estudio completo del equilibrio de adsorción del arsénico acuoso sobre las nanopartículas de hierro sintetizadas se llevó a cabo en condiciones análogas a las previamente descritas para $TiO_2$. En cada caso, la capacidad máxima de adsorción se estimó a partir del ajuste con el modelo de Sips de las isotermas experimentales. Los valores más altos obtenidos fueron 173 y 317 $mg \cdot g^{-1}$ para As(III) y As(V), respectivamente, ambos para las isotermas en el medio más ácido (pH = 3). Como se aprecia, son valores muy superiores a los anteriormente descritos para el $TiO_2$. En el caso de nZVI también se observó una gran influencia del pH, pues la capacidad de adsorción se redujo muy significativamente según la basicidad fue aumentando. En condiciones ácidas se produce una mayor formación de óxidos/hidróxidos en la superficie de las partículas nZVI lo que incrementa el número de centros de adsorción. Sin embargo, en condiciones básicas de pH la adsorción se reduce, porque está controlada por la repulsión electrostática entre las especies negativas de arsénico

presentes en la disolución y la superficie de las nanopartículas con carga neta negativa; además, en esas condiciones la adsorción de As(III) es mayor que de As(V).

En cuanto a la oxidación fotocatalítica de As(III) con partículas de hierro, tras 180 min de reacción con ZVI se observó una eliminación del 30% para una concentración inicial de 10 ppm y una carga de 0,1 $g \cdot L^{-1}$, a pH = 9,2 que es el natural de la disolución. Sin embargo, en medio ácido y en idénticas condiciones, la concentración final de arsénico en la disolución se redujo en 180 min a un valor inferior a 10 ppb, que es la concentración máxima recomendada por la OMS para aguas de consumo. Como era de esperar, en medio básico no hubo adsorción de arsénico por lo que la eliminación observada de As(III) se debió a un proceso de oxidación favorecido por la irradiación; sin embargo, en medio ácido se produjo tanto la oxidación completa de As(III) como la desaparición del arsénico total del sistema acuoso. Esta importante diferencia se debió a la oxidación que sufrió el catalizador en medio ácido con formación de óxidos/hidróxidos en su superficie donde el arsénico quedó adsorbido, tal como revelaron el posterior análisis TPR y el microanálisis realizado con SEM a las partículas ZVI recuperadas tras la reacción. Por su parte, el empleo de nZVI consiguió la eliminación completa del As(III) en 120 minutos o menos de fotorreacción, tanto en medio básico como acido, alcanzándose una concentración de arsénico remanente al final de la fotorreacción menor de 10 ppb. De este modo quedó demostrada la mayor eficiencia que en la eliminación de arsénico presenta el nZVI con respecto al ZVI cuando se emplean en el medio de reacción irradiado.

Para aumentar la velocidad de oxidación observada en los experimentos fotocatalíticos con los materiales de hierro, pero conservando su elevada capacidad de eliminación del arsénico de la disolución, se estudió la efectividad de un sistema combinado $TiO_2$+ZVI. En primer lugar, se evaluó la efectividad incorporando diferentes cantidades de ZVI en el intervalo 0 - 0,15 $g \cdot L^{-1}$, tanto en medio básico como ácido. Según los resultados obtenidos para oxidación fotocatalítica de As(III), la carga óptima de ZVI fue de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ cuando se empleó 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$, ya que un incremento de esa cantidad generó una aglomeración de las partículas de ZVI sobre el agitador magnético, y, por tanto, una disminución de su efectividad al disminuir la superficie de contacto de este con la disolución. Se observó que la presencia del hierro metálico en el sistema fotocatalítico con $TiO_2$ producía un aumento de la velocidad de eliminación de As(III) al pH natural de la disolución (pH = 9,2); sin embargo, este efecto sinérgico no fue apreciable a pH ácido. La presencia de ZVI junto al $TiO_2$ dio lugar a una disminución significativa de la concentración de As(V) remanente en la disolución al final de la reacción. Así, tras 180 min de fotorreacción, la concentración total de arsénico disuelto se redujo un 30% con respecto a la inicial de As(III) en condiciones de pH natural; sin embargo, en medio ácido la concentración final de arsénico en el medio acuoso disminuyó por debajo de 10 ppb. Cuando se emplearon las nanopartículas de hierro, la adición de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de

nZVI al sistema fotocatalítico con 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ no solo consiguió reducir la concentración de As(III) a un valor próximo a 0 ppm en 20 min, sino que disminuyó la concentración total de arsénico acuoso por debajo de 10 ppb en un tiempo de fotorreacción de 120 min o menos debido a la mayor capacidad de adsorción que presentan las partículas nZVI.

Un aspecto importante que siempre debe considerarse cuando se emplean partículas de hierro en suspensión es la posible lixiviación de este metal. Esta cuestión ha sido analizada en la presente investigación, especialmente cuando se utilizó el material nZVI. Se observó que tanto en los experimentos de adsorción como de fotocatálisis el efecto es significativamente mayor cuando se trabaja a pH ácido, donde se detectaron hasta 20 ppm de hierro lixiviado, mientras que a pH básico la cantidad disuelta de hierro se redujo considerablemente llegando a hacerse casi nula en los experimentos fotocatalíticos, tanto con hierro puro como en los sistemas combinados con $TiO_2$ en suspensión.

Tras los buenos resultados obtenidos con el sistema combinado de $TiO_2$ y nZVI, se estudió la preparación de catalizadores compuestos de $TiO_2$ P25 y nZVI, para lo cual se incorporó el óxido de titanio durante el proceso de síntesis del hierro nanométrico. Se sintetizaron cinco catalizadores con diferente proporción en peso de $TiO_2$:Fe: 0,5:1, 1,5:1, 2,5:1, 3,5:1 y 5:1. El análisis DRX reveló que los materiales estaban compuestos por las fases cristalinas: anatasa, rutilo y α-Fe. Mediante TEM se pudieron observar cadenas de nanopartículas de hierro entremezcladas con las partículas de $TiO_2$. El análisis TPR reveló la presencia de tres picos de reducción asociados a óxidos de hierro, de modo análogo a lo observado con nZVI puro. El análisis BET puso de manifiesto que el área superficial de los materiales compuestos variaba entre 34 y 46 $m^2 \cdot g^{-1}$, lo que supuso una reducción en comparación con los valores obtenidos para ambos catalizadores por separado.

Los experimentos de equilibrio de adsorción sobre los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI demostraron que la capacidad de retención de arsénico estaba muy condicionada por la proporción de nZVI presente, obteniéndose porcentajes de eliminación tanto mejores cuanto mayor fue la cantidad de nZVI en el material. Además, junto a la ya prevista dependencia del pH, se observó un comportamiento dispar para ambas especies de arsénico, pues la capacidad de adsorción se redujo mucho para As(V) y muy poco para As(III) en comparación con los materiales puros.

La eficacia del proceso fotocatalítico con los nuevos materiales compuestos, que se comprobó al pH básico natural de la disolución acuosa de arsénico, se vio influenciada tanto por la proporción $TiO_2$:nZVI en el catalizador como por la carga del mismo que fue utilizada en la reacción. Los mejores resultados de oxidación fotocatalítica de As(III) y adsorción del As(V) generado se obtuvieron empleando dosis de catalizador de 0,5 y 1 $g \cdot L^{-1}$, siendo mejores que los logrados con

el $TiO_2$ P25 y consiguiéndose en menos de 60 min reducir la concentración de arsénico en disolución por debajo de 10 ppb. En lo que se refiere exclusivamente a la velocidad fotocatalítica de oxidación de As(III), se observó un aumento apreciable con la proporción de $TiO_2$ para cargas de 0,5 $g \cdot L^{-1}$, efecto que sin embargo no se detectó cuando la carga de $TiO_2$/nZVI fue de 1 $g \cdot L^{-1}$.

Uno de los principales inconvenientes que dificultan la implantación real de los sistemas fotocatalíticos para la eliminación de aguas contaminadas por arsénico es la dificultad de la retirada del $TiO_2$ del agua tratada. Por eso, en el Bloque II de esta tesis doctoral se describen los resultados experimentales alcanzados cuando el $TiO_2$ se inmovilizó sobre un soporte de vidrio transparente a la radiación UV previamente tratado para favorecer la adhesión del fotocatalizador. Para ello se estudiaron tres métodos de impregnación (inmersión vertical, inmersión rotacional y aplicación con esponja o esponjado), realizándose tres ciclos consecutivos de inmovilización para cada uno de los métodos. El método de inmersión vertical consistió en sumergir el soporte verticalmente en la suspensión de $TiO_2$ para posteriormente extraerlo a velocidad controlada. En la inmersión rotacional el soporte fue parcialmente sumergido de forma horizontal en la suspensión que contenía el catalizador y luego girado sobre su eje durante 2 min a velocidad controlada. Finalmente, el método de esponjado consistió en aplicar manualmente sobre el soporte la suspensión de $TiO_2$ con una esponja porosa.

El $TiO_2$ inmovilizado mediante cada uno de los métodos ensayados fue fotocatalíticamente activo, no observándose pérdida aparente de la masa inmovilizada durante las reacciones. Utilizando disoluciones de inmersión con concentración de $TiO_2$ en suspensión de 150 y 200 $g \cdot L^{-1}$, la oxidación completa de 10 ppm de As(III) a As(V) se completó en 180 min o menos en los tres métodos estudiados y para cada uno de los tres ciclos de recubrimiento. Se obtuvieron las mejores eficiencias fotocatalíticas en el caso de la inmersión vertical después de uno o dos ciclos de recubrimiento y empleando como disolución de inmersión la de 200 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$. De este modo se consiguió que la capa de catalizador inmovilizado tuviera el grosor óptimo para el mejor aprovechamiento de la luz, que incide desde el interior del soporte de vidrio, en la superficie de contacto del dióxido de titanio con la disolución de arsénico a tratar. Pese a que la oxidación de As(III) se completó en estas condiciones en unos 90 min, tres veces más lento que cuando se empleó 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ en suspensión, la retirada del catalizador una vez terminada la reacción fotocatalítica fue rápida, limpia y económica al estar el $TiO_2$ adherido al soporte. También se llevaron a cabo ensayos de reutilización del $TiO_2$ inmovilizado, dejando secar al aire el soporte durante la noche entre reacción y reacción, y se observó que, tras varios ciclos de trabajo consecutivos, la actividad fotocatalítica para la oxidación de As(III) se mantuvo después de cinco reacciones consecutivas.

La inmovilización de ZVI y nZVI junto con el óxido de titanio resultó infructuosa tanto porque se producía su oxidación como por falta de adhesión del material inmovilizado. Por eso se decidió emplear las partículas de hierro en suspensión aprovechando sus propiedades magnéticas que permiten retirarlo fácilmente con ayuda de un imán. La adición de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI en suspensión al sistema con $TiO_2$ inmovilizado no presentó efecto detectable en la velocidad de oxidación del As(III) cuando el pH de la disolución fue 9,2, 7, 5 y 3. Pero sí se observó que en medio neutro y ácido se conseguía una mayor eliminación del As(V) generado, aunque sin llegar a ser completa, debido a su adsorción sobre los óxidos e hidróxidos formados sobre las partículas de hierro. En las reacciones fotocatalíticas donde se empleó el ZVI recuperado y secado de experimentos anteriores se apreció una leve pérdida tanto de la actividad fotocatalítica como de la capacidad de adsorción. Por su parte, cuando se utilizó 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de nZVI, no solo se observó una mejora en la velocidad de oxidación fotocatalítica del As(III), sino también en la eliminación del As(V) de la disolución, consiguiéndose concentraciones menores de 10 ppb en 120 minutos o menos para todos los valores de pH estudiados. Además, aunque la concentración de hierro en disolución detectada al término de las fotorreacciones fue dependiente del pH del medio, en todos los casos estudiados resultó menor que 1,2 ppm. La mayor eficiencia observada se atribuye, como en los estudios anteriormente descritos, a la diferencia de tamaño entre las partículas de ZVI y nZVI y a la capa de óxidos preexistente en estas últimas donde el arsénico se adsorbe rápidamente.

En el Bloque III, que constituye la última parte de la tesis doctoral, se muestran los resultados obtenidos con fotocatalizadores libres de metales capaces de ser activados con luz visible. Para este fin se eligieron materiales del tipo nitruro de carbono grafítico (g-$C_3N_4$) que en estos últimos años han despertado gran interés, aunque apenas han sido aplicados a la eliminación de arsénico. La ruta de síntesis seleccionada se basó en la descomposición térmica de la diciandiamida. Además, se realizó un post-tratamiento térmico, calcinando el g-$C_3N_4$ obtenido a 500 $^{o}$C, para obtener así el material exfoliado denominado g-$C_3N_4$ T500. El objetivo fue aumentar el rendimiento fotocatalítico del g-$C_3N_4$. En primer lugar, se procedió a caracterizar los materiales grafíticos sintetizados. El análisis mediante DRX mostró los picos correspondientes al nitruro de carbono para ambos materiales, los cuales están compuestos por unidades de tri-s-triazina. El área superficial BET aumentó considerablemente tras el proceso de exfoliación del catalizador, obteniéndose los valores de 104,6 y 10,9 $m^2 \cdot g^{-1}$ para el g-$C_3N_4$ T500 y g-$C_3N_4$, respectivamente. Finalmente, el análisis de reflectancia difusa de los catalizadores indicó que ambos podrían ser activados mediante luz visible dado que presentaron un valor de *band gap* en el entorno de 2,9 eV.

La actividad fotocatalítica de los catalizadores de carbono sintetizados se evaluó empleando una disolución a su pH básico natural de 10 ppm de As(III) con una carga de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador y dos sistemas de irradiación con fuentes de tipo LED que emiten luz centrada en 382 nm

(UV) y 417 nm (Vis). Además, se llevó a cabo una comparación con la actividad del $TiO_2$ P25 en condiciones experimentales similares. Cuando se empleó el sistema LED a la longitud de onda de 382 nm, la velocidad de oxidación fotocatalítica del As(III) fue mayor con el $TiO_2$, ya que es en esta región del UV donde el material presenta su máximo aprovechamiento de la luz que recibe. Sin embargo, cuando la irradiación fue con luz visible, el comportamiento del g-$C_3N_4$ T500 no fue inferior a la del $TiO_2$, debido tanto a la mejora mostrada por el material grafítico con este tipo de luz como al empeoramiento del rendimiento del óxido de titanio. En todos los casos, el material g-$C_3N_4$ presentó los peores resultados de actividad fotocatalítica sin apreciarse influencia significativa de la longitud de onda de la luz utilizada. Por otra parte, los materiales grafíticos no presentaron capacidad apreciable de adsorción de arsénico.

Ante la escasa información bibliográfica existente, se completó la investigación recogida en esta tesis doctoral con una serie de experimentos diseñados para caracterizar el mecanismo implicado en la oxidación fotocatalítica de As(III) empleando g-$C_3N_4$ T500. Con este fin, se estudió la actividad de este material en presencia de diferentes aditivos escogidos para atrapar o desactivar radicales hidroxilo, huecos fotogenerados, radicales superóxido y electrones fotogenerados. El análisis de los resultados obtenidos permitió determinar que los radicales superóxido, $O_2^{\bullet -}$, eran los principales responsables de la oxidación del As(III) cuando el fotocatalizador empleado en las reacciones fue el g-$C_3N_4$ T500.

# INTRODUCCIÓN

## 1.3. EL CONTEXTO ACTUAL DEL AGUA

El agua es un recurso escaso e imprescindible para la vida. Los ecosistemas acuáticos no solo constituyen el entorno vital de miles de seres vivos, sino que proporcionan alimentos, medicinas, espacios recreativos, protección del litoral y actúan como sumideros de carbono y de procesamiento de los residuos entre otros. Según el último informe del programa conjunto de vigilancia para el suministro de agua llevado a cabo por la OMS (Organización Mundial de la Salud) junto con UNICEF (Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia, en inglés United Nations International Children's Emergency Fund), se estima que más de un 29% de la población mundial, unos 2100 millones de personas, no tienen acceso a agua de calidad adecuada para su consumo directo y otros usos [1].

Aunque el agua es el elemento más abundante en la Tierra solamente el 2,53% del total corresponde a agua dulce. De esa cantidad, aproximadamente dos terceras partes, el 69,5%, se encuentran inmovilizadas en los glaciares o como nieves perpetuas, dejando disponible sólo un 30,5% del que la inmensa mayoría corresponde a aguas subterráneas y únicamente el 0,4% corresponde a agua superficial y atmosférica [2]. La idea general de que la Tierra está compuesta en un 70% de agua ha llevado a pensar que es un recurso renovable e ilimitado, pero en realidad menos del 1% del agua total del Planeta es agua aprovechable por el hombre y, además, presenta una distribución espacial muy desigual.

En los últimos siglos, el aumento demográfico y el desarrollo de los procesos industriales han reducido considerablemente la calidad del agua dulce disponible. Es un hecho que la población mundial está experimentando un crecimiento exponencial, lo que ha supuesto un aumento en la demanda de agua para uso directo, consumo e higiene, e indirecto, principalmente riego de cultivos o procesos de producción. La agricultura intensiva ha surgido como resultado de la necesidad de una mayor producción de alimentos debida al aumento demográfico experimentado principalmente en el último siglo. Este tipo de agricultura no solo se basa en una mejora de la tecnología asociada

a este sector, sino en la irrigación de los cultivos y el uso de pesticidas y fungicidas para el control de las plagas [3]. El sector agrícola representa aproximadamente el 70% de las extracciones de agua dulce a nivel mundial, por lo que es necesario un uso eficiente de los sistemas de riego para asegurar la futura disponibilidad de este recurso. Además, en zonas agrícolas se ha observado un crecimiento puntual de la contaminación de agua debido al empleo de pesticidas y fungicidas [4], lo que ha convertido la regulación de las actividades desarrolladas en este sector en una cuestión clave para la gestión y conservación del medio acuoso. Por otra parte, durante el desarrollo industrial producido durante la Revolución Industrial, en los siglos XVIII y XIX, tuvieron lugar los primeros episodios agudos de contaminación de los sistemas acuosos. Esto fue debido al aumento de la cantidad de sustancias contaminantes vertidas al medio acuático, en su mayoría tóxicas, la escasez de control de esos vertidos mediante legislación adecuada y la falta de métodos eficaces para llevar a cabo el correcto tratamiento de esos vertidos lo que disminuiría así su impacto sobre el medio ambiente y en especial sobre el medio acuático [5]. Actualmente, las aguas de origen industrial junto a las actividades agrícolas constituyen la principal fuente de contaminación del medio acuático, puesto que no solo los usos del agua en este sector son muy amplios, sino que sus residuos son de tipología muy variable ya que dependen del tipo de industria y proceso llevado a cabo en ella.

El aumento de la demanda de agua de buena calidad y en cantidades suficientes para cubrir todos sus usos ha llevado a la necesidad de protección de los recursos hídricos, tanto en calidad como en cantidad para satisfacer su demanda para diferentes usos. Mediante la legislación se marcan las pautas y restricciones a seguir en materia de aguas para la conservación y gestión de este medio. En este aspecto, la Directiva Marco del Agua o Directiva 2000/60/CE supuso en hito en la gestión de los recursos hídricos y sus ecosistemas asociados de los Países Miembros de la Unión Europea.

Las principales amenazas para la salud humana derivadas de la contaminación del agua están asociadas con la exposición a diferentes metales pesados y metaloides como el plomo, el cadmio, el cromo, el mercurio y el arsénico. De estos elementos, el arsénico es uno de los que produce mayores efectos adversos no solo en la salud humana [6] sino que también tiene consecuencias sociales [7], ecotoxicológicas, ecológicas, geoquímicas y ambientales [8].

## 1.4. EL ARSÉNICO EN EL AGUA

En este apartado se muestran las especies químicas del arsénico en el sistema acuoso y su especiación en función del pH del medio. Se hace referencia al origen de este elemento en este medio, así como su distribución espacial, enfatizando las zonas más afectadas por la contaminación

por este elemento y se describen los efectos nocivos que tiene sobre la salud humana el consumo de agua con arsénico. Además, se presenta un resumen de la legislación, tanto a nivel internacional como nacional, relacionada con la gestión y protección del medio acuoso haciendo hincapié en los puntos donde se habla de la presencia de arsénico en el agua. Por último, se presenta un breve resumen de las tecnologías y sistemas de eliminación del arsénico en sistemas acuosos.

### 1.4.1. ESPECIACIÓN

El arsénico es considerado un elemento semi-metálico o metaloide que puede estar presente en la naturaleza en varios estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5. Aunque en los sistemas acuosos se encuentra principalmente en sus formas inorgánicas como arsenito trivalente, As(III), o arseniato pentavalente, As(V), también puede aparecer en sus compuestos orgánicos siendo los principales los metilados: ácido metilarsónico o monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) y óxido de trimetilarsina (TMAO) [8–10]. En la Tabla 1-1 se muestra la nomenclatura y estructura de estas especies de arsénico.

**Tabla 1-1. Nomenclatura y estructura de las principales especies de arsénico. (As: esferas moradas, O: esferas rojas, H: esferas blancas, C: esferas negras).**

| Especie de arsénico | Nomenclatura | Fórmula | Estructura | Estructura 3D |
|---|---|---|---|---|
| **As(III)** | Ácido arsenioso<br>Ácido trioxoarsénico (III) | $H_3AsO_3$ | | |
| **As(V)** | Ácido arsénico<br>Ácido tetraoxoarsénico (V) | $H_3AsO_4$ | | |
| **MMA** | Ácido metilarsónico | $CH_5AsO_3$ | | |
| **DMA** | Ácido dimetilarsínico | $C_2H_7AsO_2$ | | |
| **TMAO** | Óxido de trimetilarsina | $(CH_3)_3As$ | | |

El arsénico experimenta un equilibro ácido-base en el agua apareciendo en forma de oxianiones. El potencial redox (Eh) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación del arsénico [11–13].

En condiciones reductoras anóxicas, como son las aguas subterráneas, el arsénico está presente principalmente como arsenito siendo la especie neutra $H_3AsO_3$ la predominante a valores de pH inferiores a 9,2. El arseniato se encuentra más frecuentemente en ambientes oxidantes aeróbicos, como las aguas superficiales, predominando las especies aniónicas $H_2AsO_4^-$ y $H_2AsO_4^{2-}$ en condiciones ácidas y básicas respectivamente [14].

El As(III) inorgánico se disocia secuencialmente en el agua según las siguientes ecuaciones:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 9{,}2 \qquad [1\text{-}1]$$

$$H_2AsO_3^- \rightleftarrows HAsO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 12{,}1 \qquad [1\text{-}2]$$

$$HAsO_3^{2-} \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H^+ \qquad pK_{a3} = 12{,}7 \qquad [1\text{-}3]$$

De igual forma, el As(V) inorgánico se presenta como un ácido triprótico que se disocia en agua:

$$H_3AsO_4 \rightleftarrows H_2AsO_4^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 2{,}3 \qquad [1\text{-}4]$$

$$H_2AsO_4^- \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 6{,}8 \qquad [1\text{-}5]$$

$$HAsO_4^{2-} \rightleftarrows AsO_4^{3-} + H^+ \qquad pK_{a3} = 11{,}6 \qquad [1\text{-}6]$$

Según estos equilibrios, las especies inorgánicas de arsénico predominantes en el medio acuoso son: la especie neutra $H_3AsO_3$ para el As(III) y la especie monovalente $H_2AsO_4^-$ y la divalente $HAsO_4^{2-}$ para el As(V) [11,15].

### 1.4.2. ORIGEN

Se estima que el arsénico se encuentra presente en más de 245 minerales [11] y que este representa un elevado porcentaje de la composición total en más de 200 de ellos [15]. La arsenopirita (FeAsS) formada por la actividad hidrotermal asociada a la intrusión de magma granítico y orogénesis [16], es el mineral que posee un mayor porcentaje de arsénico, constituyendo un 46% del total de su composición [17]. La forma química en la que se presenta el arsénico en los minerales es muy variada: aproximadamente un 60% son arseniatos, un 20% son sulfuros y sus sales y el 20% restante son arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos, carbonatos y arsénico elemental [6]. También puede encontrarse en rocas sedimentarias al co-precipitarse con hidróxidos y óxidos de

hierro y sulfuros, por lo que es posible encontrar cantidades elevadas de arsénico en áreas donde hay altas concentraciones de hierro y sulfuros [15,18].

La erosión, desorción y disolución de estos minerales y depósitos, así como de sus sedimentos aluviales es la principal causa de contaminación de aguas con arsénico por procesos naturales. La actividad de las bacterias reductoras en las aguas subterráneas [15] y las erupciones volcánicas también son considerados un mecanismo natural de liberación de arsénico al medio [6]. Sin embargo, estas son responsables solamente de la movilidad de una pequeña parte de este elemento, por lo que muchas veces no se tienen en cuenta.

El origen de la presencia de arsénico en el medio ambiente y en las aguas en particular no solo es consecuencia de los procesos naturales, sino que las actividades antrópicas también representan una fuente importante de contaminación para este medio. Algunas de las principales fuentes antropogénicas de contaminación de las aguas por arsénico en el pasado fue la utilización en agricultura de fungicidas, herbicidas e insecticidas que lo contenían y su uso como preservante de la madera. Su empleo en el sector agrícola llegó a representar el 80% del consumo de arsénico mundial en los años 70 [18], si bien su uso se ha ido reduciendo significativamente a lo largo de los años. En la actualidad hay que destacar otras actividades como la minería, principalmente por los elevados niveles de arsénico detectado en sus aguas ácidas de drenaje [6]. El caso más destacable fue en la mina Richmond de la Iron Mountain de California donde el contenido de arsénico en las aguas de drenaje llegó a ser de 850 ppm [19]. La quema de combustibles fósiles también presenta una importante fuente de contaminación de arsénico, especialmente en el caso del carbón puesto que las cenizas producidas contienen ácido de arsénico, $As_4O_6$ [6,15]. Otros sectores como la industria electrónica o farmacéutica o las refinerías de petróleo también contribuyen al aumento de la concentración de este elemento en los sistemas acuosos [20].

### 1.4.3. Distribución espacial

La OMS estimó en 2001 que alrededor de 140 millones de personas en 70 países en todo el mundo están expuestas a concentraciones de arsénico superiores a 50 ppb en el agua que consumen [21]. La mayoría, alrededor de 110 millones de personas, viven en países centrados en el sur y sureste de Asia: Bangladesh, Camboya, China, India, Laos, Myanmar, Nepal, Pakistan, Taiwán y Vietnam [22] y Estados Unidos [14]. Concretamente, en Bangladesh, India y Bengala Occidental se han dado los mayores casos de población expuesta a este problema. En estas regiones, la concentración de arsénico en aguas de consumo llega a alcanzar valores de concentración de 3200 $\mu g \cdot L^{-1}$ [17].

El empleo de aguas con arsénico, principalmente subterráneas, para consumo o irrigación de cultivos es la principal vía por la que este elemento entra en la cadena alimenticia humana [10]. En la Figura 1-1, se muestra la extensa distribución espacial de arsénico en aguas subterráneas asociado a fuentes naturales según un modelo estadístico [23].

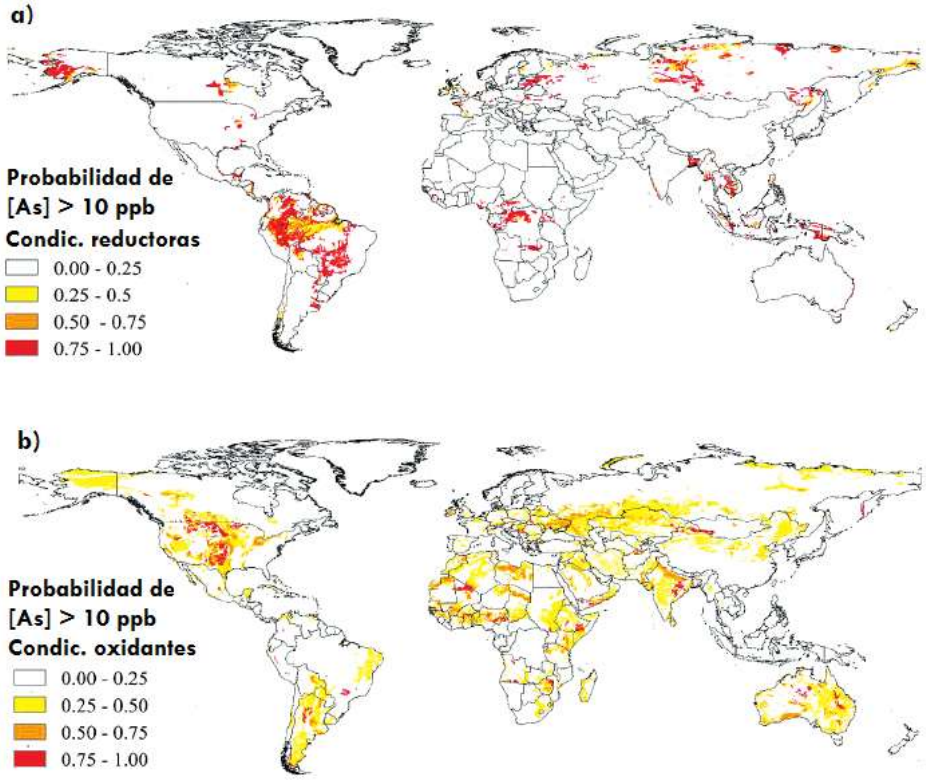


**Figura 1-1. Modelo estadístico de distribución de arsénico en aguas subterráneas debido a fuentes naturales en concentraciones mayores a 10 ppb: a) en condiciones reductoras y b) condiciones oxidantes (adaptado de** [23]**).**

Como se puede ver, el arsénico inorgánico está muy extendido espacialmente. Destacan los altos niveles que presenta este elemento en las aguas subterráneas de países como Argentina, Bangladesh, Brasil, Bolivia, Chile, China, India, México y Estados Unidos [23], en los se han encontrado acuíferos con concentraciones de arsénico superiores a los 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ [17].

Además, existen otros focos de contaminación de aguas con arsénico directamente relacionada con actividades antrópicas y que, por tanto, tienen una afección de carácter más local [14].

### 1.4.4. EFECTOS SOBRE LA SALUD

La presencia de arsénico en el medio y especialmente en los sistemas acuosos es un serio problema para la salud pública en diversas partes del mundo. La ausencia de sabor, olor y color del arsénico hace que este elemento sea imposible de detectar por el consumidor [14,15].

La toxicidad del arsénico depende de su especiación, siendo generalmente las especies inorgánicas de arsénico hasta 100 veces más tóxicas que las formas orgánicas para los organismos vivos. Además, la forma trivalente de arsénico es 60 veces más tóxica que la forma pentavalente. Según esto, el orden de toxicidad de las diferentes especies de arsénico es el siguiente: $H_3As$ > As(III) > As(V) > MMA > DMA [12,15].

Según la clasificación llevada a cabo por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC), que es el organismo de la OMS que evalúa la asociación entre diferentes agentes y la probabilidad de desarrollo de cáncer en humanos, el arsénico y sus compuestos se incluyen en el grupo 1, lo que significa que se ha probado científicamente la evidencia de que este elemento está asociado con el desarrollo de cáncer en seres humanos [24].

La ingestión, la inhalación y la absorción por la piel son las principales rutas por las que el arsénico entra en el cuerpo humano, siendo la ingesta de aguas y alimentos contaminados con este elemento la más importante [15]. Los compuestos de arsénico se absorben rápida y extensamente en el tracto gastrointestinal y una vez en el organismo el arsénico inorgánico se metila a MMA y DMA en el hígado [25]. La mayoría de las veces estos compuestos orgánicos son eliminados del cuerpo por los riñones a través de la orina. Sin embargo, cuando la cantidad de arsénico que entra al organismo es mayor a la que se excreta se produce la acumulación de este elemento en el cabello, huesos, músculos y uñas entre otros, pudiendo causar diferentes afecciones y enfermedades [26].

Es tan elevado el número de personas afectadas por la exposición e ingestión de aguas con arsénico que se ha denominado arsenicosis al conjunto de enfermedades derivadas de la entrada de este elemento al organismo humano [27]. En lo referente a exposiciones agudas, los síntomas inmediatos incluyen: vómitos, dolor abdominal y diarrea seguida por entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares llegando en casos extremos a provocar la muerte del individuo [24]. Sin embargo, el arsénico no solo es peligroso en concentraciones elevadas y en un momento puntual, sino también en bajas concentraciones cuando el periodo de exposición es grande [28]. La Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades de Estados Unidos (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, ATSDR en inglés) estima que es necesario un consumo de 0,3 μg As·kg de masa corporal$^{-1}$·día$^{-1}$ para observar efectos nocivos en la salud humana cuando la exposición a este elemento es prolongada [29]. Los efectos nocivos sobre la

salud de las personas que están expuestas a una ingestión prolongada de arsénico incluyen: lesiones cutáneas, teratogénesis, neurotoxicidad, enfermedades cardiovasculares, alteraciones del metabolismo de la glucosa y diabetes y, en los casos más extremos, cáncer [24].

Además de todo lo anteriormente expuesto, se han observado consecuencias más allá de la pérdida de salud asociadas a la exposición de arsénico en seres humanos. El deterioro de la apariencia física derivado principalmente de las afecciones que sufren en la piel las personas afectadas por el consumo de aguas contaminadas con arsénico hace que sean socialmente excluidas y, por consiguiente, que aumente así su pobreza, como se ha detectado que ocurre en diversos puntos de Asia [15].

Por todo esto, la OMS ha catalogado al arsénico como una de las 10 sustancias químicas más preocupantes para la salud pública [30].

A pesar de todo lo negativo dicho sobre este elemento, recientemente se ha descubierto la importancia del arsénico como micronutriente. Se ha determinado que la dosis necesaria de arsénico sería de 12,5-25 μg As·día$^{-1}$ para los seres humanos, y que una dieta normal, de por sí contiene 12-50 μg en la mayor parte de regiones del mundo [31].

### 1.4.5. MARCO LEGISLATIVO

En los últimos años, el incremento de las medidas de control de la contaminación del agua y la disminución de los niveles de concentración permitidos para la emisión de aguas contaminadas con arsénico al medio acuoso se han vuelto más restrictivas. En 1958 la OMS fijó en las normas internacionales para el agua potable la cantidad máxima admisible de arsénico en aguas de consumo en 0,2 mg·L$^{-1}$. Este valor se redujo a 50 μg·L$^{-1}$ solamente cuatro años después, valor que aparece en la primera edición de Guías Para La Calidad Del Agua Potable de la OMS (1984) [32]. A pesar de estas restricciones, el número de personas diagnosticadas de cáncer debido a la ingesta de alimentos y agua contaminada con arsénico aumentó considerablemente en Bangladesh debido a la extracción de aguas subterráneas con elevadas concentraciones de este elemento, lo que llevó a la OMS en 1993 a rebajar de nuevo el límite de referencia de contenido de arsénico en aguas a 10 μg·L$^{-1}$ [30]. En 2011 la OMS publicó la última versión de las Guías de Calidad de Agua [33], donde mantuvo 10 μg·L$^{-1}$ como valor orientativo para la máxima concentración admisible de arsénico en aguas destinadas a consumo humano.

En la Directiva 80/778/CEE de 15 de julio de 1980, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano [34] se fijaron las máximas concentraciones admitidas para las sustancias tóxicas y gérmenes nocivos presentes en las aguas destinadas a este fin. Con esta directiva la Unión Europea quiso unificar los criterios de los países miembros sobre las aguas

destinadas al consumo humano, ya que se trata de una normativa de obligatorio cumplimiento para los Estados Miembros de la Unión. La concentración máxima de arsénico permitida en las aguas de consumo fijado en esta legislación fue 50 $\mu g \cdot L^{-1}$. Esta Directiva fue transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre [35]. Con la implantación de la Directiva 98/83/CE, del 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano [36], en la Unión Europea se redujo el valor de arsénico permitido en aguas de consumo a 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. No obstante, esta Directiva contempló que los Estados miembros pudieran establecer límites más elevados en función de las circunstancias locales, recursos disponibles, así como riesgos asociados a fuentes contaminadas microbiológicamente con bajos niveles de arsénico. De nuevo, fue necesario incorporar esta legislación al derecho español y se hizo a través del Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero [37], manteniendo el valor de 10 $\mu g\ As \cdot L^{-1}$ en Reales Decretos posteriores.

Como respuesta a la necesidad de unificar las actuaciones en materia de gestión y calidad de las aguas en la Unión Europea en el año 2000 aparece la Directiva Marco del Agua (DMA) 2000/60/CE, de 23 de octubre de 2000 [38]. Esta Directiva estableció las bases para la protección de las aguas, las que dejaron de considerarse como un mero recurso a ser un factor clave para la conservación de los sistemas vivos. Con esta directiva se obligó a los Estados Miembros a poseer un buen estado ecológico de sus aguas para el año 2015, para ello se establecieron indicadores fisicoquímicos e hidromorfológicos, según se indicó en el Anexo 5. En el Anexo 8 de esta directiva, relativo a la lista de los principales contaminantes de las aguas comunitarias, se incluyó el arsénico y sus compuestos. En esta ocasión, la transposición al derecho español se hizo a través de la Ley 62/2003, de 30 de diciembre [39], representando un antes y un después en la gestión de los recursos hídricos y sus ecosistemas relacionados al establecer un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Ocho años después, esta Directiva fue modificada por la 2008/105/CE, del 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas donde se introduce la referencia a las normas de calidad ambiental (NCA) [40]. Las NCA se expresan como concentraciones máximas permitidas y valor medio anual para las sustancias prioritarias y otros contaminantes y su objetivo es el conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales. A partir de ese momento, el arsénico fue considerado por la política de aguas de la Unión Europea como una sustancia preferente. El contenido de esta Directiva fue transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, donde vuelve a establecerse que el nivel máximo permitido en aguas de consumo de 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. En el posterior el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre [41], por el que se establecieron los criterios de seguimiento y

evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental se mantiene el valor máximo de arsénico en aguas de consumo.

### 1.4.6. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON ARSÉNICO

La eficacia de las técnicas empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico depende tanto de su concentración, como de las especies de arsénico presentes en el agua, así como de sustancias que puedan interferir en su eliminación. Esto va a condicionar el coste del tratamiento, la complejidad operacional y la tecnológica empleada, factores que deben considerarse antes de la selección del método de tratamiento [42]. Además, hay que tener en cuenta que el arsénico se elimina o estabiliza más eficazmente cuando está presente en la forma de arseniato pentavalente, por lo que muchos de los tratamientos incluyen una etapa previa de oxidación de As(III) a As(V).

A continuación, se describen brevemente las técnicas más empleadas para la eliminación de arsénico del agua:

a) Adsorción: Es el método más común para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico [11]. Los adsorbentes más utilizados para llevar a cabo este tratamiento son: carbones activos, zeolitas y óxidos metálicos, especialmente óxidos de hierro con tamaño de partícula tanto micro- como nanométrico [42]. En los últimos años, ha ido incrementándose el empleo de hierro metálico para la eliminación de arsénico, no solo por sus características como agente oxidante, sino por su elevada capacidad de adsorción de arsénico [43].
b) Coagulación/floculación: Mediante la coagulación se neutralizan las cargas superficiales de las partículas, lo que permite que se aglomeren al no existir repulsión entre ellas, llegando a precipitar en muchos casos [44]. La coagulación se realiza adicionando sales de hierro o aluminio al agua con arsénico seguida por una filtración, lo que consigue eliminar un elevado porcentaje del arsénico contenido en el agua [42].
c) Fitorremediación: Se han descrito diversas especies vegetales resistentes al arsénico. En el caso de algunas de ellas, como los helechos *Pteris vittata* y *P. multifida*, se ha descubierto que no sólo son resistentes al arsénico sino que son capaces de almacenarlo en sus hojas [45]. Otras especies de helechos como los *Pteris ensiformis* y *P. semipinnata* no son capaces de acumular arsénico, sin embargo, pueden producir diferentes enzimas capaces de llevar a cabo la eliminación de este elemento como son la glutarredoxina, también llamada arsénico reductasa, capaz de reducir el arsénico. Por otro lado, la enzima superóxido dismutasa que actúa de antioxidante y se activa para proteger a las células de los radicales oxidativos formados por el estrés inducido por la presencia de arsénico [46].

d) Intercambio iónico: Se basa en el intercambio de iones presentes en una resina, principalmente cloruros, con los iones de arsénico presentes en el medio acuoso. Los sulfatos y nitratos compiten con los iones de arsénico por los centros activos de la resina, por lo que es importante llevar a cabo su eliminación antes del intercambio iónico. Una vez saturadas las resinas de intercambio iónico son regeneradas [47]. Debido a la especiación del arsénico es necesario trabajar a un pH mayor de 9 cuando la especie de arsénico en el agua es As(III) y de 7,5 con As(V), para que así estén en forma iónica y puedan quedar retenidos en la resina.

e) Membranas: El empleo de la ultrafiltración con surfactantes catiónicos permite conseguir unos elevados porcentajes de eliminación de arsénico en agua [42]. Sin embargo, se han observado rendimientos mayores con ósmosis inversa sin necesidad de combinarlo con otro tratamiento [48]. La eficiencia de este proceso está muy influencia por el estado de oxidación del arsénico, llegando a verse reducida en más de un 50% cuando predomina As(III) en el agua [49].

f) Oxidación: La oxidación de As(III) a As(V) se emplea como un pretratamiento complementario para algunas de las técnicas antes mencionadas, como adsorción o precipitación, con el fin de obtener mayores rendimientos de eliminación de arsénico en los sistemas acuosos. Tradicionalmente, la oxidación de As(III) se realiza mediante el empleo de oxidantes convencionales como el dióxido de cloro, hipoclorito de sodio o permanganato de potasio, siendo este último el más efectivo [50]. Sin embargo, en las últimas décadas se ha planteado la aplicación de procesos de oxidación avanzada como técnicas alternativas al empleo de oxidantes químicos. De estas tecnologías destaca la fotocatálisis heterogénea, estudiada en la presente tesis doctoral, capaz de llevar a cabo la oxidación completa de As(III) a As(V) empleando tanto luz UV como solar en presencia de un fotocatalizador y oxígeno [51–55].

## 1.5. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

A continuación, se va a llevar a cabo una breve descripción de los procesos de oxidación avanzada y concretamente de la fotocatálisis heterogénea, sobre la cual se explica su fundamento teórico y los factores que afectan a su eficacia. También, se describen los fotocatalizadores empleados para la presente tesis doctoral. Por último, se muestra brevemente el estado del arte de la eliminación de arsénico mediante fotocatálisis heterogénea.

### 1.5.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Proceses*, AOPs) constituyen una alternativa de gran interés para la eliminación de contaminantes resistentes para los que las tecnologías tradicionales se muestran ineficientes.

A continuación, se presenta una breve historia de los episodios más relevantes en el desarrollo de los procesos de oxidación avanzada que culmina con la introducción de dicho termino (Tabla 1-2).

**Tabla 1-2. Cronología de los acontecimientos más importantes que llevaron al desarrollo de los AOP** [56–58].

| Año | Descubrimiento |
|---|---|
| 1894 | Descripción de la descomposición de ácido tartárico mediante la adición de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) a una de solución con iones ferrosos en pH ácido (pH 3) |
| 1900 | Observación de la descomposición de $H_2O_2$ mediante luz |
| 1929 | Se propuso que la fotolisis del $H_2O_2$ mediante radiación UV produce radicales $HO^{\bullet}$ |
| 1938 | Se detectó la formación de especies activas de oxígeno capaces de causar el blanqueo de colorantes cuando el $TiO_2$ absorbe luz UV |
| 1956 | Descripción de la fotolisis del ozono ($O_3$) en disolución. Se determinó el rendimiento cuántico y se identificó $O_2$ y $H_2O_2$ como los productos generados |
| 1957 | Se determinó que el rendimiento cuántico de la fotolisis del $H_2O_2$ es 1 |
| 1968 | Descripción de los productos de la fotólisis UV al vacío (VUV) del agua |
| 1972 | Generación de $H_2$ mediante fotoelectrólisis del agua al irradiar $TiO_2$ (rutilo) con luz solar |
| 1975 | Propuesta de un mecanismo para la desintegración del $O_3$ que implicaba un camino para la generación de radicales $HO^{\bullet}$ |
| 1979 | Introducción del proceso $O_3/H_2O_2$ |
| 1982 | Descripción de la oxidación UV/$O_3$ del tricloroetileno |
| 1987 | Primeras revisiones comprensivas de los procesos avanzados de oxidación que implican el ozono, el peróxido de hidrógeno, y la luz ultravioleta<br>Introducción del término "Tecnologías Avanzadas de Oxidación" |

En 1987 las AOPs se definieron como procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo ($HO^{\bullet}$) altamente reactivos en cantidad suficiente para purificar el agua [59]. Sin embargo, el mayor conocimiento de los mecanismos implicados en estos procesos ha llevado a la evolución de dicho término. Actualmente, se define a los AOPs como procesos que generan y utilizan especies transitorias potentes (como $H_2O_2$, $OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$, $O_3$) capaces de eliminar compuestos orgánicos y en ocasiones inorgánicos presentes en las aguas [60,61].

En la Tabla 1-3 se presentan diferentes especies químicas empleadas habitualmente como oxidantes y radicalarias generadas mediante los AOPs con sus correspondientes valores de potencial de oxidación [62–64].

**Tabla 1-3. Potencial de oxidación de especies oxidantes** [62–64].

| Oxidante | Potencial de oxidación (eV, 25°C) |
|---|---|
| Flúor ($F_2$) | **3,03** |
| Radical hidroxilo ($HO^{\bullet}$) | **2,80** |
| Radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) | **2,42** |
| Ozono ($O_3$) | **2,07** |
| Peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) | **1,78** |
| Radical hidroperóxido ($HOO^{\bullet}$) | **1,70** |
| Permanganato potásico ($KMnO_4$) | **1,68** |
| Ácido hipocloroso (HClO) | **1,49** |
| Cloro ($Cl_2$) | **1,36** |
| Oxígeno atómico ($O_2$) | **1,23** |

Como se puede observar, las especies radicalarias formadas en los AOPs presentan un elevado potencial de oxidación, únicamente superado por el del flúor. Además, estos radicales presentan la ventaja de que no son selectivos por lo que pueden reaccionar con un elevado número de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas.

Actualmente, los AOPs suelen clasificarse en procesos homogéneos y heterogéneos. Los procesos homogéneos son aquellos en los que el medio de reacción y el catalizador están en fase líquida,

como es el caso de la ozonización o de electrofenton. Por otra parte, en los procesos heterogéneos el catalizador se encuentra en estado sólido y el contaminante está disuelto en un medio líquido, como ocurre en la fotocatálisis heterogénea o en la ozonización catalítica.

Dentro de estos procesos pueden distinguirse aquellos que no requieren un aporte energético para ser activados, como puede ser el proceso Fenton o la ozonización, frente a los que sí lo necesitan. Cuando la energía necesaria para iniciar el mecanismo de generación de especies radicalarias es en forma de radiación ultravioleta-visible se denominan procesos fotoquímicos, como son el foto-Fenton y la fotocatálisis heterogénea. Los procesos no fotoquímicos son aquellos en los que la activación se produce con otras fuentes de energía, como son: ultrasonidos en la ozonización asistida por ultrasonidos, la energía eléctrica en la oxidación electroquímica, o la temperatura en los procesos Fenton llevados a cabo a elevada temperatura [63].

En la Figura 1-2 se presenta un esquema de los procesos de oxidación avanzada según esta clasificación [65].

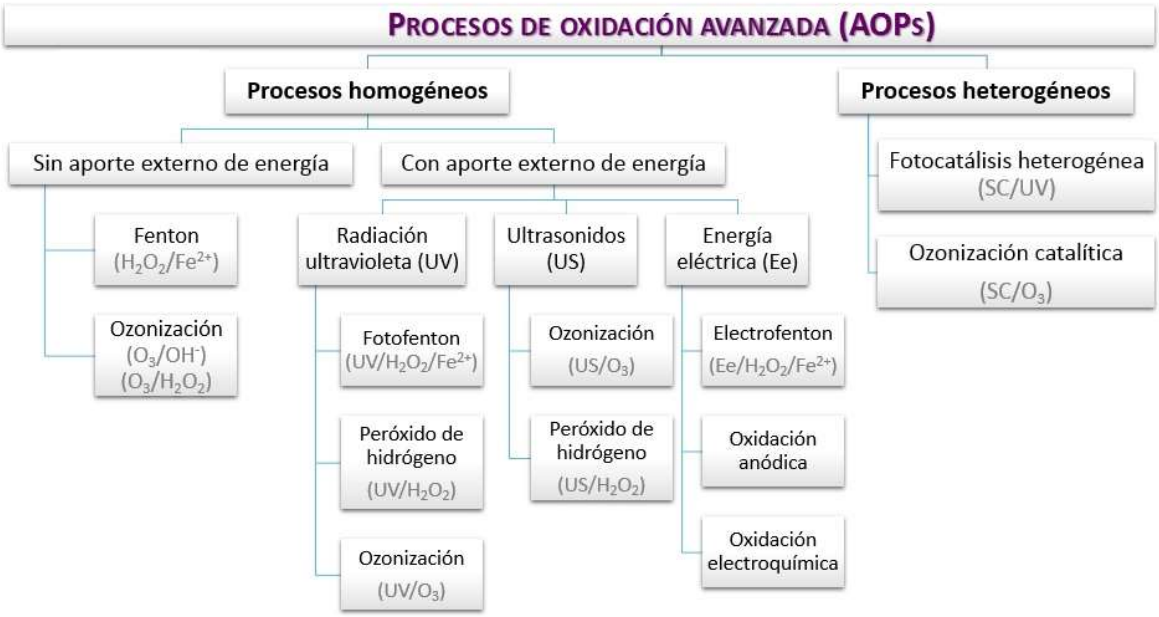


**Figura 1-2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.**

La capacidad de los AOPs para llevar a cabo la completa mineralización de contaminantes orgánicos ha hecho de estos procesos una alternativa a los procesos tradicionales, especialmente en aquellos casos en los que no se consigue la mineralización/oxidación completa o se generan especies intermedias de alto potencial tóxico. También, son capaces de llevar a cabo la oxidación/reducción de compuestos inorgánicos y transformarlos en especies menos tóxicas o más fáciles de eliminar [66]. Además, otra ventaja que presentan estos procesos frente a las tecnologías para el tratamiento de los contaminantes o compuestos persistentes es que pueden trabajar en

condiciones de temperatura y presión ambientales o próximas a ellas, lo que reduce considerablemente los costes de operación [67].

De entre los procesos de oxidación avanzada, la fotocatálisis heterogénea ha demostrado gran efectividad para el tratamiento de una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Además, la posibilidad de emplear luz solar como fuente de energía aporta un elevado valor ambiental [65]. La fotocatálisis se define como la aceleración de una reacción por la absorción directa o indirecta de energía radiante (ultravioleta o visible) por parte de un semiconductor de banda ancha que actúa de catalizador [68,69]. En este proceso se catalizan reacciones redox aceleradas por la foto-generación de pares electrón-hueco de elevado poder reductor y oxidante, respectivamente.

### 1.5.2. SEMICONDUCTORES

La configuración electrónica de un semiconductor se puede describir según la teoría de bandas. Esta teoría considera que el solapamiento de los orbitales atómicos que constituyen la red tridimensional infinita da lugar a una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, lo cual forma bandas de estados electrónicos permitidos. Se denomina banda de valencia (*valence band*, VB) a la banda de mayor energía ocupada por electrones. La banda de menor energía formada por los orbitales desocupados se llama banda de conducción (*conduction band*, CB). Se designa como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) al límite energético superior de la banda de valencia y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) al límite energético inferior de la banda de conducción [70]. Entre estas bandas existe una separación energética para la que no hay estados electrónicos permitidos denominada "banda prohibida" o *band gap* ($E_g$), cuyo valor es la diferencia entre la energía del HOMO y el LUMO.

Un sólido es considerado conductor cuando las bandas de valencia y de conducción están solapadas de tal forma que los electrones pueden pasar directamente de una banda a otra. Sin embargo, cuando el espaciado entre ambas bandas, $E_g$, es demasiado grande y no puede producirse el movimiento de electrones el material es considerado como aislante. Se denomina semiconductor a aquellos materiales cuya banda de valencia se encuentra separada de la banda de conducción por un valor de energía que puede ser superado por los electrones al ser excitados [70,71]. Estos conceptos están representados en la Figura 1-3.

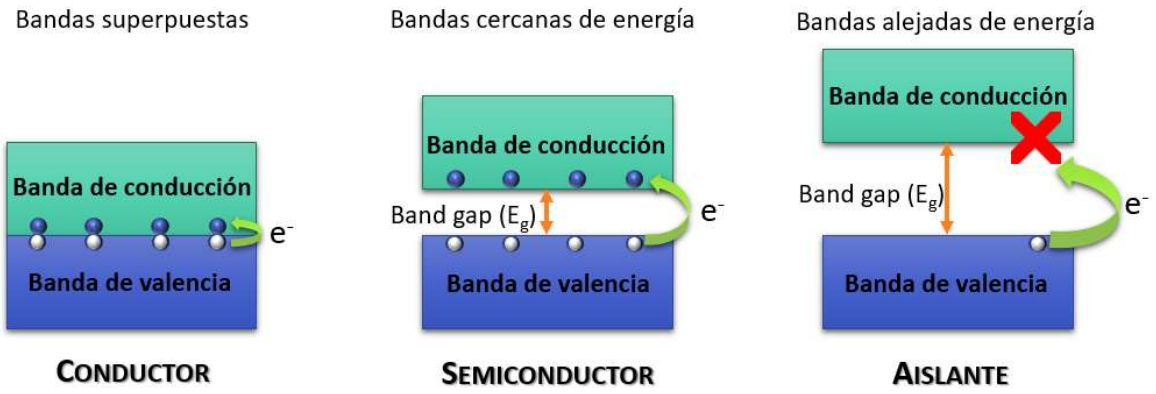


**Figura 1-3. Esquema de las bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante.**

Se denomina nivel de Fermi ($E_F$) al nivel de referencia energético por encima del cual todos los estados de energía no presentan ocupación electrónica a temperatura de 0 K y en el estado fundamental. Cuando aumenta la temperatura, la agitación térmica produce la promoción de electrones a niveles energéticos por encima del $E_F$ desocupando una fracción equivalente de estados [72].

El nivel de Fermi se localizada en la región de la banda de conducción para los materiales conductores, mientras que para los semiconductores se localiza en la región del *band gap*. Sin embargo, el valor de este nivel de energía puede desplazarse a otros valores por la existencia de defectos en el semiconductor o impurezas, modificando así sus propiedades conductoras. Estas impurezas pueden introducir estados localizados de energía dentro de la zona de la banda prohibida, desplazando la posición del $E_F$ al depender este de la concentración de electrones y huecos. En función del tipo de impureza los semiconductores se clasifican en [70,72]:

- Semiconductores tipo n: son los que presentan impurezas o vacantes donadoras de electrones cuyo estado energético ($E_d$) se localizada cerca del LUMO. Estas impurezas pueden oxidarse trasfiriendo electrones a la banda de conducción del semiconductor, lo que genera una red en la que los portadores de carga son en su mayoría electrones. En este caso, el valor de $E_F$ se desplaza a niveles energéticos superiores.
- Semiconductores tipo p: son aquellos que poseen impurezas o vacantes aceptoras de electrones introducen estados localizados de energía ($E_a$) cerca del HOMO. Estas impurezas pueden reducirse al aceptar electrones de la banda de valencia generando una red en la que los portadores de carga son en su mayoría huecos, lo que provoca un desplazamiento de la $E_F$ a niveles de energía inferiores.

En la Figura 1-4 se presenta de forma esquemática la posición del nivel de Fermi en un semiconductor puro (intrínseco) a T = 0 K y T > 0 K y en aquellos que tienen alguna impureza en la red (extrínsecos).

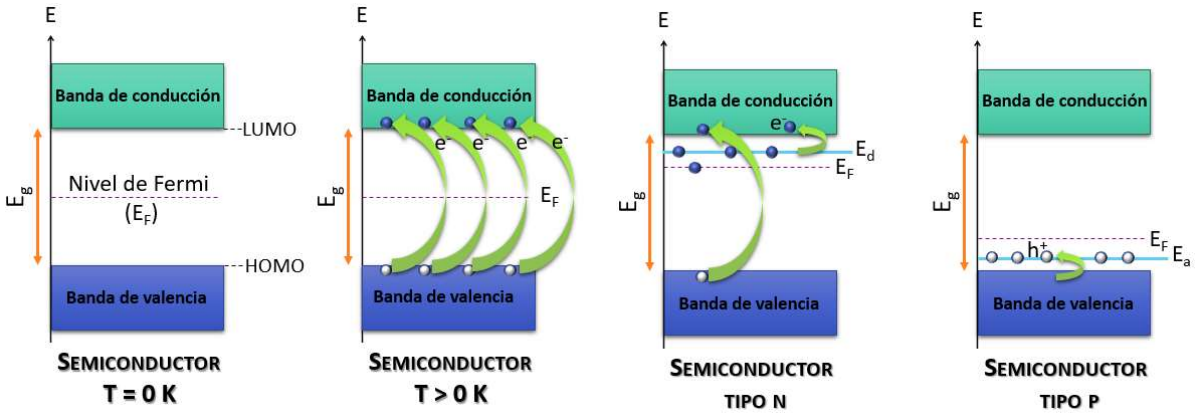


**Figura 1-4. Nivel de Fermi y densidad de estados ocupados en la red de un semiconductor puro a T=0 K, T>0 K, y semiconductores tipo n y tipo p.**

### 1.5.3. Fundamento teórico

La fotocatálisis heterogénea se basa en que al irradiar un sólido semiconductor (SC) con una radiación de energía (hν) igual a la de su banda prohibida, esta energía es absorbida lo que provoca la promoción de un electrón de la banda de valencia ($e^-_{CB}$) a la banda de conducción dejando en la primera de ellas una deficiencia de carga negativa o hueco ($h^+_{VB}$) (1-7).

$$SC \xrightarrow{h\nu} SC\ (e^-_{CB} + h^+_{VB}) \qquad [1\text{-}7]$$

Una vez producida la separación de cargas del par electrón-hueco fotogenerado, estas difunden hacia la superficie del semiconductor pudiendo sufrir diferentes procesos tal y como se representa en la Figura 1-5 [73].

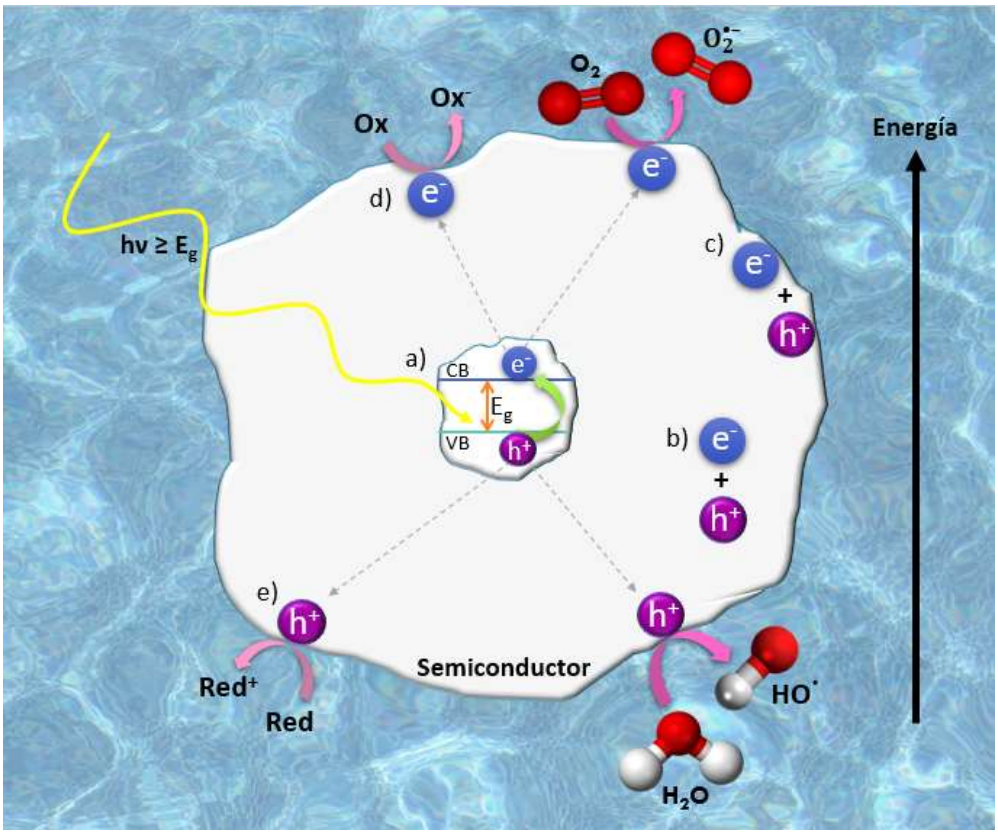


**Figura 1-5. Principales procesos de un semiconductor: a) fotogeneración del par electrón-hueco; b) recombinación volumétrica; c) recombinación en superficie; d) y e) reducción y oxidación, respectivamente, de las especies previamente adsorbidas en la superficie.**

Uno de ellos es la recombinación electrónica del electrón y el hueco con la consecuente liberación de energía en forma de calor (1-8). Esta recombinación de cargas puede darse tanto en el interior del semiconductor, lo que se denomina recombinación volumétrica, como una vez que alcanza la superficie de este.

$$SC\ (e^-_{CB} + h^+_{VB}) \rightarrow SC + \text{Energía (calor)} \qquad [1\text{-}8]$$

Los electrones y los huecos que alcanzan la superficie del catalizador y no sufren procesos de recombinación pueden reaccionar con las especies oxidantes (Ox) y reductoras (Red) previamente adsorbidas en él, las cuales pueden ser orgánicas como inorgánicas. Para que se lleven a cabo con éxito las reacciones de reducción, el potencial de la banda de conducción del semiconductor tiene que ser más negativo que el potencial de las especies químicas a reducir (1-9). Por otro lado, podrán ser oxidadas aquellas especies cuyo potencial sea inferior al de la banda de valencia (1-10) [63,70,74].

$$Ox + e^-_{CB} \rightarrow Ox^- \qquad [1\text{-}9]$$

$$Red + h^+_{VB} \rightarrow Red^+ \qquad [1\text{-}10]$$

Por ejemplo, los electrones pueden transferirse a las moléculas de oxígeno adsorbidas en el catalizador formando radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (1-11) Por otro lado, los huecos oxidarán fácilmente el agua y/o los grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador, dando lugar la formación de radicales HO• altamente reactivos (1-12 y 1-13).

$$O_2 + e_{CB}^- \rightarrow O_2^{\bullet-} \qquad \textbf{[1-11]}$$

$$H_2O + h_{VB}^+ \rightarrow HO^\bullet + H^+ \qquad \textbf{[1-12]}$$

$$OH^- + h_{VB}^+ \rightarrow HO^\bullet \qquad \textbf{[1-13]}$$

El proceso fotocatalítico heterogénea involucra un complejo sistema de reacciones en las que se generan diferentes especies radicalarias, como el hidroxilo y superóxido, los cuales son capaces de llevar a cabo la oxidación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

### 1.5.4. Factores que influyen en el proceso fotocatalítico

La eficiencia del proceso fotocatalítico depende de diversos factores entre los que hay que destacar:

a) <u>pH del medio líquido</u>: Este parámetro desempeña un papel importante en las reacciones fotocatalíticas ya que es el medio de reacción y puede influir tanto en las propiedades del catalizador como en las de las especies contaminantes a tratar.

   El valor del pH determina la carga superficial de los catalizadores y la forma química en la que se encentran los contaminantes [75], lo que va a afectar a las interacciones electrostáticas entre el catalizador cargado y las especies participantes en las reacciones. En el caso de catalizadores con naturaleza anfótera, como el dióxido de titanio o el hierro metálico, por debajo del valor de pH donde se encuentre su punto isoeléctrico ($pH_{zpc}$, por sus siglas en inglés: *zero potential charge*) la superficie del catalizador presenta una carga neta positiva y por encima de dicho valor la carga neta superficial será negativa [76]. Además, este parámetro puede modificar ligeramente el valor del potencial redox de la banda de valencia y de conducción de los catalizadores [77] , como se explicará más adelante para el $TiO_2$.

b) <u>Masa del catalizador</u>: Generalmente la velocidad de la reacción fotocatalítica es directamente proporcional a la masa de catalizador. Sin embargo, por encima de un determinado valor el exceso de partículas produce un enmascaramiento de la superficie fotosensible del fotocatalizador disminuyendo la velocidad de la reacción, a este fenómeno se denomina efecto pantalla [74].

c) Concentración y naturaleza del contaminante: Por lo general, las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética de acuerdo con la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (L-H):

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + \sum K_i \cdot C_i} \qquad [1\text{-}14]$$

Donde r representa la velocidad de desaparición del contaminante, C es su concentración, t es el tiempo de reacción, k es la constante cinética de la reacción y K es la constante de equilibrio de adsorción del contaminante.

Según esta ecuación al aumentar la concentración de contaminante se produce un cambio gradual en la cinética de la reacción. Dado que los valores de k y K son constantes determinadas por las condiciones de reacción como el pH, temperatura, catalizador, etc., la concentración y naturaleza del contaminante van a influenciar la velocidad del proceso [74].

d) Longitud de onda incidente y band gap: Para poder llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas es necesario que la longitud de onda empleada se corresponda con el umbral correspondiente a la energía de la banda prohibida del semiconductor [74].

e) Presencia de oxígeno: El oxígeno en el proceso fotocatalítico actúa como un aceptor de los electrones fotogenerados, minimizando así el proceso de recombinación de los pares $e^-/h^+$ y generando especies radicalarias como superóxido, el cual posee un elevado poder oxidante [78].

f) Temperatura: La temperatura óptima para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas se encuentra entre el intervalo de 20 a 80 °C. Se ha comprobado que fuera de estos límites tiene lugar una disminución de la velocidad de reacción lo que está relacionado con la dependencia con la temperatura que tienen parámetros como la solubilidad y volatilidad del oxígeno y las especies presentes en el medio, o la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador [74].

g) Diseño del reactor: Existen diversos tipos de reactores fotocatalíticos cuyas configuraciones se basan en aspectos como la posición y/o tipo de fuente de radiación o la operatividad en continuo o discontinuo, entre otros [79]. En todos los casos, el reactor tiene que asegurar el contacto entre el catalizador y el medio de reacción, así como una buena iluminación en todo el sistema fotocatalítico.

### 1.5.5. FOTOCATALIZADORES

En los últimos años se han investigado numerosos semiconductores para su posible aplicación en los procesos fotocatalíticos para el tratamiento de aguas contaminadas [75,80–84]. Desde el punto de vista práctico es importante que sean fotocatalizadores que posean un valor *band gap* localizado dentro del intervalo del espectro solar. Sin embargo, también hay que tener en cuenta

otros aspectos como que sean no tóxicos y que presenten estabilidad química y no sufran fotocorrosión.

En la Figura 1-6 se presentan algunos de los semiconductores más estudiados para su empleo en fotocatálisis junto con sus correspondientes potenciales de reducción del electrón y hueco en disolución acuosa a pH 7, los valores de $E_g$ y la separación energética entre las bandas de valencia y conducción.

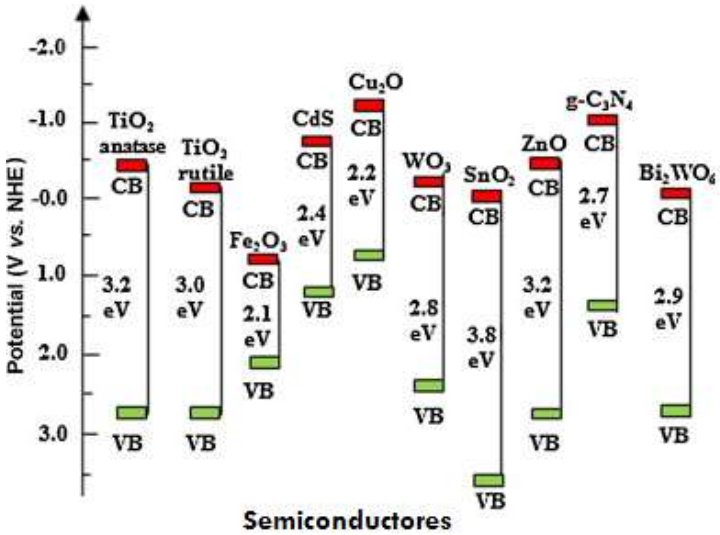


**Figura 1-6. Potencial redox de los pares electrón-hueco en diferentes semiconductores a pH 7** [85].

Debido a los valores de *band gap* que poseen estos fotocatalizadores, estos pueden ser activados mediante radiación ultravioleta o visible, lo que permite emplear irradiación artificial como la natural del sol para su empleo. De estos semiconductores, el dióxido de titanio ($TiO_2$) ha sido ampliamente investigado para el tratamiento de aguas contaminadas debido a su elevada actividad. Sin embargo, en los últimos años, el empleo de semiconductores libres de metales como el nitruro de carbono grafítico (g-$C_3N_4$) el cual ha despertado un gran interés en este campo.

### 1.3.5.a) Dióxido de titanio ($TiO_2$)

El dióxido de titanio ($TiO_2$) es sin lugar a dudas el semiconductor más estudiado en fotocatálisis heterogénea [86] debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, su elevada estabilidad química, ya que es inerte en las condiciones de operación habituales, su fácil preparación y su bajo precio [87–90]. El $TiO_2$ comercial más empleado es el producido por Degussa, Evonik en la actualidad, comúnmente denominado P25.

La primera referencia del $TiO_2$ con relación a los procesos fotocatalíticos fue en 1921, cuando C. Renz descubrió su reducción en presencia de glicerol y luz solar [73]. Sin embargo, no fue hasta décadas después cuando se acrecentó el interés por el empleo de $TiO_2$ en aplicaciones ambientales, derivado de los resultados publicados por diversos autores entre los que habría que destacar P. Gravelle en 1971, donde empleó partículas de dióxido de titanio para la oxidación de hidrocarburos [91], Fujishima y Honda en 1972 con su descubrimiento de la disociación del agua en un circuito con $TiO_2$ y platino al ser este irradiado con una lámpara de xenón [92] y S.N. Frank y A.J. Bard quienes demostraron la oxidación de cianuro en agua en presencia de $TiO_2$ en 1977 [93].

El dióxido de titanio se presenta en la naturaleza en tres fases cristalográficas: anatasa, rutilo y brookita, siendo las dos primeras las más habituales y de mayor interés en procesos fotocatalíticos [94]. La fase brookita es la fase menos estudiada debido a que es menos abundante en la naturaleza y a la dificultad que presenta su obtención en el laboratorio [54].

La celda unidad de las tres fases cristalinas del $TiO_2$ está compuesta por octaedros distorsionados de $TiO_6$ unidos por las aristas, en los que el titanio está situado en el centro y los átomos de oxígeno en los vértices. Las fases cristalinas anatasa y rutilo presentan una estructura tetragonal mientras que la fase brookita tiene una estructura ortorrómbica (Figura 1-7). En la fase anatasa cada octaedro comparte cuatro aristas con octaedros contiguos mientras que en el rutilo cada octaedro comparte dos aristas opuestas con otros dos octaedros formando cadenas [94–96]. La distorsión del ángulo Ti-O-Ti de los octaedros favorece la movilidad electrónica en la red cristalina de la anatasa [94,97] al estar menos densamente empaquetada (3,8 $g \cdot cm^{-3}$) que el rutilo (4,2 $g \cdot cm^{-3}$) y la brookita (4,1 $g \cdot cm^{-3}$) por lo que presenta una mayor actividad fotocatalítica [98].

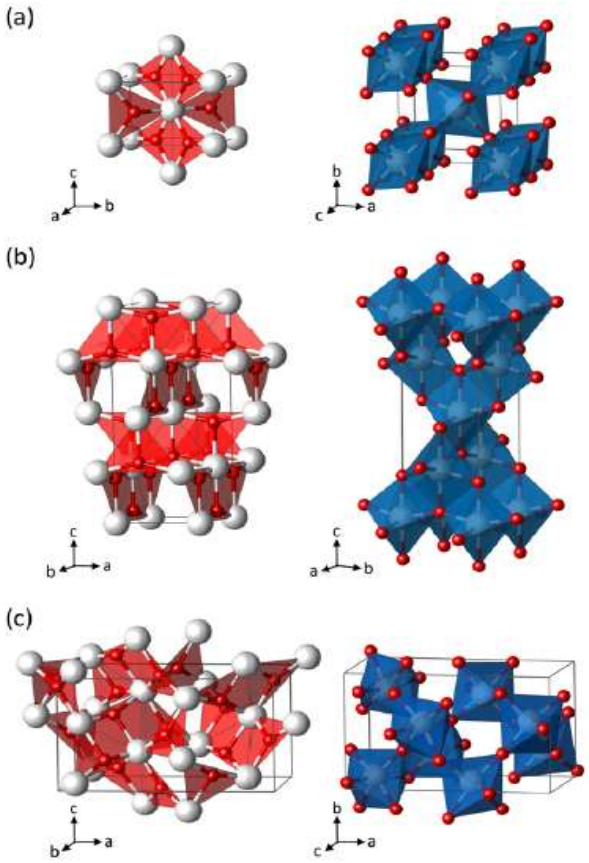


**Figura 1-7. Estructura planar de bloques (izquierda) y de poliedros (derecha) de las fases cristalinas del $TiO_2$. a) anatasa, b) rutilo y c) brookita. Ti: blanco y O: rojo** [94].

El grado de distorsión, la distancia entre los átomos, así como las diferencias en el patrón de su apilamiento determinan la estructura cristalina de cada una de las fases, así como sus propiedades electrónicas. En el $TiO_2$ la banda de valencia está formada por orbitales O 2p y la banda de conducción por orbitales Ti 3d. Las diferencias en el grado de distorsión de los orbitales da lugar a diferentes valores de *band gap* siendo para la anatasa de 3,20 eV ($\lambda$ = 387 nm), para rutilo de 3,02 eV ($\lambda$ = 413 nm), y para la brookita de 3,4 eV ($\lambda$ = 365 nm) [94–96].

Como se comentó anteriormente, el pH del medio influye en el valor del potencial de las bandas del semiconductor. Para el $TiO_2$ el incremento del valor de pH hace que tanto el potencial de la banda de conducción y la banda de valencia se desplacen a potenciales más catódicos [99,100] según las siguientes ecuaciones:

$$E_{CB}\ (V) = -0{,}05 - 0{,}059 \cdot pH\ (25°C) \qquad \textbf{[1-15]}$$

$$E_{VB}\ (V) = 3{,}15 - 0{,}059 \cdot pH\ (25°C) \qquad \textbf{[1-16]}$$

En la Figura 1-8 se representa un esquema del potencial redox de las bandas del $TiO_2$ y así como de varios procesos que pueden llegar a tener lugar en la superficie de este fotocatalizador para pH 7.

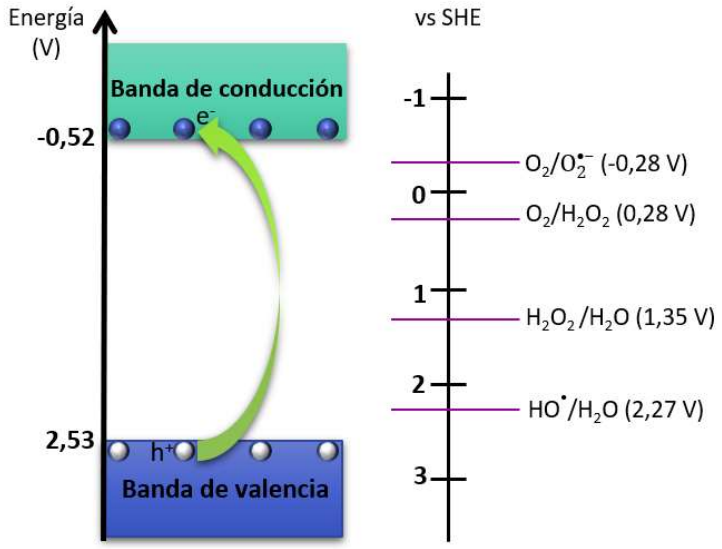


**Figura 1-8. Esquema del diagrama de los potencial redox de varios procesos que tiene lugar en la superficie del $TiO_2$ a pH 7 (adaptada de** [93]**).**

Los huecos fotogenerados, con un potencial redox de 2,53 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) ($E^{o}$), pueden producir radicales hidroxilo al estar su potencial redox ligeramente por encima del par $HO^{\cdot}/H_2O$ (2,27 V). Por otra parte, el potencial de los electrones de la banda de conducción (-0,52 V) permite reducir el $O_2$ adsorbido dando lugar a la formación de radicales superóxido (-0,28 V) [93]. Todas las especies y radicales generados, así como los propios electrones y huecos fotogenerados pueden desempeñar un importante papel en los mecanismos de reacción fotocatalíticos.

A pesar de que el $TiO_2$ es el fotocatalizador más empleado en fotocatálisis presenta la principal limitación de que absorbe principalmente energía en la región UV del espectro electromagnético, la cual representa 4-5% de la radiación solar. Con el objetivo de aumentar su actividad fotocatalítica empleando como fuente de irradiación luz solar se han seguido diversas estrategias para modificar el semiconductor, tales como [61,96,101]:

a) <u>Dopado</u> o sustitución de átomos de Ti de la red cristalina con iones metálicos ($Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Mn^{2+}$) y elementos no metálicos (C, N, S o F) con el objetivo de introducir estados intermedios de energía dentro del *band gap* del $TiO_2$, permitiendo así el aprovechamiento de luz visible. Además, estos metales provocan defectos en la red que pueden actuar como atrapadores de carga mejorando la separación de los pares $e^-/h^+$ y facilitando la transferencia de estas cargas.

b) Deposición de metales nobles (Au, Pt, Ag) en la superficie del $TiO_2$ mediante fotodeposición o impregnación. Estos metales actúan como centro colector de electrones minimizando la recombinación de carga de los pares $e^-/h^+$.

c) Sensibilización por la adsorción de moléculas orgánicas, principalmente colorantes, de la superficie del $TiO_2$. Esta técnica está basada en el empleo de sensibilizadores que confieren absorción en el intervalo de la luz visible al sistema fotocatalítico.

### 1.3.5.b) NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-$C_3N_4$)

El nitruro de carbono grafítico (g-$C_3N_4$) es un semiconductor polimérico libre de metales compuesto principalmente por carbono y nitrógeno, con alguna impureza de hidrógeno. Debido a sus buenas propiedades físico-químicas y estructura de bandas, su elevada estabilidad, la abundancia de sus precursores, su bajo precio y su baja toxicidad se ha convertido en el objetivo de una intensa investigación fotocatalítica en estos últimos años [102–104].

La primera referencia que se encuentra del nitruro de carbono grafítico es la publicada en 1834 por Berzelius y Liebig [105], lo que lo convierte en el polímero sintético más antiguo descrito, el cual fue denominado *melon*. En 1922, Franklin demostró empíricamente que este presenta una composición de $C_3N_4$. Sin embargo, no fue hasta 1937 cuando Pauling y Sturdivant demostraron que la estructura de este material es tipo tri-s-triazina (Figura 1-9b), que es un grupo triangular compuesto por tres anillos de s-triazina (Figura 1-9a). Años más tarde, en 1940, Redemann y Lucas descubrieron que el nitruro de carbono posee estructura de grafito [106]. Pese al conocimiento que se tenía de este material, no fue hasta 2009 cuando Wang y colaboradores lo emplearon por primera vez como fotocatalizador para para la producción de hidrógeno mediante división fotoquímica del agua [107].

El nitruro de carbono ($C_3N_4$) puede presentarse en las formas: α, β, cúbica, pseudo cúbica y grafítica, siendo este último el alótropo más estable en condiciones ambientales [108]. La forma grafítica del nitruro de carbono, conocida como nitruro de grafeno o g-$C_3N_4$, posee una estructura de capas apiladas (Figura 1-9c) con un espaciado de 3,29 Å entre cada una de ellas, pudiendo considerarse como una red de grafito modificada con heteroátomos de nitrógeno.

El nitruro de carbono grafítico tiene dos isómeros, ya que puede estar constituido por la repetición de la estructura s-triazina o tris-s-triazina, como se representa en la Figura 1-9 [109]. El segundo isómero es el más estable térmica y químicamente, ya que soporta temperaturas de 600 °C en atmósfera de aire y no se ve alterada en presencia de ácidos, bases o disolventes orgánicos [108]. Esta estructura consiste en anillos de tri-s-triazinas conectados mediante aminas terciarias formados a través de la hibridación $sp^2$ de átomos de carbono y nitrógeno [108,110].

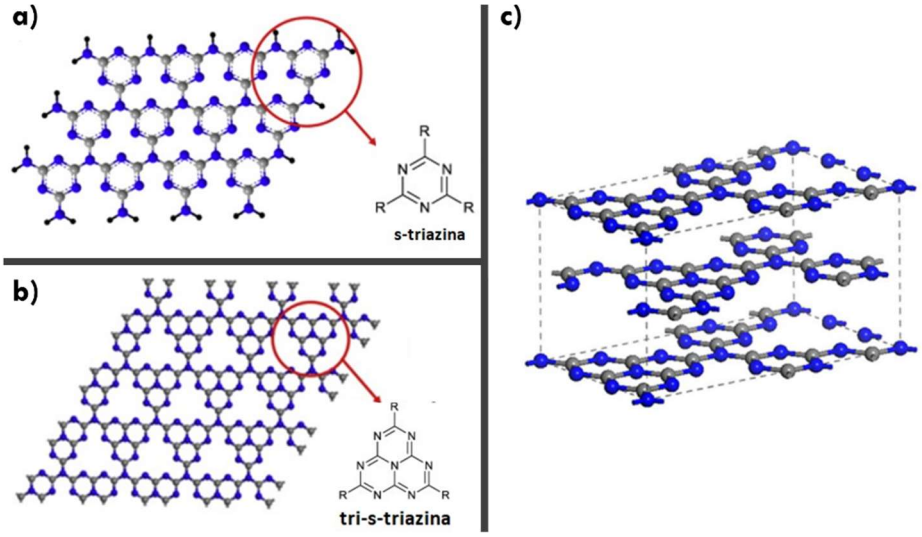


**Figura 1-9. Esquema de a) estructura s-triazina, b) estructura tri-s-triazina y c) estructura 3D de capas formada a partir de tri-s-triazina. C: esferas de color gris y N: esferas de color azul. (Compuesta a partir de** [109,111].

La síntesis del g-$C_3N_4$ se lleva a cabo térmicamente a partir de precursores ricos en nitrógeno, como la cianamida, diciandiamida, melamina, derivados de la melamina, tiourea y la urea, siendo la ciandiamida y la diciandiamida los más empleados [104]. En la Figura 1-10 se muestra el mecanismo propuesto para la síntesis del isómero g-$C_3N_4$ compuesto por anillos de tri-s-triazina [102,112,113].

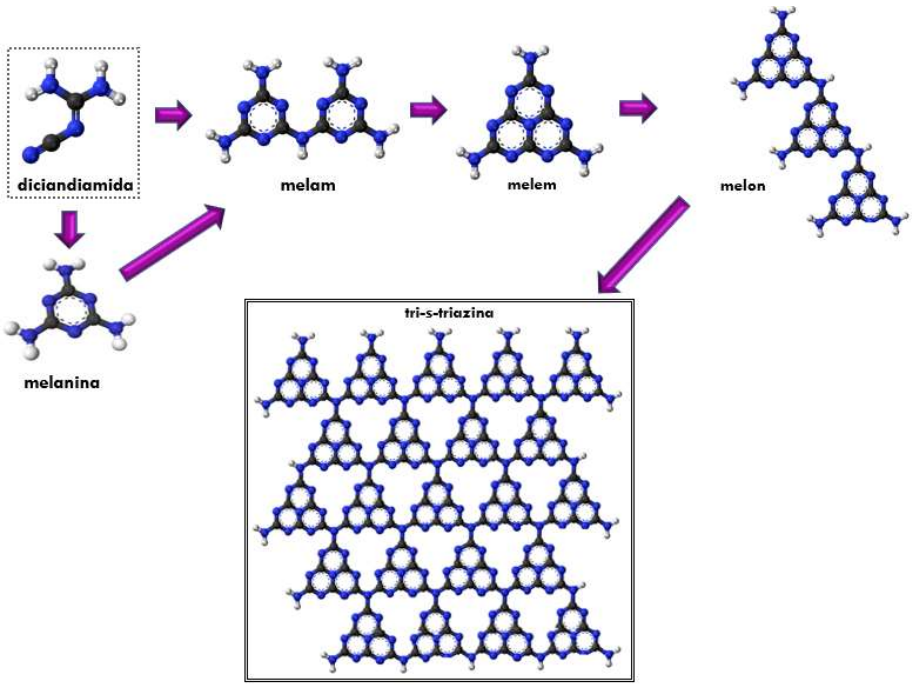


**Figura 1-10. Mecanismo de formación de tri-s-triazina a partir de diciandiamida. C: esferas de color gris, N: esferas de color azul y H: esferas de color blanco.**

El calentamiento del compuesto precursor, la diciandiamida, hasta 240 °C da lugar a una poliadición y polimerización de la misma formando una nueva estructura llamada *melam*. Cuando la temperatura alcanza los 390 °C, se produce un reordenamiento de la estructura por eliminación de $NH_3$ dando lugar al intermedio llamado *melem*, el cual puede sufrir una condensación adicional conduciendo a la estructura de Liebig denominada *melon,* que consiste en unidades lineales de anillos de tri-s-triazina. Finalmente, a través de una policondensación que tiene lugar a 520 °C se produce la fusión de las cadenas de tri-s-triazina dando lugar a las láminas de g-$C_3N_4$ [102,112,113].

El nitruro de carbono grafítico es un fotocatalizador que puede ser activado mediante luz visible ya que la energía de su banda prohibida es de ≈ 2,7 eV [114], energía que corresponde a una longitud de onda de 459 nm, lo que la sitúa en la zona azul de la región visible del espectro electromagnético.

En la Figura 1-11 se presenta un esquema con los valores de los potenciales de las bandas de valencia y conducción para el nitruro de carbono grafítico y algunas especies presentes en el medio acuoso con las que puede reaccionar.

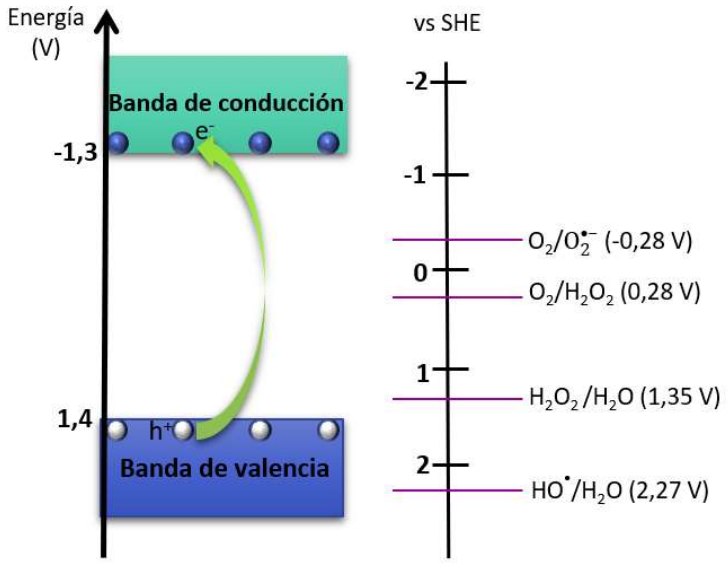


**Figura 1-11. Esquema del diagrama de los potencial redox de varios procesos que tiene lugar en la superficie del g-$C_3N_4$ a pH 7 (adaptada de** [93,115]**).**

Los huecos fotogenerados en la banda de valencia del g-$C_3N_4$ poseen un potencial redox de 1,4 V, por lo que estos son capaces de oxidar el As(III) (0,56 V [116]). Este potencial es menor que el del par $H_2O$/ $HO^{\bullet}$ (2,27 V), por lo que la formación de radicales hidroxilo se ve impedida. Los electrones de la banda de conducción del g-$C_3N_4$ a pH 7 poseen un valor de potencial redox

de -1,3 V, por lo que son capaces de reducir el oxígeno (-0,28 V) formando así radicales superóxido [117].

Debido al valor de potencial que presentan las bandas de valencia y de conducción de g-$C_3N_4$ este se emplea principalmente como catalizador en procesos fotocatalíticos para la producción de hidrógeno a partir de la división fotocatalítica del agua (potencial del par $H_2/H_2O$ = -0,41 V) [108,118–120]. Sin embargo, recientemente han llevado a cabo investigaciones empleando g-$C_3N_4$ para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, como alcohol bencílico o compuestos fenólicos, los cuales son eliminados mediante la oxidación directa de estos por los fotohuecos generados [114,117,121–123]. Sin embargo, apenas hay estudios sobre el empleo de este material para la oxidación o reducción fotocatalítica de compuestos inorgánicos en medio acuoso.

Recientemente, se han llevado a cabo estrategias enfocadas a mejorar la eficiencia fotocatalítica del g-$C_3N_4$. Mediante dopado molecular [124] y dopaje con otros semiconductores [125] se consigue una mejor separación de las cargas generadas reduciendo así su recombinación volumétrica. La sensibilización con colorantes [126] y combinación con otros catalizadores [127] está enfocada a ampliar el intervalo longitudes de onda en las que el fotocatalizador puede ser activado. La exfoliación del g-$C_3N_4$ es una alternativa efectiva que consiste en separar las capas del material incrementado así su área superficial lo que mejora notablemente su actividad fotocatalítica [117,121]. Esta exfoliación puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos: químico, en presencia de ácidos [128], mecánico [111] o térmico, sometiendo el material a elevadas temperaturas (400-600°C) [129,130]. Para este último tratamiento se ha observado un incremento del área superficial de 4 a 87 $m^2 \cdot g^{-1}$ cuando el g-$C_3N_4$ se sometió a un calentamiento a 500°C.

### 1.5.6. SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS CON FOTOCATALIZADORES INMOVILIZADOS

Convencionalmente, en las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo en disoluciones acuosas los catalizadores empleados se encuentran en suspensión [131], lo cual presenta el principal inconveniente de que es necesario un post-tratamiento para su eliminación del agua tratada. El pequeño tamaño de partícula de los fotocatalizadores dificulta su retirada del efluente [131,132] lo que aumenta el coste económico del proceso y, además, incrementa considerablemente el tiempo operacional [133,134]. Por todo esto, y para evitar esta etapa de separación, en los últimos años ha habido un interés creciente en el estudio de la inmovilización de catalizadores, principalmente $TiO_2$, para su empleo en tratamientos fotocatalíticos [135,136]. Además, el empleo de fotocatalizadores inmovilizados permite su utilización en procesos continuos y facilita su aplicación a gran escala [137].

Los soportes estudiados para la inmovilización de $TiO_2$ son muy variados. Entre ellos se incluyen arena [138], carbón activado [135,139–141], vidrio [132,136,137,142–146], acero [146], materiales silíceos [147], zeolitas [148] o materiales poliméricos [131,134,149,150]. El más empleado ha sido el vidrio debido principalmente a que permite el paso de la luz UV. Estos soportes pueden ser placas, anillos, cuentas y tubos de vidrio, así como las propias paredes del reactor donde se llevan a cabo las reacciones fotocatalíticas [131].

Para llevar a cabo la inmovilización de $TiO_2$ se han propuesto diversos métodos, tanto físicos como químicos. Entre las técnicas convencionales se encuentran algunos métodos como el sol-gel [145,148] que incluye el recubrimiento por inmersión [145,146], la deposición química de vapor [141] y, más recientemente, deposición láser pulsada [131,136] o electrospray [151]. De entre todos ellos, el método de recubrimiento por inmersión o *dip coating* ha sido ampliamente empleado para la inmovilización de $TiO_2$ puesto que los recubrimientos resultantes presentan una gran uniformidad y no requiere una amplia inversión de presupuesto [107]. En este método, el soporte se sumerge en una suspensión donde se encuentra el catalizador en elevada cantidad y luego se retira con velocidad controlada. El espesor de la capa inmovilizada resultante depende de la velocidad de extracción, las propiedades de la solución de inmersión [136] y el número de revestimientos [131].

### 1.5.7. Estado del arte de la eliminación fotocatalítica de arsénico en agua

En las aplicaciones de los procesos fotocatalíticos para el tratamiento de aguas se incluyen la desinfección, la degradación de compuestos orgánicos y la oxidación/reducción de metales [73,152]. En el caso concreto del tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, la fotocatálisis heterogénea se emplea para llevar a cabo la oxidación de As(III) a As(V), ya que este último es menos tóxico y más fácil de eliminar del sistema acuoso [11,15].

No se encuentra ninguna referencia sobre tratamientos fotocatalíticos para aguas contaminadas con As(III) hasta 1999, cuando el grupo de Yang y colaboradores consiguieron la oxidación completa de 525 μM de As(III) a As(V) en 30 minutos empleando 2 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ en un medio aireado a pH 9 [153]. Dos años más tarde, Bissen y colaboradores [154] demostraron que la fotoxoxidación de As(III) a As(V) catalizada por $TiO_2$ puede llevarse a cabo empleando como fuente de irradiación luz solar simulada. Desde entonces, numerosos grupos han estudiado las diversas variables que afectan al proceso fotocatalíco de oxidación de As(III) presente en disoluciones acuosas tales como: la carga de catalizador empleada [155], la concentración inicial de arsénico en la disolución [51,154–156], el pH de la disolución [157–159] o la presencia de aditivos como hierro [150] y ácidos húmicos [158,160] entre otras.

En la mayoría de las investigaciones sobre oxidación fotocatalítica de As(III) se utiliza $TiO_2$ P25 como fotocatalizador, sin embargo, también se han publicado trabajos en los que se evalúa la efectividad de $TiO_2$ sintetizado en la fase cristalina brookita [54], nanopartículas de $TiO_2$ sintetizadas via sol-gel [161] o mediante hidrólisis [162].

A pesar de los diversos estudios que se han llevado a cabo, existe una gran controversia sobre el mecanismo mediante el cual tiene lugar la oxidación fotocatalítica de arsénico en medio acuoso en presencia de oxígeno. Todos los autores coinciden en que la oxidación de As(III) se lleva a cabo mediante especies transitorias, principalmente son los huecos fotogenerados (1- 7), los radicales hidroxilo (1-18) y/o los radicales superóxido (1-19).

$$As(III) + h^{+}_{VB} \rightarrow As(V) \qquad \textbf{[1-17]}$$

$$As(III) + HO^{\bullet} \rightarrow As(V) \qquad \textbf{[1-18]}$$

$$As(III) + O_2^{\bullet -} \rightarrow As(V) \qquad \textbf{[1-19]}$$

A continuación, se presenta un resumen las investigaciones llevadas a cabo en función del mecanismo propuesto:

a) <u>Huecos fotogenerados</u>: en el 2002, Jayaweera y colaboradores [159] observaron una disminución en la velocidad de oxidación fotocatalítica del As(III) en ausencia de oxígeno, lo que confirmó la importancia de este en la reacción fotocatalítica. Propusieron que las moléculas de oxígeno actuan como aceptor de electrones impidiendo así la recombinación con los huecos fotogenerados que son los responsables de la fotocatalítica del As(III). Además, señalaron que los radicales superóxidos, formados por la reducción del oxígeno, reaccionan con los protones presentes en la disolución dando lugar a moléculas de agua, por lo que no tienen influencia en la oxidación del As(III).

   En 2005, Yoon y colaboradores [53] realizaron experimentos en presencia de atrapadores de huecos y de electrones para evaluar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación fotocatalítica de As(III). Observaron un decaimiento en la velocidad de formación de As(V) cuando se emplearon los atrapadores de huecos en la reacción fotocatalítica, lo cual reveló el importante papel que estos tenían en el proceso de oxidación del As(III). Al adicionar un atrapador de electrones observaron un aumento considerable de la velocidad de la formación de As(V) y señalaron que era debido a que se impidía la recombinación de los pares $e^-/h^+$ formados y, por tanto, había un mayor número de huecos disponibles para reaccionar con el As(III). Tras estos experimentos, propusieron que los responsables de la oxidación del As(III) son los huecos generados o los radicales hidroxilo formados a partir de estos.

Años más tarde, Yoon y colaboradores [163] observaron un efecto inhibitorio de la oxidación fotocatalítica de As(III) en presencia de ácido fórmico y metanol, atrapadores de huecos y $HO^{\bullet}$ respectivamente. Esto corroboró su postura de que los huecos y/o los radicales hidroxilo son los responsables de la oxidación de As(III) a As(V).

En 2011, Fei y colaboradores [164] estudiaron el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación fotocatalítica de As(III) empleando un método fotoelectroquímico, capaz de evaluar las reacciones de los electrones y fotohuecos generados de forma independiente a partir de dos electrodos diferentes. Tras su investigación llegaron a la conclusión de que aunque la participación de lo radicales superóxidos en la oxidación fotocatalítica de As(III) era elevada (43%) era superada por la de los huecos fotogenerados (57%).

b) Radical hidroxilo: algunos autores, sin embargo, consideran los radicales hidroxilo como los principales responsables de la oxidación fotocatalítica de As(III), ya que son los principales oxidantes formados en las reacciones fotocatalíticas [165].

En 2005, Dutta y colaboradores [155] observaron que en ausencia de aire se producía una dismución en la velocidad de oxidación de As(III) por lo que dedujeron que el oxígeno desempeñaba un papel importante en esta oxidación. No podía, sin embargo, confirmarse si actuaban como atrapadores de electrones o como oxidantes de As(IV) a As(V). Por otro lado, mediante la adición de ácido benzoico, un atrapador de radicales hidroxilo, observaron una dismución notable en la velocidad de oxidación de As(III), corroborando la importancia de estos radicales.

Ese mismo año, Xu y colaboradores [166] estudiaron el papel del $O_2$, $H_2O_2$, $HO^{\bullet}$ y $O_2^{\bullet-}$ en la oxidación fotocatalítica de As(III) y llegaron a la conclusión de que esta tiene lugar mediante una serie de procesos competitivos. Para evaluar el papel del oxígeno se llevaron a cabo experimentos fotocatalíticos en ausencia de este, empleando $Cu^{2+}$ y polioxometalatos como atrapadores de electrones. Al adicionar $Cu^{2+}$ no se observó una variación significativa en la velocidad de oxidación del As(III), además, en ausencia tanto de oxígeno como de atrapadores de electrones no detectaron formación de As(V), por lo que dedujeron que el oxígeno actua únicamente como atrapador de electrones. También estudiaron la influencia del radical superóxido en la oxidación fotocatalítica de As(III) pero descartaron que su papel fuese importante al no observar un aumento en la velocidad de oxidación al incrementar el número de estos radicales en las reacciones. Por otra parte, investigaron el papel de los radicales hidroxilo, evaluando su concentración mediante estudios de absorción transitoria capaces de cuantificar su presencia. Detectaron una disminución de radicales hidroxilo cuando había As(III) en la disolución por lo que concluyeron que los principales responsables de la oxidación fotocatalítica del As(III) son los radicales $HO^{\bullet}$, aunque los radicales $O_2^{\bullet-}$ también intervienen en el proceso pero en menor medida.

Años más tarde, Xu y colaboradores [167] estudiaron el mecanismo de oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos de arsénico, concluyendo que los principales responsables son los radicales hidroxilo ya que cuando se añadía un atrapador de estos, tert-butanol (t-BuOH), la velocidad de oxidación de MMA se redujo drásticamente. Un año más tarde, Xu y otros colaboradores [168] volvieron a investigar el mecanismo de oxidación del MMA mediante el uso de atrapadores de radicales hidroxilo, bicarbonato y tert-butanol, y como atrapador de oxígeno azida. De nuevo confirmaron que la adición de atrapadores de radicales hidroxilo producía un decaimiento en la velocidad de oxidación del arsénico, pero detectaron que si además de estos se añade un atrapador de oxígeno la disminución de la velocidad era aun mayor. Tras estos resultados sugirieron que la oxidación esta principalmente causada por los radicales hidroxilo, pero también por los radicales superóxido.

c) Superóxido como principal oxidante: muchos autores sostienen que el principal responsable de la oxidación fotocatalítica del As(III) es el radical superóxido.

Lee y Choi en 2002 [158] observaron que en presencia de t-BuOH, atrapador de radicales $HO^{\bullet}$, no se producía un descenso de la eficacia fotocatalítica de la oxidación de As(III), lo que indica que este radical podría no ser el responsable de la oxidación del As(III) por lo que propusieron que el radical superóxido es el principal agente oxidante para el arsénico.

Años más tarde, Ryu y Choi [169] propusieron como principales oxidantes los radicales superóxido. Al emplear $TiO_2$ dopado con Pt observaron una mejora significativa en la velocidad de oxidación del As(III) que asociaron con una mayor generación de radicales $O_2^{\bullet-}$ debido a la mayor disponibilidad de los electrones fotogenerados. También doparon $TiO_2$ con F, lo que redujo drásticamente la adsorción de As(III), pese a esto no detectaron una reducción en la eficacia fotocatalítica en la oxidación de As(III) por lo que manifestaron que los fotohuecos no desempeñaban un papel importante en este proceso. Además, el empleo de superóxido dismutasa, atrapador de radicales superóxido, produjo una disminución de la velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III), lo que de nuevo confirmó la gran importancia de $O_2^{\bullet-}$ en el proceso de oxidación.

Ferguson y colaboradores [51] también llevaron a cabo un estudio del mecanismo implicado en la oxidación fotocatalítica de As(III) empleando tert-butanol y 2-propanol como atrapadores de radicales hidroxilo. Observaron una disminución en la velocidad de oxidación del As(III) en presencia de t-BuOH que se acentuada al incrementar la concentración del aditivo, sin embargo, dedujeron que ese efecto era debido principalmente a que se producía una disminución en la adsorción de As(III) más que a la eliminación de los radicales hidroxilo. Tampoco quedaba claro el papel de los radicales hidroxilo con la adición del 2-propanol ya que el radical alcoxi que se forma es capaz de ceder un electrón a la banda

de conducción lo que provoca un aumento de la producción de radicales superóxido. También, evaluaron la implicación de los radicales superóxido en la oxidación fotocatalítica de As(III), empleando superóxido dismutasa, atrapador de radicales superóxido, en presencia de $N_2$ y $CCl_4$, como atrapador de electrones alternativo al $O_2$. En ambos experimentos la velocidad de oxidación del As(III) se redujo notablemente, lo que confirmó la hipótesis de Choi de la importancia del radical superóxido en el proceso.

En 2006 Ryu y Choi [170] defendieron su postura debido a la presencia de estudios que respaldaban que el radical superóxido no era el responsable de la oxidación. Propusieron que el As(III) adsorbido en la superficie del $TiO_2$ es oxidado inmediatamente mediante los huecos fotogenerados o los radicales hidroxilo tras lo cual el arsénico es reducido mediante los electrones de la banda de conducción haciendo así un ciclo nulo. Esto fue confirmado ya al adicionar A(III) al sistema observaron una disminución en la corriente fotoanódica obtenida con un electrodo de $TiO_2$, lo cual indicó que la oxidación fotocatalítica de As(III) tiene como agente dominante al radical superóxido. Además, destacaron que en presencia de atrapadores de electrones más eficientes que el oxígeno, como el $Cu^{2+}$ y los polioxometalatos, la ruta de oxidación cambiaba siendo los responsables de ella los radicales hidroxilo y los huecos fotogenerados.

De nuevo, Choi y colaboradores en 2010 [52] proporcionaron más pruebas sobre el papel principal que juegan los radicales superóxido en la oxidación fotocatalítica de As(III). Para respaldar su postura emplearon espectroscopía de absorción transitoria resuelta en el tiempo (time-resolved absorption spectroscopy) mediante la cual monitorizaron la dinámica de la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. No observaron diferencias entre la recombinación que tuvo lugar el sistema acuoso en presencia y ausencia de As(III) por lo que sugirieron que el arsénico mediaba en el proceso de demostrando así un ciclo nulo, por lo que mantuvieron que los superóxidos son los responsables de la oxidación del As(III). Además, argumentaron que en un estudio previo llevado a cabo por Yoon y colaboradores [163] habían observado que la adicción de ácido fórmico, atrapador de huecos, no presentaba una mejora significativa en la velocidad de oxidación del As(III) a pesar a estar en estas condiciones favorecida la formación de radicales superóxido. Supusieron que esto podía ser debido a la formación de un radical reductor intermedio ($HCO_2^{\bullet}$) que reducía al As(IV) en el momento en el que este se formaba.

Recientemente, Lee y colaboradores han realizado experimentos empleando $TiO_2$ soportado sobre una arcilla aniónica en presencia butanol y ácido fórmico, atrapador de radicales $HO^{\bullet}$ y de fotohuecos respectivamente, y han sugerido que los huecos fotogenerados son los responsables principales de la oxidación fotocatalítica de arsénico al observar una

acusada disminución de la velocidad de oxidación del As(III) con el ácido fórmico y mantenerse con el butanol [171].

El $TiO_2$ puede llevar a cabo rápidamente la oxidación fotocatalítica de As(III) en un medio aireado, sin embargo, presenta una baja capacidad de adsorción y por lo que no se elimina completamente del sistema acuoso. Debido a esto muchos grupos de investigación han investigado el uso combinado de la fotooxidación de As(III) con $TiO_2$ con un adsorbente para llevar a cabo la eliminación de arsénico del agua. Nikajima y colaboradores [172] y Yoon y Lee [53], aprovechando la elevada la capacidad de adsorción de la alúmina activada (AA), evaluaron la capacidad de eliminar de arsénico del sistema acuoso en un sistema combinado con $TiO_2$. Ambos grupos describieron un porcentaje de eliminación de arsénico superior al obtenido cuando emplearon sendos materiales de forma individual. Por otra parte, Nguyen y colaboradores [173] estudiaron el efecto de la adición de nanopartículas de hierro metálico al sistema fotocatalítico con $TiO_2$ para la eliminación de arsénico y observaron una mejora significativa en la eficiencia de eliminación, no solo de As(III) de la disolución, sino del arsénico total presente en la disolución acuosa.

La síntesis de catalizadores bimetálicos es otra alternativa para aumentar la capacidad de adsorción del arsénico del sistema acuoso y obtener mejores rendimientos en la eliminación de arsénico total. La incorporación de óxidos metálicos de Ba, Sr [174], Ce [175], Fe [176,177], Zn [178], Ca y Mg [179] en el $TiO_2$ puede aumentar significativamente su capacidad de adsorción [165]. El empleo de estos materiales para el tratamiento de aguas con arsénico se ha centrado en su aplicación como adsorbentes, sin embargo, recientemente el interés por el uso combinado como fotocatalizadores y adsorbentes se ha incrementado considerablemente. A continuación, se describen algunos trabajos basados en el uso de estos materiales para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Zhang e Itoh [176] sintetizaron un material compuesto de $TiO_2$ y óxido de hierro, este último procedente de residuos. Observaron que el uso de este catalizador con una carga del 10% de $TiO_2$ es capaz de llevar a cabo la oxidación completa de 100 ppm de As(III) en 3 h y tras 10 h de adsorción eliminar el 80% del As(V) formado mediante adsorción. Zhou y colaboradores [180] emplearon un material compuesto de dióxido de titanio y óxido de hierro (III) ($TiO_2/\alpha\text{-}Fe_2O_3$) sintetizado mediante impregnación y calcinación, para el tratamiento de aguas con arsénico. Los resultados mostraron que este material era capaz de llevar a cabo de forma eficaz la oxidación fotocatalítica de 5 ppm de As(III) y, simultáneamente, la adsorción de la especie oxidada a varios valores de pH, llegando a eliminar completamente el arsénico presente en el sistema acuoso en todos los casos. Además, realizaron la desorción del As(V) de los compuestos por tratamiento térmico empleando una solución alcalina y observaron que la estructura de los compuestos no se destruía y que podían ser empleados hasta en 8 ciclos de reacciones consecutivas manteniendo un elevado porcentaje de efectividad. Anđelković y colaboradores [181] evaluaron la eficacia de dióxido de titanio dopado con zirconio ($Zr\text{-}TiO_2$) en el tratamiento de aguas

contaminadas con 0,01 ppm de arsénico. Sus resultados revelaron este material es capaz de llevar a cabo de forma satisfactoria la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) y, que, mediante adsorción la concentración final de arsénico en el agua fue menor de 10 ppb, concentración máxima recomendada por la OMS para el arsénico en aguas de consumo. Wang y colaboradores [182] sintetizaron un compuesto de dióxido de titanio mesoporoso y dióxido de silicio ($TiO_2$-$SiO_2$), el cuál era capaz no solo de oxidar fotocatalíticamente y de forma eficaz las 4,7 ppm de As(III) iniciales presentes en la disolución, sino también de eliminarlo del medio acuoso por adsorción incluso tras sucesivos ciclos de uso del catalizador.

La inmovilización del $TiO_2$ sobre diversos soportes porosos ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, apenas hay estudios enfocados al tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas con arsénico empleando $TiO_2$ soportado. Fostier y colaboradores [150] inmovilizaron $TiO_2$ en el interior de botellas de PET y evaluaron su efectividad en la oxidación de 1 ppm de As(III) con luz solar a diferentes valores de pH y en presencia de sales de hierro y carbono orgánico disuelto. Observaron una oxidación del 95% de la concentración de As(III) inicial en 4 horas cuando en la suspensión de $TiO_2$ empleada para la inmovilización la cantidad de este fue 10% (m/v) o superior. Además, cuando se adicionaron 5 ppm o más de Fe(II) al sistema fotocatalítico detectaron que la concentración de arsénico en la disolución fue menor a 2 $\mu g \cdot L^{-1}$, debido a que había sido adsorbido sobre los de óxidos e hidróxidos de hierro formados. Yao y colaboradores [183] inmovilizaron $TiO_2$ sobre fibras de carbón activo y evaluaron su actividad fotocatalítica para la oxidación de 4 ppm de As(III) en un amplio intervalo de valores de pH (2-10). A medida que se incrementó el pH de la disolución observaron un aumento en la eficacia fotocatalítica llegando a eliminar el 98% del As(III) cuando el pH de la disolución fue de 8 y 9, sin embargo, por encima de dichos valores el porcentaje de eliminación volvió a disminuir. Además, estudiaron la reutilización del $TiO_2$ soportado y observaron que esta era posible, aunque la actividad fotocatalítica disminuyó un 10% en el cuarto ciclo de reutilización con respecto al primer uso. Miller y Zimmerman [184] emplearon perlas de quitosano impregnadas con $TiO_2$ como adsorbente de arsénico. En presencia de luz solar, observaron la oxidación de 1 ppm de As(III) a As(V), presentando el As(V) una mayor adsorción que el As(III) en las condiciones estudiadas. Vaiano y colaboradores [140], inmovilizaron $TiO_2$ impregnado con óxido de molibdeno sobre escamas de cuarzo y evaluaron su rendimiento en la oxidación fotocatalíca de As(III). La eliminación de 5 ppm de As(III) fue completa en 120 min y la actividad del catalizador inmovilizado presentó una perdida en la actividad fotocatalítica menor al 5% tras 4 ciclos de reacción.

## 1.6. ADSORCIÓN

A continuación, se expone el fundamento teórico de la adsorción y se describen algunos de los modelos más utilizados (Langmuir, Freundlich y Sips), junto con los principales factores que afectan a este proceso. Por último, se presenta un breve repaso del estado del arte en la eliminación de arsénico mediante adsorción.

### 1.6.1. FUNDAMENTO TEÓRICO

La adsorción se basa en la transferencia de materia desde un fluido, que puede ser tanto un líquido como un gas, a la superficie de un sólido. El sólido sobre al cual se adhieren las sustancias se denomina adsorbente y las sustancias que se concentran en la superficie del sólido se llaman adsorbato [185].

Es un fenómeno de superficie ya que las moléculas, átomos o iones adsorbidos están adheridos a la superficie del sólido. Frecuentemente, la adhesión tiene lugar mediante fuerzas de Van der Waals; cuando esto ocurre se denomina adsorción física o fisisorción. Este tipo de interacción es considerada débil, lo que hace que el proceso sea reversible. También se puede dar el caso de que la unión sea mediante enlaces químicos, y en este caso el proceso se denomina quimisorción. Este otro tipo de unión entre adsorbente y adsorbato se produce en lugares específicos de la superficie del primero, denominados puntos activos, por lo que se restringe a la formación de una monocapa [186].

La adsorción destaca frente otras operaciones de separación en que presenta un escaso consumo energético, es un proceso simple, generalmente no necesita un gran volumen de productos químicos adicionales para el tratamiento, tiene bajo coste y posee la capacidad de retener compuestos que se presentan con baja concentración en el fluido donde se encuentran [187,188]. Sin embargo, la adsorción también presenta ciertas limitaciones para su implantación a gran escala como la falta de adsorbentes adecuados de elevada capacidad de adsorción a bajo coste y la escasa disponibilidad de columnas específicas para cada especie de interés a escala comercial [189].

Los mecanismos de transferencia de materia que suelen tener lugar durante el proceso de adsorción sobre materiales porosos son [190,191]:

a) Difusión externa: transferencia del adsorbato desde el seno del fluido a la superficie externa del adsorbente a través de la capa límite que rodea las partículas.
b) Difusión interna o intrapartícula: transferencia del adsorbato desde la superficie del adsorbente a los centros de adsorción localizados en el interior de este.

c) Adsorción superficial: interacción de las moléculas de adsorbato con la superficie del adsorbente tras el acceso del adsorbato los centros de adsorción disponibles.

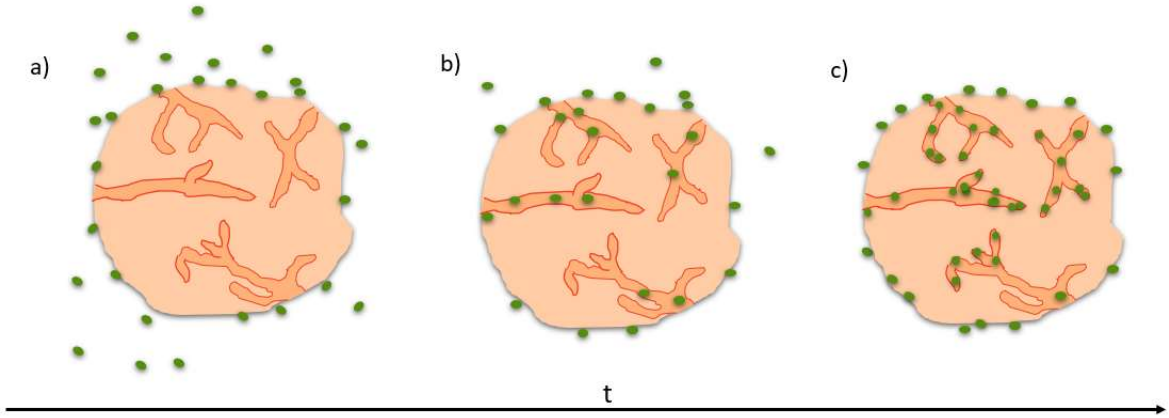


**Figura 1-12. Esquema del mecanismo de transferencia de materia (bolas verdes) en el proceso de adsorción en función del tiempo. a) Difusión externa, b) difusión interna y c) adsorción superficial.**

Como se muestra en la Figura 1-12, en primer lugar, se produce la migración del adsorbato hacia la superficie externa del adsorbente. Esta etapa, se produce debido al potencial de difusión, depende de la concentración de adsorbato y del área externa disponible en el adsorbente. Después, el adsorbato migra por los poros accesibles del adsorbente, mediante el proceso de difusión interna. Durante el proceso de difusión, se accede a los centros de adsorción disponibles los cuales pueden ser ocupados dando lugar a la adsorción.

El análisis de la evaluación temporal del proceso de adsorción se completa con el estudio de equilibrio de adsorción. Ambos aspectos, temporal y de equilibrio, se realiza de las características tanto de adsorbente como de adsorbato, así como de las propiedades la disolución donde se lleva a cabo.

### 1.6.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN

Cuando el proceso adsorción se lleva a cabo en una fase líquida y se produce la adsorción de uno o varios adsorbatos presentes en disolución la concentración de estos en la disolución disminuye. Esto hace que se produzca un descenso en la velocidad de adsorción y un aumento en la velocidad de desorción. Cuando ambas velocidades, adsorción y desorción, se igualan se llega al estado dinámico de equilibro de adsorción en el que una proporción definida de adsorbato se encuentra repartida entre las dos fases, la líquida y la sólida [192]. Para cada adsorbato, el equilibrio se cuantifica mediante la siguiente ecuación (1-20):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \qquad [1\text{-}20]$$

Donde $q_e$ es la cantidad adsorbida en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$), o concentración de adsorbato en el adsorbente, $C_0$ es la concentración inicial de adsorbato en fase líquida ($mg \cdot L^{-1}$), $C_e$ es la concentración de adsorbato en disolución en equilibrio con el sólido ($mg \cdot L^{-1}$), *m* es la masa de adsorbente (mg) y *V* representa el volumen de la disolución (L). Este equilibrio se visualiza habitualmente mediante isotermas de adsorción, que son curvas en las que se representa para una temperatura conste la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente frente a la concentración de adsorbato en la disolución en equilibrio con el sólido.

De este modo, para cuantificar y clasificar los sistemas de adsorción, se analizan las isotermas experimentales que reflejan las condiciones termodinámicas de los sistemas interfaciales. Por medio de las isotermas se investiga el mecanismo de adsorción entre el soluto y la superficie del sustrato, así como se determina la capacidad de adsorción del adsorbente.

El comportamiento del equilibrio de adsorción puede ser estudiado mediante la tipificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y mediante su descripción basada en modelos matemáticos. En 1960, Giles y colaboradores [193] propusieron una clasificación para las isotermas de adsorción de solutos en disoluciones donde estas se dividen en cuatro tipos: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos según la forma que presente el tramo final de la isoterma. Esta clasificación es descriptiva, pues se basa en la observación del aspecto que tiene la isoterma, y no posee de fundamento matemático por lo que difícilmente revela los procesos que ocurren en cada uno de los casos. La representación gráfica de los distintos tipos de isotermas de Giles se muestra en la Figura 1-13.

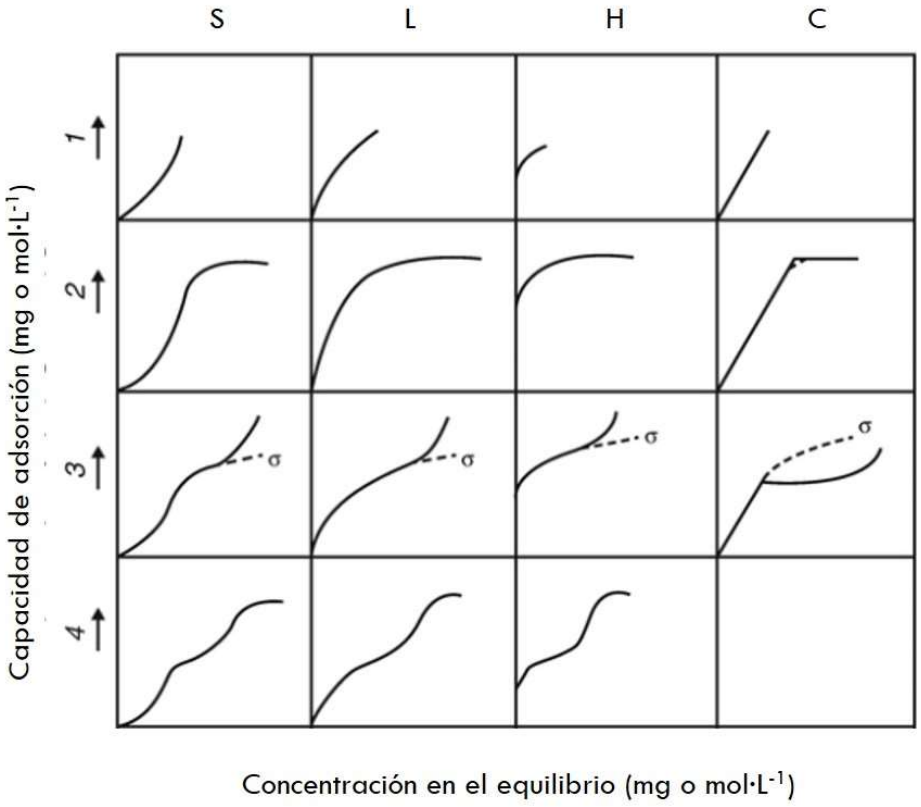


**Figura 1-13. Isotermas de adsorción en disolución de acuerdo con la clasificación de Giles (adaptado de [194]).**

Dentro de cada grupo, la forma de la isoterma puede variar dependiendo de las condiciones experimentales de trabajo, puesto que su aspecto depende de la afinidad del soluto y del disolvente por el adsorbente, de si el soluto puede formar multicapas y de la disponibilidad de los centros de adsorción. Esta clasificación se desarrolla a continuación:

a) Isotermas tipo S: describen una adsorción cooperativa, a medida que se incrementa la concentración en el equilibrio aumenta la capacidad del sólido de retener el adsorbato, por lo que están descritas por una forma cóncava respecto al eje de ordenadas. Estas isotermas se relacionan con moléculas que interaccionan moderadamente entre sí y encuentran una fuerte competencia por los centros activos con moléculas del disolvente u otras especies previamente adsorbidas.

b) Isotermas tipo L (o tipo Langmuir): son las más comunes y representan una fuerte afinidad entre adsorbato y adsorbente. A medida que aumenta la concentración en el equilibrio en la disolución disminuye el número de centros de adsorción disponible hasta alcanzar una meseta cuando el adsorbente no es capaz de retener más adsorbato. Estas isotermas presentan una forma cóncava con respecto al eje de abscisas, a medida que los centros de adsorción se van

llenando va disminuyendo la probabilidad de que el soluto sea adsorbido, lo que implica que no se produce adsorción en multicapas o que no hay competencia por parte del disolvente por los centros de adsorción.

c) Isotermas tipo H (o de alta afinidad): son un caso extremo de las isotermas de tipo L, puesto que el adsorbente presenta una gran afinidad por el adsorbato lo que ocasiona que aún a muy pequeñas concentraciones se adsorba totalmente el soluto.

d) Isotermas tipo C (o de partición constante): tienen un comportamiento intermedio entre las isotermas de tipo S y las de tipo L. Estas isotermas presentan una forma lineal hasta que se alcanza la máxima capacidad de adsorción y se hace horizontal. Son características de sistemas en los que el soluto penetra en el adsorbente más fácilmente que el disolvente debido a que el sólido presenta diferentes grados de cristalinidad o donde el soluto tiene una afinidad superior por el sólido que por el adsorbente.

Los subgrupos que se observan dentro de la clasificación propuesta por Giles hacen referencia al mecanismo de adsorción. Las isotermas del subgrupo 1 representan isotermas en las cuales no se ha completado el llenado de la monocapa. El subgrupo 2, en el que se ha alcanzado la meseta de la isoterma, lo que indica que se ha producido el llenado de la monocapa al poseer el adsorbato una elevada afinidad con el adsorbente, pero poca entre las propias moléculas del adsorbato ya retenido. En los subgrupos 3 y 4 puede observarse un segundo aumento de la cantidad adsorbida una vez alcanzada la meseta de saturación, correspondiente al primer grado de esta, llegando a alcanzar una nueva meseta. Esto puede atribuirse a que la adsorción se está llevando a cabo sobre la nueva superficie formada por el adsorbato retenido o bien que el soluto es adsorbido en regiones cristalinas a las que se comienza a tener acceso.

Además de la descripción fenomenológica de Giles, existen diversos modelos matemáticos con el fin de analizar los distintos tipos de isotermas de adsorción experimentales. De entre todos los modelos propuestos para describir el equilibrio de adsorción de un solo adsorbato en el seno de un líquido, para el presente trabajo se han escogido tres: el modelo de Langmuir, el de Freundlich y el de Sips. Estos modelos se desarrollan a continuación:

a) Modelo de Langmuir: Fue propuesto por Langmuir en 1918 y se basa en un proceso de adsorción constante de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente al mismo tiempo que ocurre una desorción. Esta teoría está basada en un principio cinético, según el cual la velocidad de adsorción se iguala en el equilibrio a la velocidad de desorción del adsorbato en la superficie del adsorbente [195].

   Las suposiciones básicas del modelo son [196]:

   i. La superficie del sólido es homogénea, por lo que la energía de adsorción es constante en todos los centros.

ii. La adsorción sobre la superficie está localizada en puntos concretos llamados sitios activos o centros de adsorción.

iii. Cada uno de los centros activos puede acumular solamente una molécula/átomo de adsorbato, por lo que la adsorción únicamente puede darse en forma de monocapa sobre la superficie externa del absorbente, y después no tiene lugar ninguna adsorción adicional.

iv. No hay interacciones laterales, es decir, la ocupación de un centro activo no influye sobre los centros activos colindantes.

El modelo de Langmuir condensa los resultados es la siguiente ecuación (1-21):

$$\theta = \frac{q_e}{Q_0} = \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \qquad [1\text{-}21]$$

Donde θ es el grado de recubrimiento del adsorbente, que es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente ($q_e$) comparada con la cantidad de soluto necesaria para formar la monocapa por una unidad de masa de adsorbente en el equilibrio ($Q_0$). El parámetro *b* es la llamada constante de Langmuir, que se define como el cociente entre las constantes cinéticas de adsorción ($k_{ad}$) y desorción ($k_d$) y $C_e$ es la concentración de adsorbato en la fase líquida en el equilibrio.

La curva de la isoterma generada a partir del modelo de Langmuir (Figura 1-14) presenta una pendiente inicial casi lineal que refleja la tasa de cambio de los centros de adsorción disponibles en la partícula con el aumento de adsorción del soluto. A medida que se adsorbe una mayor cantidad de soluto la probabilidad de encontrar un centro de adsorción es menor, por lo que la curva forma una meseta [197].

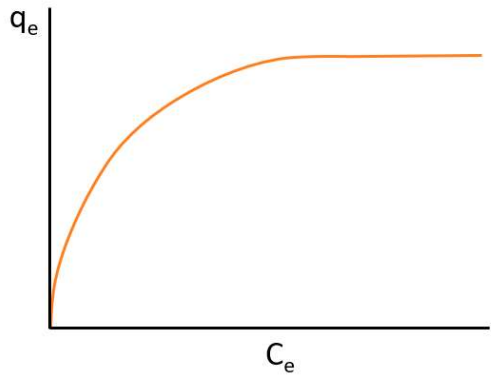


**Figura 1-14. Representación de la isoterma de Langmuir.**

b) Modelo de Freundlich: El modelo de Freundlich es uno de los primeros modelos empíricos desarrollados para la descripción de datos de equilibrio de adsorción. Se utiliza cuando la superficie del sólido presenta una diversidad energética en los sitios activos de adsorción [195,196].

El modelo de Freundlich se describe con la siguiente ecuación (1-22):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \qquad [1\text{-}22]$$

Donde, $q_e$ es la cantidad de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente en el equilibrio, $K_F$ es la constante de Freundlich, indicador aproximado de la capacidad de adsorción del material, y *n* es un exponente relacionado con la intensidad de la adsorción. Los dos últimos parámetros, propios este modelo, pueden ser obtenidas fácilmente a partir de los datos experimentales. Por otro lado, 1/n, exponente de $C_e$, describe la no linealidad de la adsorción, o dicho de otra forma el grado de curvatura de la isoterma. Este parámetro refleja la "fuerza" del proceso de adsorción (Figura 1-15); si 1/n = 1, entonces el reparto del adsorbato entre las dos fases es independiente de la concentración; si el valor de 1/n está por debajo de uno, se produce una adsorción normal como en el caso de Langmuir, y si 1/n presenta un valor por encima de uno indica adsorción cooperativa, a media que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida.

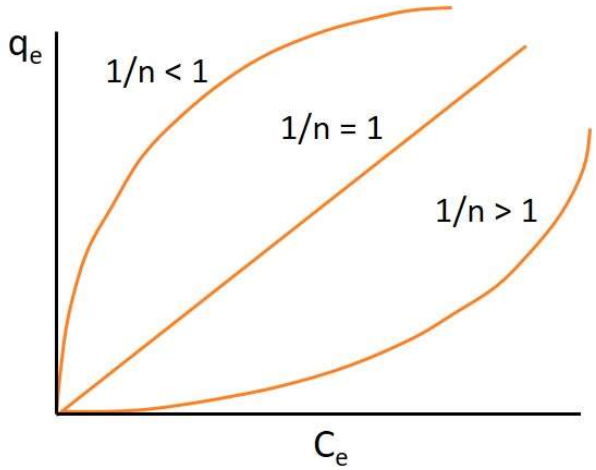


**Figura 1-15. Representación de la isoterma de Freundlich en función del parámetro 1/n.**

c) Modelo de Sips: este modelo fue propuesto como un modelo híbrido entre el de Langmuir y el de Freundlich. Con este modelo se buscaba dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente elevada. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional (*n*), que cuando se iguala a la unidad se simplifica, de forma que reaparece la ecuación de Langmuir.

La expresión matemática que describe la isoterma de Sips es la siguiente (1-23):

$$q_e = Q_0 \cdot \frac{(b \cdot C_e)^{1/n}}{(1 + b \cdot C_e)^{1/n}} \qquad [1\text{-}23]$$

Donde *b* y *n* son parámetros que se obtienen empíricamente; *b* es la constante de afinidad entre adsorbato y adsorbente y *n* caracteriza la heterogeneidad de la superficie; esta puede atribuirse tanto a la superficie del adsorbente, como al adsorbato o a ambos.

### 1.6.3. Factores que influyen en la adsorción

El proceso de adsorción se ve afectado por diversos factores que pueden depender del adsorbato, del adsorbente o del medio en el que este se encuentre. A continuación, se muestran algunos de los factores más significativos:

a) Adsorbato: la naturaleza del adsorbato determina su afinidad por el adsorbente. Factores como la solubilidad, naturaleza iónica o estructura química son parámetros que influyen en el proceso de adsorción.

b) Adsorbente: puesto que el proceso de adsorción se produce en la superficie de adsorbente, su naturaleza química determina cómo va a llevarse a cabo su interacción con el adsorbato y condiciona el proceso.

Por otra parte, las propiedades texturales del adsorbente, que influyen en la distribución y tamaño de poro junto con la superficie específica del adsorbente, van a tener una gran influencia en el proceso de adsorción. El tamaño de los poros va a influir en la selectividad del proceso, puesto que un menor tamaño de poro va a limitar el paso de los adsorbatos de mayor tamaño al interior del adsorbente haciendo que la superficie específica disponible para llevar a cabo la adsorción sea menor. Cuanto mayor sea la superficie específica del adsorbente generalmente mayor será su capacidad de adsorción debido al incremento del número de centros activos de adsorción.

c) Naturaleza del medio: este parámetro tiene una gran importancia cuando la adsorción tiene lugar en disolución, por tanto, el medio va a condicionar las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. La presencia de otras moléculas en el medio puede producir competición con el adsorbato por los sitios activos del sólido, disminuyendo así su adsorción.

d) pH: es uno de los factores que más influyen en este proceso; además, el pH afecta tanto al adsorbato como al adsorbente.

El pH determina el tipo de especiación del adsorbato y, por tanto, su grado de disociación, lo que afecta a la efectividad del proceso de adsorción.

Por otra parte, este parámetro también va a influir en la naturaleza de los centros del adsorbente, ya que la carga neta del adsorbente varía en función de si el pH de la disolución es inferior o superior a su punto isoeléctrico, afectando así al proceso de adsorción.

e) Temperatura: la influencia de este parámetro está condicionada por el tipo de adsorción. Cuando se trata de un proceso de fisisorción, un aumento de temperatura suele ser desfavorable al ser este un proceso exotérmico. Sin embargo, en los procesos de quimisorción la influencia de este parámetro será más relevante y dependerá del carácter de la reacción química que se produzca.

### 1.6.4. HIERRO METÁLICO COMO ADSORBENTE

El empleo de hierro metálico o hierro cero (zero-valent iron en inglés, ZVI) en procesos de eliminación de contaminantes del medio acuoso, tanto orgánicos [198,199] como inorgánicos [43,200–202], ha despertado un gran interés en los últimos años. Esto es debido a que el hierro es el cuarto elemento más abundante en la Tierra, no es tóxico, tiene un bajo coste y presenta gran facilidad de producción [203].

Más recientemente, el empleo de nanopartículas (tamaño de partícula menor de 100 nm) de hierro metálico (nanoscale zero-valent iron, nZVI), está llamando mucho la atención en el campo del tratamiento de aguas debido a que estas presentan una elevada área superficial por su pequeño tamaño, lo que les confiere un mayor número de centros activos y, hace que, por tanto, que tengan mayor capacidad catalítica y de adsorción que el ZVI [204].

Los métodos de síntesis para nZVI se dividen en dos grupos, denominados *top-down* y *bottom-up* [205–207]. Los métodos *top-down*, se basan en procedimientos físicos para la formación de las nanopartículas a través de procesos principalmente mecánicos, como la molienda o abrasión de partículas de hierro metálico de mayor tamaño o mediante el empleo de ultrasonidos [208]. Por ejemplo, Li y colaboradores [206] consiguieron tras 8 h de molienda reducir el tamaño de partículas de hierro de 20 μm a 20 nm consiguiendo aumentar su área superficial de 0,4 a 36 $m^2 \cdot g^{-1}$. Por otra parte, los métodos *bottom-up* son los que se basan en la unión de átomos o moléculas individuales para formar estructuras de tamaño nanométrico, incluyendo una etapa posterior de reducción que puede ser química, mediante borohidruro de sodio [200,209–212], reducción y estabilización con etilenglicol [213] o reducción con $H_2$ de nanopartículas de óxidos de hierro, como la goethita (α-FeOOH) o hematita (α -$Fe_2O_3$) a elevada temperatura (>500 °C) [214]. De estos métodos, el más empleado es la reducción química de sales de hierro disueltas, debido a su simplicidad, facilidad de escalado, y bajo coste [215].

Las nanopartículas de ZVI presentan una estructura *core-shell* que consiste en un core o núcleo metálico encapsulado en una fina capa de pocos nanómetros, denominada *shell,* compuesta por óxidos/hidróxidos de hierro [216], que se forma principalmente por la corrosión del núcleo metálico de hierro por la acción del agua y el oxígeno [217]. La presencia conjunta de ambas partes en la misma estructura es un aspecto importante que considerar a la hora de explicar la reactividad de nZVI, puesto que ambas partes, core y *shell*, pueden actuar de forma conjunta en la eliminación de contaminantes. La compleja morfología y estructura superficial permite el paso de los electrones desde el núcleo metálico hasta la parte más externa de las nanopartículas confiriéndole un carácter reductor [203]. Por otra parte, la capa de óxido facilita mediante interacciones electrostáticas la adsorción de los contaminantes [218], así como también su co-precipitación y precipitación [219].

En medio acuoso, la superficie de las partículas de hierro metálico se puede oxidar al entrar en contacto con el agua y/o el oxígeno disuelto ((1-24 y 1-25) [203]. La oxidación del hierro mediante el oxígeno disuelto está termodinámicamente con respecto a la oxidación por el agua [220].

$$Fe^0 \xrightarrow{H_2O} Fe^{2+} \qquad \textbf{[1-24]}$$

$$Fe^0 \xrightarrow{O_2\,(ac)} Fe^{2+} \qquad \textbf{[1-25]}$$

El hierro (II) formado puede lixiviarse a la disolución o permanecer en el *shell* como parte de la estructura de la partícula de hierro. Estos óxidos e hidróxidos de hierro que se forman poseen una elevada capacidad de adsorción [221–223]. A continuación se presentan los diferentes tipos de compuestos de hierro que pueden formase sobre la superficie de las partículas de hierro metálico: óxidos de hierro (III) (1-26), que según su forma puede ser hematita ($\alpha$-$Fe_2O_3$) o maghemita ($\gamma$-$Fe_2O_3$), hidróxido de hierro (II) ($Fe(OH)_2$) (1-27), magnetita ($Fe_3O_4$) (1-28), hidróxidos de hierro (III) ($Fe(OH)_3$) (1-29 y 1-30) y oxihidróxidos de hierro (III) en las variedades goethita ($\alpha$-FeOOH), akaganeita ($\beta$-FeOOH), lepidocrocita ($\gamma$-FeOOH) o feroxihita ($\delta$-FeOOH) (1-31) [220–222].

$$4Fe^{2+} + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3\downarrow \qquad \textbf{[1-26]}$$

$$Fe^{2+} + 2HO^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow \qquad \textbf{[1-27]}$$

$$6Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4\downarrow + 6H_2O \qquad \textbf{[1-28]}$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 + 18H_2O \rightarrow 12Fe(OH)_3\downarrow \qquad \textbf{[1-29]}$$

$$Fe^{3+} + 3HO^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow \qquad \textbf{[1-30]}$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH\downarrow + H_2O \qquad \textbf{[1-31]}$$

Por otra parte, el valor de potencial redox estándar del par $Fe^{2+}/Fe^0$ presenta un valor de -0,44 V, lo que lo hace del ZVI un buen agente reductor. Mediante la transferencia directa de electrones este material puede reducir diversos contaminantes presentes en el agua disminuyendo así su grado de toxicidad o llegando incluso a eliminarlos. Aunque muchas de las aplicaciones del hierro metálico están orientadas a procesos de reducción es posible su aplicación en procesos de oxidación ya que al reaccionar el hierro con los compuestos presentes en el medio puede dar lugar a la formación de especies con elevado poder oxidante.

A continuación, se muestra el esquema de una partícula de nZVI con su estructura core-shell y el mecanismo de eliminación de compuestos metálicos presentes en el agua y las principales reacciones que se llevan a cabo para la formación de ROS (Figura 1-16).

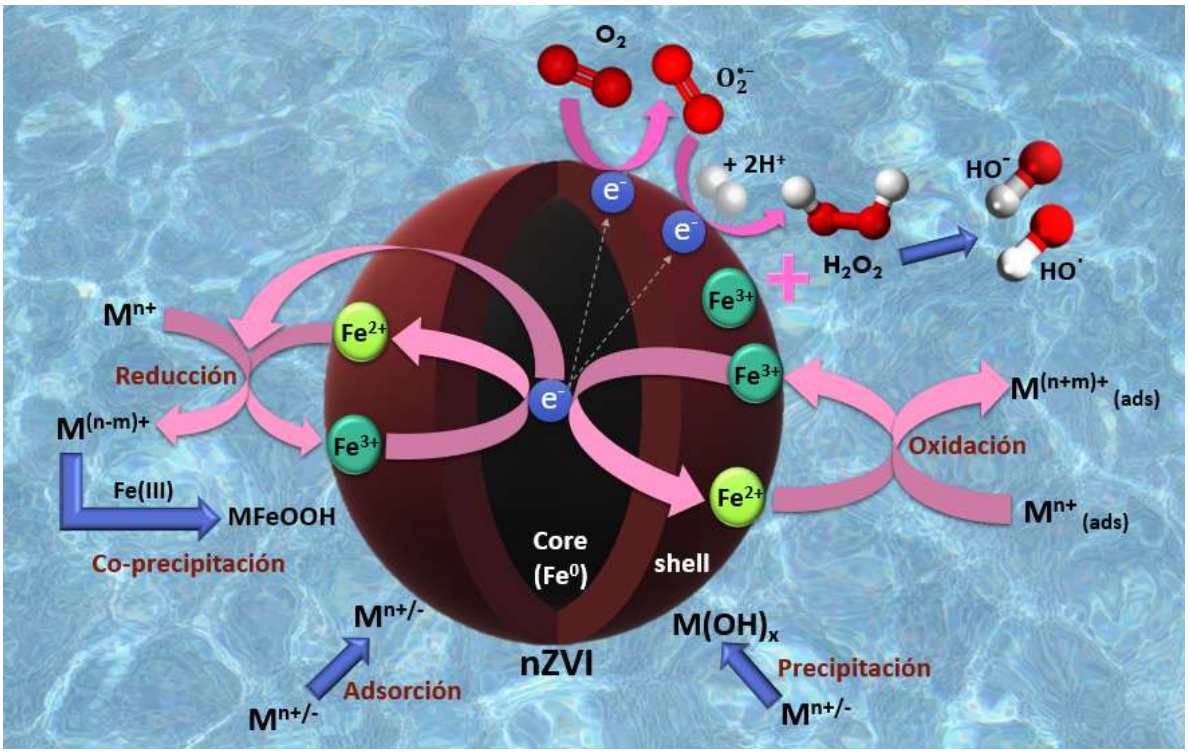


**Figura 1-16. Esquema de la estructura core-shell de las nanopartículas de hierro metálico (nZVI) y mecanismo de eliminación de elementos metálicos y principales reacciones.**

### 1.6.5. Estado del arte de la adsorción de arsénico

La adsorción es una de las técnicas más empleadas para la eliminación de arsénico de los sistemas acuosos debido a su alta eficiencia, así como su facilidad de operación y manejo y bajo coste. Además, los adsorbentes pueden ser regenerados y empleados en diferentes ciclos [6,10].

La adsorción de As(III) y As(V) sobre la superficie de un adsorbente suele llevarse a cabo en tres pasos: migración hacia la superficie, disociación o desprotonación de la especie del complejo acuoso de arsénico y adsorción superficial [224,225]. La difusión es un requisito previo necesario para que pueda llevarse a cabo la adsorción, siendo la atracción electrostática o la repulsión de las especies acuosas de arseniato o arsenito con la superficie del adsorbente lo que la controla [226,227]. Por lo tanto, el punto isoeléctrico del adsorbente y la especiación del As(III) y As(V) son factores que gobiernan la adsorción y ambos dependen del valor del pH de la disolución [224].

A continuación, se hace un resumen de los principales materiales empleados como adsorbentes de arsénico en el tratamiento de aguas contaminadas con este elemento y sus resultados más relevantes, haciendo hincapié en el hierro metálico.

La alúmina activada uno de los primeros adsorbentes empleado para el tratamiento con aguas contaminadas con arsénico. Este material se obtiene a partir de deshidratación de hidróxido de aluminio ($As(OH)_3$) a elevadas temperaturas. Presenta una elevada área superficial (en torno a 307 $m^2 \cdot g^{-1}$) con una amplia distribución de macro y microporos [228]. Los iones de arsénico se intercambian con los hidróxidos de la superficie en la alúmina dando lugar a su adsorción. Cuando los centros de adsorción en la superficie de este material se llenan, pueden regenerarse así pueden volver a utilizarse [10]. Singh y colaboradores observaron que la adsorción de As(III) y As(V) sobre alúmina activada presentó una elevada dependencia con el pH del medio, la dosis de adsorbente empleada y el tiempo de contacto. Obtuvieron que la adsorción de As(III) sobre este material está favorecida a pH 7-8 [229], mientras que para el As(V) el pH óptimo se encuentra en el intervalo de valor es pH de 5-6 [230]. Por otra parte, Lin y colaboradores [231], observaron que la adsorción de As(V) sobre la alúmina activada está favorecida frente a la adsorción de As(III) para la mayoría de los valores de pH; sin embargo, la capacidad de adsorción de arsénico sobre este adsorbente es pequeña y lenta debido a la estructura poco regular de los poros de la alúmina activada siendo la capacidad máxima de adsorción de As(III) 3,48 $mg \cdot g^{-1}$ (pH 7) y de As(V) 15,90 $mg \cdot g^{-1}$ (pH 5). Con el fin de solventar este inconveniente se ha empleado la alúmina activada con mesoporos, ya que presenta una estructura de poros interconectados de poros con la que se consigue una adsorción de arsénico considerablemente mayor (121 y 47 $mg \cdot g^{-1}$de As(V) y As(III) respectivamente) [232].

El carbón activo es uno de los adsorbentes más empleados en el tratamiento de aguas debido a su elevada área superficial y a su química de superficie variable con un grado de reactividad superficial dependiente del material fuente y las condiciones de carbonización y activación e impregnación [233]. Sin embargo, en el tratamiento de aguas con el arsénico se emplea más como un soporte de otros adsorbentes que como un adsorbente como tal. Eguez y Cho [234] estudiaron la adsorción de As(III) y As(V) sobre carbón activado evaluando la influencia del pH y la temperatura. La capacidad de adsorción de As(III) fue de 4,49 $mg \cdot g^{-1}$ en el intervalo de valores de pH 0,16 a 3,5; sin embargo, para As(V) en el intervalo de pH de 0,86 a 6,33 la máxima capacidad de adsorción fue 6,52 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 2,35. Daus y colaboradores [89,235] estudiaron la adsorción de As(III) y As(V) en cinco adsorbentes diferentes: carbón activado (AC), carbón activado cargado con zirconio (Zr-AC), un adsorbente comercial llamado Absorptionsmittel 3 (AM3), hierro metálico e hidróxido de hierro granulado (GIH). La capacidad de adsorción de As(V) siguió la secuencia Zr-AC > GIH = AM3 > hierro metálico > AC. Sin embargo, para As(III) cambió el orden de la secuencia a AC > Zr-AC = AM3 = GIH = hierro metálico

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados a partir de unidades tetraédricas $TO_4$ (T = Si, Al) cuya estructura contiene moléculas de agua, metales alcalinos y alcalinotérreos en su estructura, de tal manera que presentan microporos intracristalinos [236,237]. Las zeolitas poseen una alta capacidad de intercambio iónico y adsorción por lo que son empleadas en tratamientos

de aguas contaminadas [238,239]. Por ejemplo, para el As(V) las zeolitas sintetizadas H-MFI-24 y H-MFI-90 presentaron una capacidad de adsorción de As(V) de 35,8 y 34,8 $mg \cdot g^{-1}$ respectivamente calculada a partir de la isoterma de Langmuir. Además, con su empleo se consiguió reducir la concentración de arsénico en el agua a concentraciones inferiores a 0,05 $mg \cdot L^{-1}$ empleando 1 g de zeolita en 50 mL de disolución de As(V) con una concentración inicial de 0,5 $mg \cdot L^{-1}$ [240]. La adsorción de As(V) sobre la Shirasu-zeolita cargada con aluminio (Al-SZP1) presentó un comportamiento de la adsorción que se ajustó al modelo de Freundlich con una capacidad de adsorción similar a la de la alúmina activada, 9,14 $mg \cdot g^{-1}$ [241]. También se han llevado a cabo recubrimientos de zeolitas empleando hierro mediante un método de precipitación consiguiendo con estas la eliminación completa de As(V) en 30 min cuando se empleó 100 $g \cdot L^{-1}$ de este adsorbente con una concentración inicial de arsénico de 2 $mg \cdot L^{-1}$. La capacidad de adsorción de esta zeolita derivada de su ajuste al modelo de Langmuir fue de 0,68 $mg \cdot g^{-1}$ [188].

Las propiedades del $TiO_2$ como su elevada estabilidad química, bajo coste, falta de toxicidad y resistencia a la corrosión, además de alta capacidad de oxidación de As(III) en presencia de luz UV, hacen del dióxido de titanio un posible candidato para el tratamiento de aguas con arsénico mediante adsorción [6]. P. Dutta y colaboradores llevaron a cabo en 2004 el estudio de la adsorción de As(III) y As(V) en dos materiales comerciales de $TiO_2$, Hombikat UV100 and Degussa P25 [242]. La capacidad de adsorción de arsénico fue considerablemente mayor para el Hombikat UV100 (43,1 $mg \cdot g^{-1}$ para As(III) y 22,5 $mg \cdot g^{-1}$ para As(V) que para el P25 (3,9 $mg \cdot g^{-1}$ para As(III) y 4,6 $mg \cdot g^{-1}$ para As(V)) debido a que el primero posee una mayor área superficial (334 $m^2 \cdot g^{-1}$ frente a 55 $m^2 \cdot g^{-1}$ de la P25). El estudio de adsorción lo llevaron a cabo para diferentes valores de pH y observaron que en medio ácido (pH 4) la adsorción de As(V) fue mayor que para el As(III), sin embargo, en medio básico (pH 9) la adsorción fue mayor para el As(III), lo que podía estar asociado a la variación de la carga superficial de los catalizadores y las especies de arsénico a los diferentes valores de pH. Por otra parte, Jézéquel y Chu también estudiaron la adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ P25 y señalaron que al aumentar pH de la disolución la capacidad de adsorción de arseniato disminuía, lo cual podría ser debido a que ese cambio de pH reducía el número de cargas positivas y aumentaba el de negativas de la superficie del adsorbente lo que provocaba la repulsión entre las especies de As(V) disuelto y el adsorbente. Calcularon que la capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ P25 fue de 8 $mg \cdot g^{-1}$. Ferguson y colaboradores [51] también evaluaron la adsorción de As(III) y As(V) a pH 6,3 sobre $TiO_2$ P25 (0,2 y 0,05 $g \cdot L^{-1}$) para diferentes concentraciones iniciales de arsénico comprendidas entre: 0,0075 a 66,6 $mg \cdot L^{-1}$. Los datos experimentales de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir-Hinshelwood, obteniéndose una la capacidad máxima de adsorción de 2,4 y 9,74 $mg \cdot g^{-1}$ para As(III) y As(V), respectivamente. Pena y colaboradores [243] evaluaron la efectividad del $TiO_2$ nanocristalino sintetizado mediante

hidrólisis para la adsorción de arsénico inorgánico. La cinética de adsorción fue descrita según un modelo de pseudo-segundo orden y la capacidad de adsorción del adsorbente fue de 37 y 75 $mg \cdot g^{-1}$ para As(V) y As(III), respectivamente, en condiciones de pH neutro. En 2016, Wei y colaboradores estudiaron la adsorción de As(III) y As(V) sobre nanocristales octaédricos de $TiO_2$ sintetizados mediante un método hidrotermal para un amplio intervalo de valores de pH (de 1 a 13,5). Observaron que la máxima adsorción de arsénico sobre este material tuvo lugar a pH 8 para As(III) y a pH 4 para As(V). Ambas especies presentaron su menor capacidad de adsorción cuando el pH de la disolución fue 12.

En los últimos años, el empleo de hierro como adsorbente para la eliminación de arsénico ha despertado un gran interés, debido a la alta afinidad observada entre ambos elementos [187,244]. El mecanismo de adsorción del arsénico presente en disoluciones acuosas mediante hierro metálico es complejo debido a los múltiples procesos que tienen lugar en la superficie de estas partículas, tanto de tamaño nano como micrométrico. Entre estos procesos destacan: adsorción, precipitación y/o co-precipitación [10,245].

Los adsorbentes y nanoadsorbentes de hierro pueden dividirse en: óxidos de hierro (hematita ($\alpha$-$Fe_2O_3$), maghemita ($\gamma$-$Fe_2O_3$), magnetita ($Fe_3O_4$) y wustita (FeO)); óxidos/hidróxidos de hierro (goethita ($\alpha$-FeOOH), akaganeita ($\beta$-FeOOH), feroxihita ($\delta$-FeOOH) y lepidocrocita ($\gamma$-FeOOH)), hidróxidos de hierro (ferrihidrita ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$) y bernalita ($Fe(OH)_3$)) y en su forma metálico como hierro cero valente (ZVI o nZVI, para partículas micro- y nanométricas respectivamente) [246]. Una ventaja del uso de algunos de estos materiales de hierro como adsorbente es su posibilidad de ser retirados del efluente tratado fácilmente mediante aplicación de un campo magnético. Mamindy-Pajany y colaboradores [247] observaron que la adsorción de As(V) sobre goethita, hematita, magnetita y hierro metálico está relacionada con el contenido de hierro de los adsorbentes, obteniendo que la velocidad de la adsorción aumentaba en el siguiente orden: goethita < hematita < magnetita < hierro metálico. Los experimentos de desorción que llevaron a cabo mostraron que el arsénico estaba fuertemente adsorbido en la hematita y el hierro metálico.

La extensión del área superficial de los adsorbentes juega un papel importante tanto en la cinética como en la capacidad de adsorción [248], por lo que en los últimos años se ha visto incrementado el interés por la síntesis de nanopartículas de hierro metálico y su empleo para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Kanel y colaboradores [43,249] sintetizaron nanopartículas de hierro metálico vía precipitación y reducción de una sal de hierro disuelta. Observaron que con estas nanopartículas se alcanzaba una velocidad de eliminación de arsénico de hasta 1000 veces mayor que la obtenida con partículas micrométricas de hierro metálico. Estudiaron el efecto de la concentración de arsénico inicial y el pH de la disolución (pH 3-12), así como el efecto diferentes iones ($HCO_3^-$, $SO_4^{2-}$-,$NO_3^-$, $As^{3+}$, $SO_4^{2-}$ y $PO_4^{3-}$) presentes en el sistema

en el proceso de adsorción. La adsorción de As(III) y As(V) presentó una cinética de pseudo-primer orden sobre nZVI. La adsorción de As(V) disminuyó cuando en la disolución estaban presentes iones de $SO_4^{2-}$ y $PO_4^{3-}$, sin embargo, la presencia del resto de aniones no tuvo efecto en la adsorción.

Hay que destacar que no se han visto evidencias de la reducción de As(V) en medio aireado en presencia de ZVI para un tiempo de contacto de unos pocos días [250–253]. Sin embargo, Su y Puls [253] hicieron un estudio más exhaustivo en 2001 y observaron que a medida que se incrementaba el tiempo de contacto la cantidad de As(V) adsorbido sobre ZVI disminuía y aumentaba la de As(III) presente en la disolución, siendo la proporción de As(V) y As(III) disuelto de 22 y 76%, respectivamente, tras un tiempo de contacto de 60 días, lo que indicaba la reducción del As(V) adsorbido sobre el ZVI en un largo periodo de tiempo. De igual forma, Kenl y colaboradores [249] detectaron una reducción a As(III) del 25% del As(V) adsorbido sobre nZVI, tras 90 días.

Asimismo, en los últimos tiempos, se ha incrementado notablemente el interés por el empleo de materiales compuestos basados en hierro para la adsorción de arsénico presente en sistemas acuosos. Para la eliminación de arsénico se han utilizado diversos compuestos metálicos con hierro tales como Fe-Ce [254], Fe-Mn [225,255,256], Fe-Co [256], Fe-Ti [177,180,257], Fe-Zr [258,259], Fe-Al [260], Fe-Ni [261] y magnetita-óxido de grafeno [262]. Zhang y colaboradores [254] investigaron un adsorbente de óxido bimetálico Fe-Ce para la eliminación de arsénico que exhibió una capacidad de adsorción de As(V) de 150 $mg \cdot g^{-1}$, valor significativamente mayor que el obtenido con los óxidos individuales, $CeO_2$ (26,2 $mg \cdot g^{-1}$) y $Fe_3O_4$ (33,7 $mg \cdot g^{-1}$). Además, propusieron que esa adsorción tenía lugar mediante la formación de complejos mononucleares, por sustitución de grupos OH por iones de As(V) del Fe-OH presente en la superficie del hierro. Parsons y colaboradores [255] emplearon $Fe_3O_4$, $Mn_3O_4$ y $MnFe_2O_4$ como adsorbentes para la eliminación de As(III) y As(V) y obtuvieron que el óxido bimetálico mostró una capacidad de adsorción más alta, 0,7 $mg \cdot g^{-1}$ para As(III) y 2,1 $mg \cdot g^{-1}$ para As(V), que la presentada por los óxidos individuales (0,03 y 0,08 mg As(III)$\cdot g^{-1}$ y 1,5 y 0,2 mg As(V)$\cdot g^{-1}$ cuando se emplearon $Fe_3O_4$ y $Mn_3O_4$, respectivamente). Además, dicha capacidad de adsorción era independiente del valor del pH del medio ácido (pH 2-6), si bien la cantidad de óxidos lixiviados al sistema acuoso al término de los experimentos fue menor a mayor valor de pH. Zhang y colaboradores [256] emplearon nanopartículas magnéticas $MnFe_2O_4$ y $CoFe_2O_4$ sintetizadas mediante coprecipitación química para la adsorción de arsénico. Estos materiales bimetálicos presentaron una capacidad de adsorción de en torno a 95 $mg \cdot g^{-1}$, el doble que la capacidad de adsorción del $Fe_3O_4$ tanto para As(III) como As(V). Esta diferencia la asociaron al mayor número de grupos hidroxilo observado en la superficie de los adsorbentes bimetálicos. Estos grupos son fácilmente reemplazados por el arsénico formando complejos mononucleares monodentados y bidentados, así como también binucleares monodentados

en la superficie del adsorbente. Además, describieron que su separación de la disolución con campo magnético era muy sencilla debido a la naturaleza paramagnética de estos nanomateriales.

Por último, el interés por el empleo de materiales grafíticos para el tratamiento de aguas contaminadas ha experimentado un gran interés recientemente, aunque aún son escasos los trabajos encontrados. En el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, estos materiales han sido empleados como soporte para diferentes especies de hierro que actúan como adsorbentes de dicho contaminante. Chandra y colaboradores [262] utilizaron materiales compuestos de magnetita y óxido de grafeno reducido (M-RGO) como adsorbente para el arsénico. La capacidad máxima de adsorción que estos presentaron fue de 13,1 y 5,8 $mg \cdot g^{-1}$ para As(III) y As(V), respectivamente, a pH 7. Sin embargo, observaron un aumento en la adsorción de As(III) en medio alcalino que sugirió que los factores electrostáticos no controlaban el proceso de adsorción en M-RGO indicando que el proceso de adsorción es por complejación superficial, en lugar de interacciones electrostáticas como ocurría con el As(V). Huo y colaboradores [263] sintetizaron un material compuesto de nanopartículas de óxido férrico hidratado con carboximetilcelulosa, con el fin de mejorar la estabilidad de las primeras. La isoterma de adsorción que obtuvieron a partir de los datos experimentales se ajustó al modelo de Langmuir, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 355 $mg \cdot g^{-1}$. Sus análisis apuntaron a que la precipitación y complejación en la superficie fueron los mecanismos principales para la eliminación de arsénico. Recientemente, Sun y colaboradores [264] y Chi y colaboradores [265] sintetizaron materiales compuestos de g-$C_3N_4$ con α-$Fe_2O_3$ y $Fe_3O_4$, respectivamente, y aunque no llevaron a cabo un estudio detallado de sus propiedades de adsorción de arsénico, observaron que su empleo involucraba una adsorción de este elemento del medio acuoso.

# OBJETIVOS

El objetivo principal de la investigación recogida en la presente tesis doctoral ha consistido en la preparación, caracterización, aplicación y evaluación de nuevos materiales específicamente diseñados para la eliminación de arsénico de sistemas acuosos mediante procesos fotocatalíticos y de adsorción. El cumplimiento de este objetivo se ha planteado por medio de los siguientes subjetivos:

- Preparación y caracterización de nanopartículas de hierro metálico (nZVI). Estudio de la capacidad de este material en suspensión para la eliminación de arsénico acuoso mediante procesos de adsorción y fotocatálisis. Comparación de los resultados alcanzados en diversas condiciones experimentales (pH, concentración inicial, carga de catalizador) con los obtenidos empleando los materiales comerciales ZVI (micropartículas de hierro) y dióxido de titanio ($TiO_2$ P25), ambos en suspensión, actuando tanto de forma individual como combinada.
- Síntesis y caracterización de materiales compuestos de $TiO_2$ P25 y nZVI con diferente proporción en peso $TiO_2$:Fe. Evaluación del proceso de adsorción de los materiales con mayor y menor proporción de nZVI a diferentes valores de pH y estudio de la eliminación de arsénico mediante fotocatálisis heterogénea y adsorción con estos materiales.
- Diseño de diversas estrategias de inmovilización de $TiO_2$ P25 por impregnación sobre un soporte de vidrio transparente a la luz ultravioleta. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales inmovilizados para la oxidación de As(III) y comparación con $TiO_2$ en suspensión. Verificación de la reutilización del material soportado en ciclos de oxidación sucesivos. Estudio del efecto que la adición de nZVI en suspensión al sistema con $TiO_2$ inmovilizado causa sobre la capacidad de eliminación de arsénico.
- Síntesis y caracterización de fotocatalizadores no metálicos de nitruro de carbono grafítico, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500. Estudio de su capacidad de oxidación fotocatalítica para As(III) acuoso y comparación con $TiO_2$ P25, irradiando el sistema mediante fuentes tipo LED con emisión de luz a 382 nm (UV) y 417 nm (Vis). Determinación del mecanismo del proceso de fotooxidación de As(III) acuoso empleando g-$C_3N_4$ T500.

# MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los reactivos empleados, la síntesis de catalizadores, las técnicas analíticas y las instalaciones experimentales empleadas para la realización de la presente tesis doctoral. En primer lugar, se muestran los reactivos comerciales usados durante la experimentación y se detallan los procesos de síntesis de los catalizadores investigados: nanopartículas de hierro metálico, materiales compuestos de dióxido de titanio y nanopartículas de hierro metálico y nitruro de carbono grafítico. A continuación, se explican los tres métodos empleados para llevar a cabo la inmovilización de dióxido de titanio sobre soportes de vidrio borosilicato. Se presentan las técnicas analíticas empleadas en la caracterización de catalizadores y las instalaciones experimentales donde se llevaron a cabo tanto los experimentos de adsorción como las reacciones fotocatalíticas para la eliminación de arsénico del sistema acuoso. Por último, se describen las técnicas analíticas que se usaron para la determinación de la concentración de arsénico en agua.

## 3.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Los diferentes productos químicos empleados para la síntesis de catalizadores, reacciones fotocatalíticas y experimentos de adsorción llevados a cabo, así como en los análisis para la determinación de la concentración de arsénico disuelto fueron los siguientes:

Sólidos:

- Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, ≥ 99%, Sigma-Aldrich)
- Arseniato de sodio dibásico heptahidratado ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich)
- Borohidruro de sodio en polvo ($NaBH_4$, ≥ 99%, Sigma-Aldrich)
- Borohidruro de sodio en pastillas ($NaBH_4$, 98%, Sigma-Aldrich)
- Diciandiamida ($C_2H_4N_4$, 99%, Sigma-Aldrich)
- Dióxido de titanio P25 ($TiO_2$ Degussa P25, Evonik)
- Fosfato amónico dibásico ($NH_4H_2PO_4$, ≥ 99,998%, Sigma-Aldrich)

- Fosfato amónico monobásico ($NH_4HPO_4$, ≥ 99,999%, Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de potasio (KOH, 90%, Scharlab)
- Hidróxido de sodio (NaOH, ≥ 98%, lentejas, Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de sodio (NaOH, ≥ 98%, Sigma-Aldrich)
- Metaarsenito de sodio ($NaAsO_2$, ≥ 90 %, Sigma-Aldrich)
- Molibdato de amonio ($H_{24}Mo_7N_6O_{24}{\cdot}4H_2O$, ≥ 99,98 %, Sigma-Aldrich)
- Permanganato potásico ($KMnO_4$, ≥ 99 %, Scharlab)
- Sulfato de cobre ($CuSO_4$, ≥ 98%, Sigma-Aldrich)
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$, ≥ 99%, Sigma-Aldrich)
- Tartrato de antimonio y potasio trihidratado ($K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10}{\cdot}3\ H_2O$, ≥ 99,9 %, Sigma-Aldrich)
- Tert-Butanol (t-BuOH) ($C_4H_{10}O$, ≥ 99,7%, Sigma-Aldrich)
- Trietanolamina (TEOA) ($C_6H_{15}NO_3$, análisis, Panreac)
- Yoduro de potasio (KI, ≥ 99,0%, Sigma-Aldrich)
- 1,4-Benzoquinona (1,4-BQ) ($C_6H_4O_2$, 99%, Acros)

<u>Líquidos</u>:

- Ácido clorhídrico (HCl, 37%, VWR)
- Ácido fluorhídrico (HF, 48%, Scharlab)
- Ácido nítrico ($HNO_3$, 60%, Scharlab)
- Ácido sulfúrico ($H_2SO_4$, 95-98 %, Sigma-Aldrich)
- Agua Milli-Q ultrapura (resistividad 18,2 MΩ·cm)
- Etanol absoluto ($C_2H_5OH$, ≥ 99,9 %, Scharlab)
- Isopropanol ($C_3H_8O$, 99,5%, Scharlab)
- Patrón de 1000 $mg{\cdot}L^{-1}$ de As(III) ($AsO_3$, TraceCERT®, Sigma-Aldrich)
- Patrón de 1000 $mg{\cdot}L^{-1}$ de As(V) ($AsO_5$, TraceCERT®, Sigma-Aldrich)
- Trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$, ≥ 99,9 %, Panreac)

Todas las disoluciones preparadas a partir de estos reactivos se hicieron con agua Milli-Q.

<u>Gases</u>:

- Nitrógeno ($N_2$, 200 bar, ≥ 99,99 %, Praxair)
- Aire sintético puro ($O_2$ + $N_2$, 21y 79 % respectivamente, Praxair)
- Aire atmosférico
- Argón (Ar, 200 bar, ≥ 99,99 %, Praxair)

## 3.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En este apartado, se explica de manera detallada los procedimientos seguidos para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores investigados. En primer lugar, se describe la preparación de nanopartículas de hierro metálico, seguida por la de los materiales compuestos de dióxido de titanio P25 y nanopartículas de hierro metálico y, por último, la síntesis del nitruro de carbono grafítico.

### 3.2.1. NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO (NZVI)

La síntesis de las nanopartículas de hierro metálico se llevó a cabo mediante un método basado en la reducción química de una sal hierro precipitada en un medio alcohólico [209]. En la Figura 3-1 se muestra de forma esquemática el procedimiento seguido.

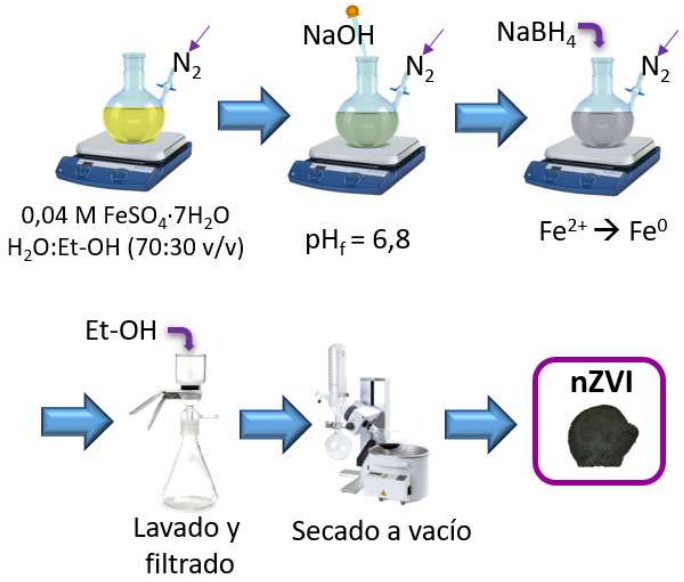


**Figura 3-1. Esquema de la síntesis de nanopartículas de hierro metálico (nZVI) mediante reducción química de una sal de hierro precipitada.**

En primer lugar, se preparó una dispersión de sulfato de hierro (II) de concentración 0,04 M en 200 mL de una mezcla de agua Milli-Q y etanol en proporción 70:30 (v/v) homogenizada mediante agitación magnética. Seguidamente, se introdujo en un baño termostatizado con ultrasonidos durante dos horas obteniendo una disolución de color anaranjado que se enfrió en un baño de hielo hasta alcanzar la temperatura ambiente.

A continuación, se aumentó el valor del pH de la disolución hasta un valor de 6,8 mediante la adición gota a gota de hidróxido de sodio (3,8 M). Durante este proceso se observó la formación

de precipitados de hierro y un cambio en la coloración de la disolución que pasó a ser verde oscuro cuando se alcanzó el pH deseado (Figura 3-2b).

El siguiente paso fue la adición de borohidruro de sodio que se empleó con el objetivo de reducir químicamente el hierro precipitado (3-1) [207,212].

$$4Fe^{2+}/Fe^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O \rightarrow 4Fe^0\downarrow + 3H_2BO_3^- + 12H^+ + 6H_2\uparrow \quad \textbf{[3-1]}$$

Para asegurar la completa reducción de hierro (III) a hierro metálico se adicionó 0,9 g del agente reductor, cantidad superior a la estequiométrica de borohidruro y hierro (0,8 g). El borohidruro de sodio se añadió en forma de sal de manera controlada para evitar la formación de espumas en la superficie de la suspensión que pueden afectar al tamaño de partícula del material. Durante este proceso, se observó como el precipitado viró a color un color más oscuro hasta que se volvió completamente negro al añadir todo el agente reductor (Figura 3-2c).

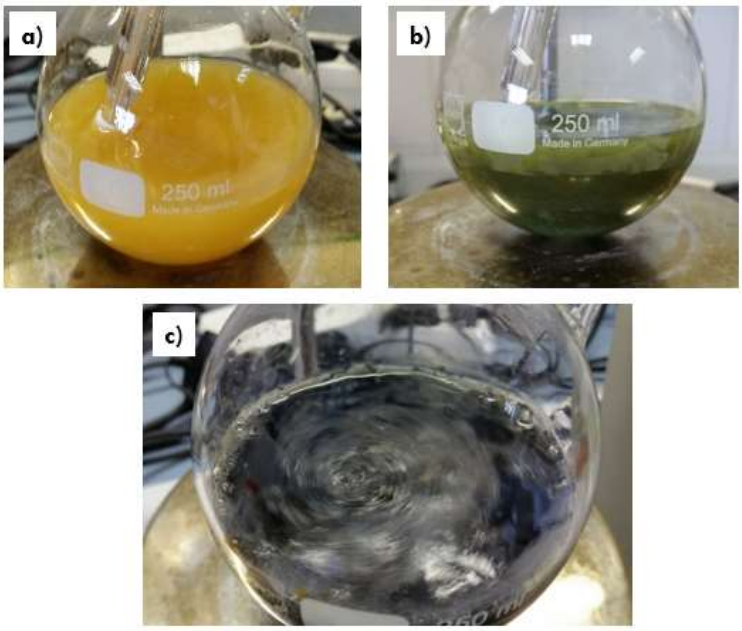


**Figura 3-2. Fotografías de diferentes etapas de la síntesis de nanopartículas de hierro. a) disolución de sulfato de hierro (II); b) tras ajustar el pH a 6,8; c) tras adicionar el borohidruro de sodio.**

Tras dejar la suspensión en agitación durante 30 min, se procedió a lavar el material con el fin de eliminar las impurezas solubles que pudieran afectar a la actividad de las nanopartículas de hierro metálico. Para ello, se retiró el sobrenadante y se adicionaron 100 mL de una mezcla de agua/etanol 70:30 (v/v). La suspensión se mantuvo en agitación durante 30 min y se repitió el proceso de forma análoga hasta tres veces, empleando para el último lavado la mezcla agua/etanol en proporción de 50:50 (v/v). Posteriormente, se separaron las partículas de hierro

mediante filtración a vacío lavándose repetidamente con etanol con el fin de eliminar completamente el agua. Finalmente, se secaron a vacío a una temperatura de 80 °C y una vez secas, las nanopartículas de hierro metálico se llevaron lentamente a presión atmosférica para evitar la combustión espontánea al entrar en contacto bruscamente con el oxígeno del aire. Las partículas resultantes se tamizaron obteniendo así un polvo negro de partículas de hierro metálico con un tamaño menor a 0,25 µm y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno hasta su empleo. La cantidad de nanopartículas de hierro metálico que se obtuvo en cada síntesis mediante el método descrito fue de 1,4 g como valor promedio, lo que corresponde a un rendimiento del 70%.

Durante todo el proceso de síntesis hubo que trabajar en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del hierro metálico sintetizado con el oxígeno contenido en el aire atmosférico.

### 3.2.2. Materiales compuestos de dióxido de titanio y nanopartículas de hierro metálico ($TiO_2$/nZVI)

La síntesis de los materiales compuestos de $TiO_2$/nZVI se basa en la adición de $TiO_2$ P25 en la primera etapa del procedimiento descrito en el apartado anterior para las nanopartículas de hierro metálico (3.2.1). En la Figura 3-3 se muestra el esquema de esta síntesis.

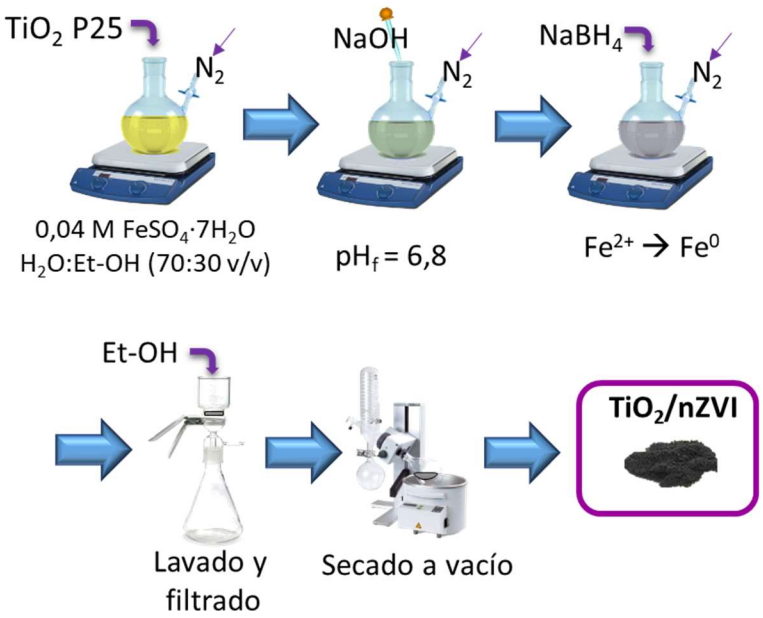


**Figura 3-3. Esquema de la síntesis de los materiales compuestos de dióxido de titanio y nanopartículas de hierro metálico ($TiO_2$/nZVI).**

Se incorporó la cantidad establecida de $TiO_2$ P25 al medio de síntesis una vez completada la disolución de sulfato de hierro. Tras homogenizar la suspensión, se llevó a cabo la precipitación y reducción de la sal de hierro, el lavado del sólido, la filtración y el secado a vacío en atmósfera de nitrógeno.

Se adicionaron 1, 3, 5, 7 o 10 gramos de dióxido de titanio para obtener así los materiales compuestos de $TiO_2$/nZVI con diferentes relaciones másicas teóricas $TiO_2$/Fe metálico de 0,5:1, 1,5:1, 2,5:1, 3,5:1 y 5:1, respectivamente para las cantidades de $TiO_2$ previamente indicadas.

### 3.2.3. NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (G-$C_3N_4$ Y G-$C_3N_4$ T500)

La síntesis del semiconductor de nitruro de carbono grafítico se llevó a cabo mediante descomposición térmica de diciandiamida, un precursor con alto contenido en nitrógeno [108], según el procedimiento descrito en la bibliografía [114,266]. En la Figura 3-4 se ha representado esquemáticamente el procedimiento seguido para la obtención del nitruro de carbono grafítico.

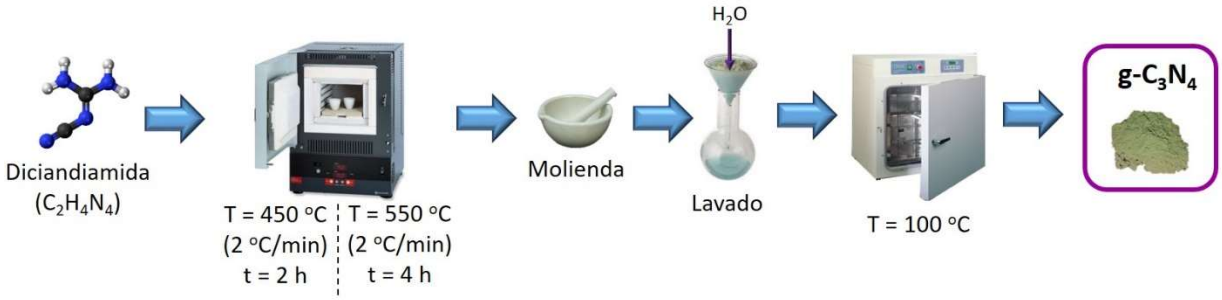


**Figura 3-4. Esquema de la síntesis de nitruro de carbono grafítico mediante descomposición térmica de diciandiamida.**

Se colocaron 2 g de diciandiamida en cápsulas de porcelana cerradas y se calcinaron en la mufla empleando una rampa de temperatura de 2 °C·min$^{-1}$ hasta alcanzar 450 °C, temperatura a la que se mantuvo durante 2 h, para, a continuación, subirla a 550 °C, manteniendo esas condiciones 4 h.

Tras enfriarse el material se molió en un mortero de porcelana hasta que se obtuvo un polvo fino que fue lavado con agua Milli-Q con el fin de eliminar cualquier subproducto soluble presente. Posteriormente, el sólido se secó en una estufa a 100 °C durante la noche. Una vez seco, el material obtenido se volvió a moler, obteniendo así un polvo fino de color amarillo que se denominó g-$C_3N_4$.

Mediante un tratamiento térmico se llevó a cabo la exfoliación del nitruro de carbono grafítico con el fin de aumentar su actividad fotocatalítica [117]. Para ello, se dispersó de forma homogénea 1 g de g-$C_3N_4$ en un crisol de porcelana abierto y se calcinó en la mufla empleando una rampa de

temperatura de 2 °C·min$^{-1}$ hasta los 500 °C, temperatura a la que se mantuvo durante 2 h. El material resultante se molió y se obtuvo polvo de color amarillo pálido que se denominó g-$C_3N_4$ T500.

## 3.3. INMOVILIZACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO

Con el fin de mejorar la recuperación del dióxido de titanio empleado en las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo diferentes pruebas para su inmovilización. Como soporte se empleó un cilindro de vidrio borosilicato con uno de sus extremos cerrado, de 235 mm de longitud y 60 mm de diámetro.

Previamente al proceso de inmovilización, los soportes fueron lavados con agua y jabón y posteriormente se sumergieron en un baño de hidróxido de potasio (0,5 M) en isopropanol durante 24 h con el doble objetivo de limpiarlos en mayor profundidad y conferirle a la superficie del borosilicato una carga neta negativa al estar esta disolución por encima de su punto isoeléctrico (ca. 3,14 [267]). Trascurrido ese tiempo y con precaución de no tocar la superficie del exterior del soporte donde se lleva a cabo la inmovilización, se enjuagaron con agua Milli-Q y dejaron secar al aire durante 1 h.

Por otra parte, se prepararon dos suspensiones de $TiO_2$ P25 empleando 150 y 200 g·L$^{-1}$ en las que se ajustó el pH empleando una disolución de HCl (3 M) hasta alcanzar un valor de 2, lo que confirió al $TiO_2$ una carga superficial neta positiva por tratarse de un medio a pH inferior a su punto isoeléctrico (a 6,8 [268]). Esta diferencia de carga superficial entre el soporte y el dióxido de titanio favoreció la adhesión del catalizador en el soporte [137].

La inmovilización de $TiO_2$ se realizó por tres métodos diferentes: inmersión vertical o *dip coating*, inmersión rotacional y aplicación con una esponja o esponjado. A continuación, se describen las características de cada uno de ellos:

1) <u>Inmersión vertical o *dip coating*</u>: el soporte se introdujo verticalmente en la suspensión de $TiO_2$, previamente preparada, con una velocidad controlada de 2 mm·s$^{-1}$ y se mantuvo sumergido durante 5 minutos. Posteriormente fue extraído a una velocidad de 1 mm·s$^{-1}$ (Figura 3-5a).
2) <u>Inmersión rotacional</u>: se sumergió un octavo del soporte situado de forma horizontal en la suspensión de $TiO_2$ y se rotó sobre el eje del cilindro a una velocidad de 9 °·s$^{-1}$ durante 2 minutos (Figura 3-5b).

3) Aplicación con esponja o esponjado: con ayuda de una esponja porosa se aplicó mediante toques suaves y repetidos la suspensión de $TiO_2$ sobre el soporte hasta que toda su superficie quedó cubierta de manera homogénea (Figura 3-5c).

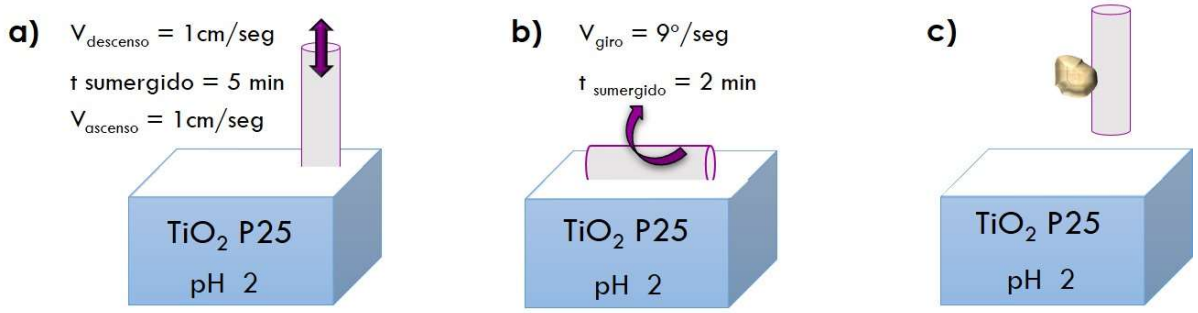


**Figura 3-5. Esquema de los métodos de inmovilización de $TiO_2$: a) inmersión vertical, b) inmersión rotacional y c) esponjado.**

Después de cada recubrimiento, los soportes impregnados con $TiO_2$ se secaron a 110 °C durante 20 h y, posteriormente, fueron calcinados a 550 °C durante 2 h empleado una rampa de calentamiento de 5 $°C \cdot min^{-1}$.

Con los tres métodos de inmovilización empleados se llevaron a cabo ciclos de 1, 2 y 3 recubrimientos siguiendo los procedimientos previamente descritos.

La cuantificación de la cantidad de catalizador de $TiO_2$ depositado sobre el soporte se determinó por diferencia entre la masa del soporte antes y después de la impregnación del catalizador.

También se llevó a cabo la determinación de la cantidad de masa de catalizador desprendida del soporte tras las reacciones fotocatalíticas con $TiO_2$ inmovilizado por diferencia de peso de los soportes antes de usarlos y tras secarlos una vez terminada la reacción.

## 3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las técnicas analíticas empleadas en la presente tesis doctoral tienen como objetivo comprender el efecto de las propiedades estructurales, químicas, morfológicas y texturales de los catalizadores en su actividad fotocatalítica y capacidad de adsorción.

A continuación, se detallan brevemente los fundamentos teóricos y condiciones experimentales empleadas para cada una de las técnicas analíticas.

### 3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X permite de identificar las fases cristalinas presentes en una muestra sólida en polvo y determinar propiedades estructurales de las mismas tales como el grupo espacial o el tamaño de los dominios cristalinos.

Para poder llevar a cabo la caracterización de los materiales mediante esta técnica es necesario que la longitud de onda de la radiación incidente tenga un valor similar al espaciado entre las capas de átomos y que los centros de dispersión atómicos estén distribuidos en el espacio de manera uniforme. De esta forma, cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal formando un ángulo 2θ, una porción de este es dispersado por la capa de átomos en la superficie, mientras que la parte no dispersada penetra en una segunda capa donde, de nuevo, una fracción es dispersada y otra parte pasa a la siguiente capa. Este efecto acumulativo de la dispersión producida por los centros ordenados espacialmente es la difracción de los rayos X [269].

La difracción de rayos X tiene lugar cuando las reflexiones cumplen la Ley de Bragg (3-2), que relaciona el orden de difracción (n), la longitud de onda de la radiación incidente (λ), las distancias interplanares atómicas de la red cristalina (d) y el ángulo de incidencia de los rayos X en los planos de dispersión (θ).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sen\ \vartheta \qquad [3\text{-}2]$$

Los diagramas de difracción o difractogramas representan la intensidad de la difracción de los rayos X de una longitud de onda λ difractados por un sólido a diferentes ángulos de incidencia, 2θ. La comparación del difractograma obtenido para una muestra con los patrones de difracción de muestras puras permite la determinación cualitativa de los compuestos cristalinos que forman la muestra analizada.

A partir de los difractogramas obtenidos se puede calcular el tamaño de los cristales de las fases cristalinas presentes en la muestra mediante la ecuación de Scherrer (3-3) [270].

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot cos\ \theta} \qquad [3\text{-}3]$$

El térmico $D_{hkl}$ es la dimensión media de los cristales en la dirección normal a los planos hkl que difractan la radiación, k es una constante con valor 0,9, λ es la longitud de onda de la radiación empleada ($Cu_{k\alpha}$ = 0,154 nm), β es la anchura de los picos característicos de los cristales a mitad de altura corregida expresada en radianes y θ es el ángulo correspondiente al máximo del pico.

Los análisis mediante esta técnica se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo *Philips* modelo PW3040/00 X-PERT MPD/MRD, empleando radiación monocromática Kα de cobre (λ = 1,5414 Å). El intervalo de ángulos de barrido seleccionado fue de 5 a 90° y el paso óptico de 0,01°.

### 3.4.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Empleando la microscopía electrónica de barrido (SEM) se puede obtener información sobre la morfología de la superficie de una muestra sólida y del tamaño de las partículas que la componen.

El microscopio electrónico emite un haz de electrones, que son acelerados por un campo magnético y que incide sobre la superficie de la muestra produciendo como consecuencia distintos tipos de señales: electrones retrodispersados, que son electrones primarios reflejados por los átomos del sólido, y electrones secundarios, que son los emitidos por los átomos presentes en la superficie del material en forma de rayos X. A su vez, las interacciones de los electrones con el sólido se dividen en elásticas, cuando se afecta a la dirección de los electrones del haz sin que se alteren significativamente sus energías, y las interacciones inelásticas, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido y que tiene como resultado la emisión de los electrones secundarios.

Durante el análisis, el haz de electrones se desplaza por la muestra sólida realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que los electrones secundarios emitidos por la muestra son captados por un detector y amplificado al hacerlos incidir con un material luminiscente para generar así un mayor número de electrones secundarios. Finalmente, estos electrones son monitorizados en función de su posición, generando así la imagen de la superficie o micrografía [271].

Esta técnica puede combinarse con el microanálisis elemental por dispersión de Rayos X (EDS-X), lo que permite identificar y conocer de forma estimada la proporción de los elementos que componen las partículas del material.

Las micrografías presentadas en este trabajo fueron tomadas empleando un microscopio de barrido ambiental *Phililps* XL30 ESEM que opera a un voltaje de 20 kV. El haz de electrones se genera por un filamento de wolframio y se enfoca mediante lentes electromagnéticas.

Como preparación previa a la realización del análisis, las muestras magnéticas se recubrieron con una capa de oro de 11 nm de espesor con el fin de mejorar su conductividad eléctrica, lo que permite obtener una imagen más nítida.

### 3.4.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transición (TEM) se empleó para determinar la microestructura de los materiales. Esta técnica permite obtener información sobre la distribución del tamaño de partícula y la estructura del material.

Al igual que ocurre en la microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones de elevada potencia irradia la muestra sólida produciendo diferentes tipos de señales. Una vez que el haz de electrones ha interaccionado con la muestra una lente recoge los haces de electrones dispersados y forma una imagen. Debido a la elevada energía de la radiación empleada en el análisis, esta técnica permite obtener información a escala nanométrica [271].

Mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS-X), puede obtenerse información sobre los elementos que componen la muestra analizada y hacer una estimación semicuantitativa de la cantidad que corresponde a cada elemento.

Además, esta técnica permite realizar difracción de electrones de baja energía (LEED) a nivel microscópico obteniendo así información sobre la estructura cristalina que compone la muestra al atravesar los electrones un medio ordenado e identificar esa estructura mediante la comparación con los difractogramas de fases cristalinas puras.

Para la preparación de la muestra, se dispersaron los materiales en polvo en acetona en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Se colocaron un par de gotas de la suspensión sobre una rejilla de cobre soportada sobre una lámina de carbón conductora y se dejó secar a temperatura ambiente antes de su análisis.

El microscopio electrónico de transmisión empleado para el análisis de catalizadores fue el modelo *Philips Tecnai20*. Se empleó un voltaje de aceleración de 200 kV obteniendo 0,27 nm de resolución y con una inclinación de muestra de 70 °.

La determinación del tamaño de partícula se llevó a cabo mediante el empleo del software ImageJ®.

### 3.4.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO: MÉTODO BET

Esta técnica se ha utilizado para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores empleados. A partir de los resultados obtenidos se puede conocer el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de los materiales.

El análisis se basa en la cuantificación de nitrógeno adsorbido sobre la muestra sólida a diferentes presiones relativas (calculadas como la relación entre la presión absoluta y la presión de saturación) a temperatura constante. Representando la cantidad de $N_2$ adsorbido frente a la presión relativa ($P/P_0$) se obtienen las denominadas isotermas de adsorción-desorción.

Para el presente trabajo se ha utilizado el equipo *Micromeritics TRISTAR* 3000 y como adsorbato para llevar a cabo estos ensayos se ha empleado nitrógeno a -196,15 °C. En el proceso de desgasificación previo al análisis de las muestras, estas se calentaron hasta 90 °C empleando una rampa de temperatura de 5 °C·min$^{-1}$. Esta temperatura se mantuvo durante 7 h y, posteriormente se aumentó hasta 150 °C, empleando la misma rampa de calentamiento anterior, donde se mantuvo durante 8 h. Durante el análisis, se fue adicionando nitrógeno de forma controlada y constante para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta llegar a condiciones próximas a la saturación ($P/P_0$ = 0,995). Una vez alcanzada la saturación, se llevó a cabo la desorción a vacío reduciendo la presión relativa escalonadamente.

En 1985, la IUPAC publicó una clasificación de las isotermas de adsorción, donde se establecen seis tipos diferentes en función de la estructura porosa de los materiales [272]. Esta clasificación se puede ver en la Figura 3-6.

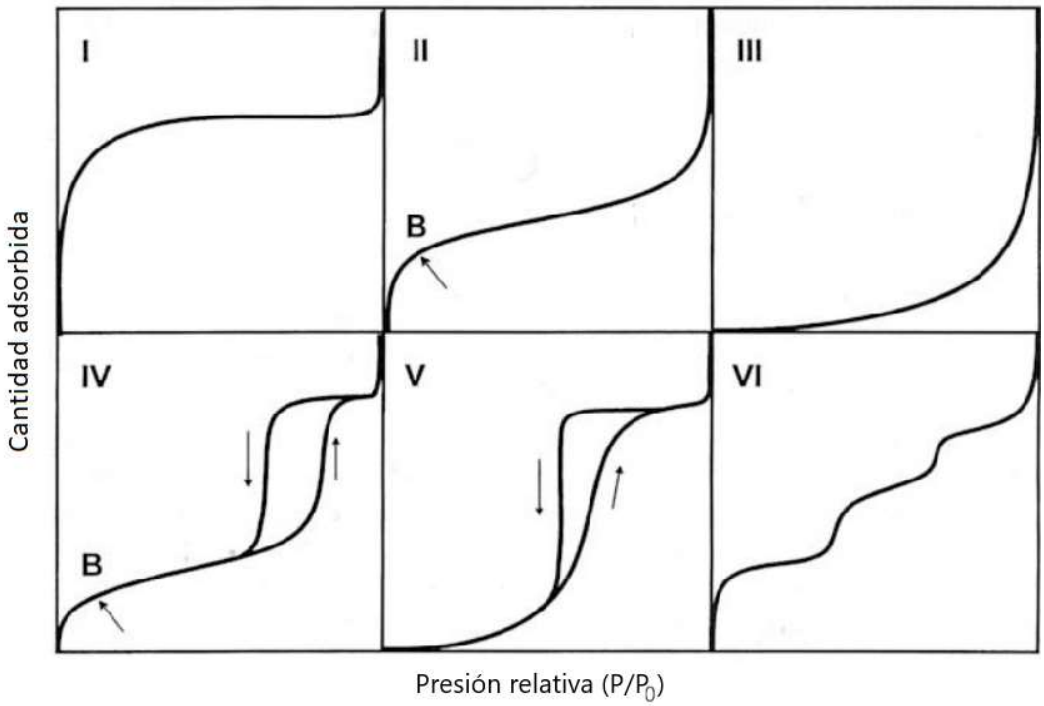


**Figura 3-6. Clasificación de las isotermas de adsorción de gases según la IUPAC (adaptado de [273]).**

La descripción de cada tipo de isotermas es la siguiente [272,273]:

- Tipo I: es la isoterma típica de los materiales microporosos ($D_p$ < 2 nm). Presenta una subida rápida de la cantidad adsorbida a bajas presiones parciales debido a que la interacción entre adsorbato-adsorbente en los microporos es muy grande, por lo que se produce el llenado de los microporos en una única capa. Una vez alcanzada la saturación de la monocapa, no se produce un aumento de la adsorción al incrementar la presión relativa. Sin embargo, en la región cercana a la saturación puede darse un aumento en la cantidad adsorbida debida a la adsorción interpartícula.
- Tipo II: es típica de los materiales no porosos o con macroporos. Se produce preferentemente una adsorción en monocapa sobre la superficie del adsorbato, seguida de la condensación del gas debido a su adsorción en multicapas. Si el hombro en la parte baja de la isoterma, punto B, es muy pronunciada indica el llenado de la monocapa y la formación de multicapas al aumentar la presión relativa.
- Tipo III: esta isoterma es representativa de materiales macroporosos en los que existe una débil interacción adsorbente-adsorbato. La adsorción no está favorecida a bajas presiones, sin embargo, aumenta a alta presión debido a la adsorción en el espacio interparticular.
- Tipo IV: es la isoterma típica de materiales mesoporosos. Tiene un marcado ciclo de histéresis, pues la adsorción y la desorción siguen rutas diferentes. De forma similar a las isotermas de tipo II, estos materiales presentan una adsorción preferente en la primera capa y un posterior apilamiento en forma de multicapas hasta la condensación capilar en los mesoporos. El ciclo de histéresis es debido a que se produce la condensación capilar del adsorbato.
- Tipo V: también es una isoterma representativa de materiales mesoporos, pero con baja interacción adsorbente-adsorbato, del mismo modo que son las isotermas de tipo III. Se produce una adsorción en multicapas que se caracteriza por un aumento continuo de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de este. La presencia de la histéresis está asociado al mecanismo de llenado y vaciado de los poros.
- Tipo VI: o isoterma escalonada es típica de materiales no porosos. En estos materiales se produce un llenado progresivo de las sucesivas capas, completando una antes de comenzar el llenado de la siguiente. El llenado de las capas tiene lugar en presiones concretas lo que da lugar a isotermas escalonadas. Este tipo de isoterma es la menos común.

Para el presente trabajo, se utilizó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [274] para la estimación de la superficie específica de los materiales. Mediante la ecuación BET (3-4), que relaciona el volumen del gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa, puede calcularse la superficie específica ($S_{BET}$):

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{m} \qquad [3\text{-}4]$$

Donde $V_m$ representa el volumen en la monocapa, N es la constante de Avogadro ($6{,}02214 \cdot 10^{23}$ $mol^{-1}$), $A_m$ la sección ocupada por la molécula adsorbida y m la masa de la muestra de adsorbente empleada.

### 3.4.5. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV/VIS (DR UV/VIS)

La espectroscopía de reflectancia difusa se ha empleado para determinación de la energía del ancho de banda de los catalizadores.

Mediante esta técnica se mide la proporción de la luz dispersada por una capa de sólido espesor infinito y la dispersión de luz causada por esta muestra de referencia no absorbente es medida en función de la longitud de onda.

El análisis de la reflectancia difusa se explica a partir de la teoría de Kubelka-Munk [275], que asume que la radiación incidente en un medio dispersante sufre un proceso de absorción y dispersión simultáneamente, por lo que la radiación reflejada o reflectancia (R) puede describirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (s), como se lo expresa en la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{k}{s} \qquad [3\text{-}5]$$

El valor del *band gap* de un semiconductor puede determinarse a partir de la ecuación de Tauc derivada de la teoría anterior [276]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - Eg)^n \qquad [3\text{-}6]$$

Donde α es el coeficiente de absorción de luz el cuál proporcional F(R), h es la constante de Planck con un valor de $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ (J·s), A es la constante de absorción y $E_g$ el band gap (eV). El parámetro ν es la frecuencia de la radiación ($s^{-1}$) que puede calcularse empleando la ecuación a partir de los datos de longitud de onda (λ) y teniendo en cuenta la velocidad de la luz (c) que tiene un valor aproximado de $3 \cdot 10^8$ $m \cdot s^{-1}$. El exponente n es dependiente de la naturaleza de la transición por lo que puede tomar diferentes valores en función de si la transición electrónica entre

las bandas de valencia y conducción está permitida o prohibida o si esta se produce de forma directa o indirecta. Los valores que puede tomar n son: n=1/2 para transición permitida directa, n=3/2 transición prohibida directa, n=2 transición permitida indirecta y n=3 transición prohibida indirecta. En el caso del $TiO_2$, no están claras el tipo de transiciones que se producen, sin embargo, en el presente trabajo se considera que transiciones electrónicas son permitidas e indirectas (n=2). Asumiendo lo anterior y que α es proporcional a F(R) se obtiene la siguiente ecuación:

$$(F(R)\cdot hv) = A(hv-Eg)^2 \qquad [3\text{-}7]$$

Para la presente investigación se ha empleado un espectrofotómetro *Varin Cary 500 Scan UV-VIS-NIR* provisto con una esfera integradora de reflectancia difusa y se ha utilizado como referencia sulfato de bario ($BaSO_4$). Los análisis de reflectancia difusa se llevaron a cabo en un intervalo de 200 a 800 nm del espectro electromagnético empleando una velocidad de barrido espectral de 100 nm/min. El cálculo del *band gap* de un semiconductor se calcula por extrapolación del tramo lineal de la gráfica de Tauc, en la que se representa $[F(R)\cdot h\cdot v]^{1/2}$ frente a la energía de la luz absorbida en eV [277].

### 3.4.6. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica permite la determinación de la concentración de metales en muestras líquidas a partir de su espectro de emisión, característico para cada elemento. Se basa en el estudio de la emisión de radiación generada por la relajación de los electrones de átomos o iones elementales, promovidos a estados electrónicos excitados por absorción de energía de una fuente caliente, como es un plasma.

Para llevar a cabo el análisis, en primer lugar, la muestra líquida entra al nebulizador donde se transforma en un aerosol fino. La alta temperatura del plasma de argón (10000 K), generado por inducción eléctrica en un flujo de argón, produce la excitación de los átomos presentes en el aerosol que al volver a su estado energético fundamental emiten radiación. La intensidad de esa radicación es proporcional a la cantidad de átomos presentes en la muestra analizada, lo que permite la cuantificación de la concentración de los elementos [269].

Esta técnica se ha empleado para determinar relación o porcentaje de los diferentes elementos que componen los catalizadores sintetizados. Con el fin de realizar este análisis la muestra sólida se sometió a un tratamiento de digestión para favorecer su disolución. Para ello, se pesó 0,1 g de material en una cápsula de platino y se adicionaron 2 mL de $H_2SO_4$, 10 mL de HF y

aproximadamente 2 mL de agua Milli-Q. La cápsula se puso en la placa calefactora hasta que el agua y el ácido fluorhídrico se evaporan completamente quedando únicamente el sólido disuelto en ácido sulfúrico. Posteriormente, se transfirió la disolución a un matraz aforado y se enrasó a un volumen conocido con agua Milli-Q.

Con el fin de cuantificar la concentración de los metales disueltos en las alícuotas, se prepararon diluciones estándar de diferentes concentraciones conocidas, 0, 1, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20, 30, 40 o 50 ppm según la concentración estimada, a partir de patrones de 1000 ppm de titanio y/o hierro. Analizando un mínimo de 6 de esas disoluciones se obtuvieron las rectas de calibrado.

Mediante esta técnica también se determinó la cantidad de hierro lixiviado a la disolución de los catalizadores de hierro, analizando la concentración de hierro disuelto en las muestras obtenidas a lo largo del tiempo tanto en las reacciones fotocatalíticas como en los experimentos de adsorción. Además, con estos análisis también se midió la concentración de arsénico total presente en la disolución para verificar así los resultados obtenidos mediante las otras técnicas de análisis empleadas específicamente para la cuantificación de este elemento.

### 3.4.7. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

El análisis por reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) permite conocer información sobre el cambio químico que experimenta un material susceptible de ser reducido al exponerlo a una corriente reductora, típicamente pequeñas cantidades de hidrógeno diluido en un gas inerte, conforme se aumenta la temperatura.

La cantidad de hidrógeno consumido en la reducción del material se determina a partir de la diferencia del contenido de $H_2$ en las corrientes de entrada y salida del reactor, empleando una celda de conductividad térmica. El análisis del consumo de $H_2$ con la temperatura permite la evaluación de los distintos tipos de óxidos metálicos presentes en la superficie del catalizador, de acuerdo con las temperaturas de reducción de las correspondientes reacciones redox (3-8):

$$M_xO_y + yH_2 \rightarrow xM^0 + yH_2O \qquad [3\text{-}8]$$

Además, el área bajo la curva del consumo de $H_2$ con respecto a la temperatura permite estimar la cantidad relativa de cada una de las especies que se reducen.

Los análisis se llevaron a cabo empleando un equipo *AutoChem* 2910 de Micrometrics. Esta técnica se ha empleado para conocer el estado de oxidación superficial de los catalizadores de hierro antes y después de reacción.

Durante este análisis, el material a analizar se colocó en el interior de un reactor tubular de cuarzo sobre lana de vidrio que actuó como soporte. En primer lugar, se llevó a cabo un pretratamiento que consistió en aumentar la temperatura hasta 410 °C empleando una rampa de calentamiento de 15 °C·min$^{-1}$ y se mantuvo en esas condiciones durante 30 minutos. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta 60 °C y una vez alcanzada esa temperatura se hizo pasar una corriente reductora de $H_2$/Ar (10/90% v/v) a través de la muestra. Finalmente, en la etapa de análisis se aumentó la temperatura hasta 900 °C empleando una rampa de temperatura de 10 °C·min$^{-1}$. Los gases fueron enfriados a la salida el reactor empleando una trampa fría formada por una mezcla de isopropanol/$N_2$ líquido (50% v/v) con el objetivo de condensar el agua formada durante la reacción de reducción para evitar así que llegara al detector y pudiera dañar el equipo. Una vez enfriados los gases, se analizaron y se registró el consumo de hidrógeno durante el análisis, que es proporcional a la cantidad total de especies reducibles en la muestra.

## 3.5. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS

Las reacciones fotocatalíticas para la oxidación de As(III) se llevaron a cabo empleando dos sistemas diferentes en función de la fuente de irradiación empleada: lámpara de ultravioleta y LEDs. A continuación, se describen estas instalaciones experimentales, así como el procedimiento seguido en cada una de ellas para realizar estos ensayos.

### 3.5.1. SISTEMA DE REACCIÓN CON LÁMPARA DE ULTRAVIOLETA

Cuando se empleó esta instalación las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de Pyrex cilíndrico que tiene un volumen efectivo de 1 L de suspensión acuosa (contaminante + catalizador) con 4 bocas en la parte superior, como puede verse en la Figura 3-7.

**Figura 3-7. Instalación fotocatalítica experimental empleada en las reacciones con el catalizador en suspensión y una lámpara de luz UV como fuente de irradiación.**

En la boca central, la de mayor tamaño, se coloca una lámpara de descarga de presión media de mercurio de 150 W de potencia (Heraeus TQ-150). Esta lámpara se encuentra dentro de una camisa con una doble pared de Pyrex por la que circula en un circuito cerrado una disolución de sulfato de cobre 0,01 M proveniente de un baño termostático que tiene el doble objetivo de: impedir el paso a la suspensión acuosa de reacción de radiación de longitud de onda menor de 300 nm, evitando así la fotooxidación directa de As(III), y mantener una temperatura de reacción constante a 25 °C. Las otras tres bocas del reactor son de menor tamaño y se sitúan en los laterales de la parte superior en torno al orificio central. Por una de ellas se introduce una conducción por la que circula una corriente de aire con un caudal de 0,1 $L \cdot min^{-1}$ a través de un difusor para proporcionar el oxígeno necesario para que tenga lugar la reacción. Otra se emplea para la extracción de alícuotas a diferentes intervalos de tiempo a lo largo de la reacción llevada a cabo. Y la tercera actúa como vía de salida de aire para evitar sobrepresión dentro del reactor. Para mantener en suspensión el catalizador y homogeneizar la disolución, el reactor de vidrio se coloca sobre una placa agitadora que trabaja con una velocidad de giro de 600-750 rpm.

Este sistema de irradiación también fue el empleado en las reacciones fotocatalíticas que se realizaron con el catalizador soportado. En estas reacciones se empleó un reactor de las mismas dimensiones y características que el visto anteriormente para trabajar con el catalizador en suspensión, pero completamente abierto en la parte superior. El soporte cilíndrico con el catalizador inmovilizado se acopló en la parte exterior de la camisa de refrigeración de la lámpara de UV con ayuda de una goma cónica, como puede verse en la Figura 3-8a.

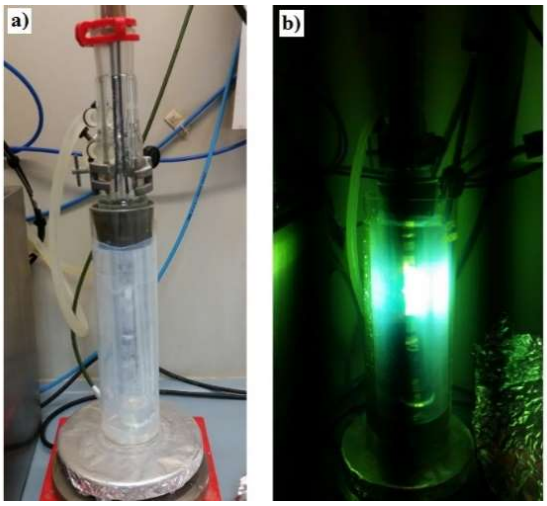


**Figura 3-8. Instalación fotocatalítica experimental empleada en las reacciones con el catalizador inmovilizado y una lámpara de luz UV como fuente de irradiación. a) Soporte impregnado con $TiO_2$ con la fuente de irradiación colocada en su interior, b) sistema de reacción con la lámpara encendida.**

Para realizar los experimentos fotocatalíticos, en primer lugar, se preparó a partir de la sal de arsenito de sodio una disolución de 1 L con la concentración de As(III) deseada, 10, 20 o 30 ppm, y se trasvasó al reactor fotocatalítico provisto con un agitador magnético. A continuación, se llevó a cabo la medida del pH de la disolución y en caso necesario se ajustó hasta el valor deseado empleando una disolución 1,5 M de HCl para acidificar la disolución a valores de pH de 3, 5 y 7 o una disolución 1,5 M NaOH en los casos en los que se quiso aumentar el valor de pH a 11 y 12.

Una vez preparada la disolución de arsénico, se saturó de oxígeno borboteando durante 10-15 minutos una corriente de aire con un caudal de 0,1 $L \cdot min^{-1}$ en agitación constante. Transcurrido ese tiempo, se extrajo la muestra inicial, se adicionó el fotocatalizador en la cantidad deseada y se colocó la lámpara de luz UV dentro del reactor dando comienzo la reacción fotocatalítica. Previamente a este paso, unos 15-20 min antes, se encendía la lámpara en un lugar protegido para asegurar la estabilidad de la irradiación emitida por esta durante todo el tiempo de reacción.

Durante la fotorreacción se extrajeron periódicamente alícuotas de la disolución de arsénico a diferentes intervalos de tiempo que fueron variando en función de las condiciones de reacción empleadas en cada momento.

Todas estas alícuotas tomadas se filtraron empleando un filtro de Nylon con el fin de separar el catalizador de la muestra para evitar interferencias en el análisis y para impedir una posible continuidad de la reacción una vez extraída la muestra del medio de reacción. Cuando el

fotocatalizador empleado en la reacción fotocatalítica fue $TiO_2$ el tamaño de poro del filtro utilizado fue de 0,45 µm, mientras que para el resto de los catalizadores se emplearon filtros de 0,22 µm.

Una vez completada la etapa de irradiación, las alícuotas líquidas se analizaron para determinar la concentración de As(III) y As(V) en disolución mediante ICP-AES, un método colorimétrico basado en la formación del complejo arseniato-molibdato o espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de hidruros (estos dos últimos procedimientos se describen en el apartado 3.7)

Finalmente, al terminar la reacción, se recuperó mediante filtración a vacío el catalizador para su posterior caracterización.

### 3.5.2. SISTEMA DE REACCIÓN CON LEDS

La instalación experimental donde se llevaron a cabo las reacciones fotocatalíticas empleando como fuente de irradiación LEDs a diferentes longitudes de onda se muestra en la Figura 3-9.

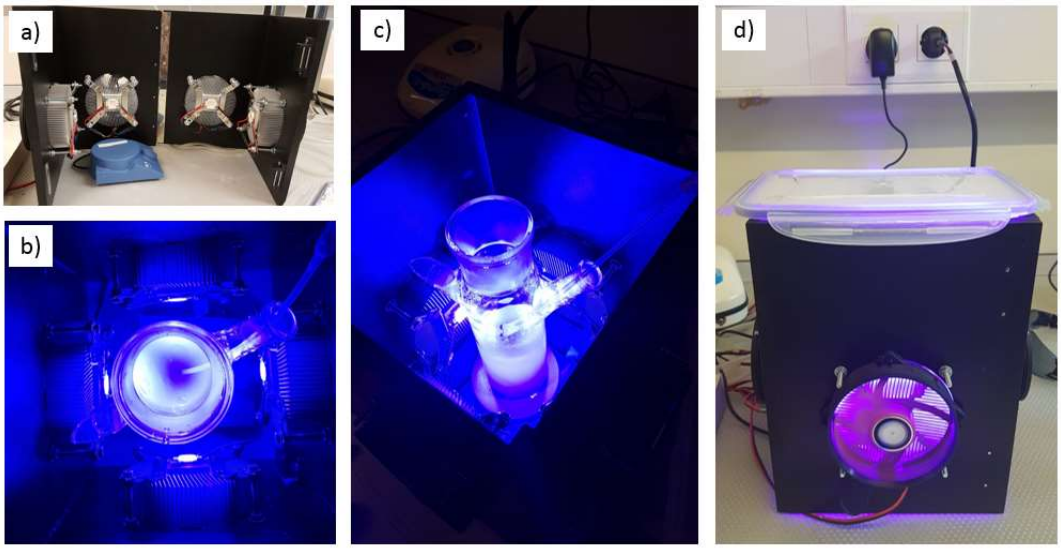


**Figura 3-9. Instalación fotocatalítica experimental empleada en las reacciones con el catalizador suspendido y LEDs como fuente de irradiación. a) Sistema de irradiación de 4 LEDs abierto, b y c) vista superior del reactor y sistema de irradiación, d) instalación experimental durante una reacción vista desde fuera.**

Se empleó un reactor de Pyrex de 200 mL de capacidad, provisto de 3 bocas, una más grande en el centro y otras dos más pequeñas en los laterales superiores. Por estas últimas se llevaba a cabo la extracción de la muestra y la introducción de un flujo de aire, generado con un compresor.

De igual forma que en el sistema de reacción descrito en el apartado anterior, la homogeneización de la disolución y la suspensión del catalizador se llevó a cabo mediante agitación magnética.

La irradiación se realizó a partir de 4 LEDs (con 9 puntos de irradiación dispuestos en una matriz de 3x3) con una intensidad de luz de 456 $W \cdot m^2$. Los LEDs se sitúan colocados en la parte exterior del reactor a 2 cm de distancia de este y centrados a una altura media. Para evitar el sobrecalentamiento de los LEDs, estos se colocaron sobre disipadores de calor de aletas acoplados a ventiladores. De esta forma se forzaba la entrada de aire aumentando así la disipación térmica, que también producía un aumento de la temperatura del medio de reacción.

Se emplearon dos sistemas de irradiación similares, con diferentes longitudes de onda. Uno con LEDs que emitían radiación ultravioleta con longitud de onda de 382 nm, y otro con emisión en la franja del violeta del espectro visible, con longitud de onda de 417 nm.

Para llevar a cabo estos experimentos fotocatalíticos, diariamente se preparó una disolución de 200 mL de 10 ppm de As(III) a partir de una disolución madre de 100 ppm obtenida a partir de la sal arsenito de sodio, esta última preparada semanalmente.

En cada reacción, antes de iniciar la irradiación se trasvasó la disolución al reactor provisto con el imán, se colocó sobre el agitador y se aireó durante 10 minutos empleando para ello una corriente de aire atmosférico. Transcurrido ese tiempo se tomó la primera muestra, correspondiente a la concentración inicial, y se adicionó el fotocatalizador en la cantidad deseada. En ese momento se encendieron los LEDs y se produjo la extracción de alícuotas a diferentes tiempos durante todo el periodo de irradiación.

Todas las alícuotas se filtraron con un filtro de Nylon de 0,22 μm para eliminar así el catalizador sólido. Finalmente, se determinó la concentración de As(III) y As(V) mediante colorimetría a través de la formación del complejo arsénico-molibdato (descrito en el apartado 3.7.1).

## 3.6. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

En el presente trabajo se han realizado dos tipos diferentes de ensayos de adsorción en discontinuo. En el primero de ellos, se evaluó la variación de la adsorción de As(III) y As(V) presente en la disolución acuosa de la disolución en función del tiempo de contacto con el adsorbente seleccionado. En el segundo, se llevó a cabo el estudio de los equilibrios de adsorción y capacidad máxima de adsorción de los catalizadores empleados mediante la obtención de las isotermas de

adsorción. A continuación, se detalla la instalación experimental y el procedimiento seguido para realizar los experimentos de adsorción.

### 3.6.1. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

La instalación experimental empleada para llevar a cabo los ensayos fue la misma que la empleada en los experimentos fotocatalíticos descrita en el apartado anterior (3.5.1.) pero en ausencia de fuente de irradiación. Los ensayos de adsorción se realizaron a valores de pH natural (9,2 y 8,1 para As(III) y As(V) respectivamente) y a pH 3 ajustando en este caso el pH de la disolución con HCl 1,5 M.

Para la realización los ensayos se preparó 1 L de disolución acuosa de As(III) o As(V) y se dispuso en el reactor de Pyrex. A continuación, se adicionó el catalizador considerando este como el tiempo cero del experimento.

Se tomaron alícuotas de 8 mL cada minuto durante los 10 primeros minutos tras dar comienzo la adsorción. En los 10 min siguientes las alícuotas se cogieron cada 2,5 min, los siguientes 10 min de experimento cada 5 min hasta llegar a la media hora. Tras esto y hasta llegar a la primera hora cada 15 min y cada 30 min hasta completar las 3 h que duraron estos experimentos.

Todas las alícuotas se filtraron inmediatamente después del momento en que se tomaron empleando un filtro de nylon, de 0,45 o 0,22 μm en función del catalizador con el fin de eliminar el sólido. A continuación, fueron analizadas mediante ICP-AES y mediante un método colorimétrico basado en la formación del complejo arsénico-molibdato.

En todos los experimentos de adsorción llevados a cabo para As(III) también se determinó la concentración de As(V) en el punto final de la reacción para descartar que desaparición de As(III) de la disolución fuese debido a una oxidación a As(V). Así mismo, cuando se realizaron los ensayos de adsorción de As(V) se cuantificó el As(III) en la alícuota final para descartar que la eliminación de arsénico de la disolución observada se debe a una adsorción de As(V) sobre el material empleado y no a una reducción a As(III).

### 3.6.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son la fuente de información más completa sobre el equilibrio de adsorción de As(III) y As(V) para los adsorbentes investigados a diferentes valores de pH de la disolución.

En estos ensayos de adsorción se emplearon concentraciones iniciales de As(III) y As(V) en el intervalo 1-250 ppm y se utilizó una cantidad de adsorbente de 1 $g \cdot L^{-1}$ que se mantuvo en suspensión mediante agitación magnética. Los experimentos se llevaron a cabo en botes ISO de 100 mL de capacidad, donde se introdujo 50 mL de la disolución de arsénico con la concentración deseada preparada a partir de una disolución madre de 250 ppm. Estos experimentos se realizaron al pH natural de las disoluciones de arsénico, en torno a 9,2 y 8,1 para la disolución de As(III) y As(V), respectivamente, y para valores de pH de 3, 5, 7, 12 que se ajustaron empleando $HNO_3$ de 1,5 y 3 M y NaOH 1,5 y 3,8 M. En primer lugar, se extrajo una alícuota de 5 mL correspondiente a la concentración inicial, se añadieron 45 mg del adsorbente y se dejó en agitación durante 20-24 h hasta alcanzar el equilibrio. En la Figura 3-10 puede observarse la instalación experimental donde se llevaron a cabo estos experimentos.

**Figura 3-10. Instalación experimental donde se llevaron a cabo los experimentos de equilibrio de adsorción.**

Todas las alícuotas obtenidas en los ensayos de adsorción fueron filtradas con un filtro de Nylon de 0,45 o 0,22 μm para eliminar el sólido y posteriormente fueron analizadas mediante ICP-AES y el método colorimétrico basado en la formación del complejo de arsénico-molibdato.

## 3.7. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA

La determinación de la concentración de arsénico disuelto se llevó a cabo preferentemente mediante colorimetría, utilizando un método basado en la formación del complejo de color azul arseniato-molibdato. Cuando se detectó mediante este método que la concentración de arsénico en disolución determinada por esta técnica era menor de 1 ppm, además, el análisis se llevó a cabo mediante espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de hidruros puesto que es la técnica más apropiada para la cuantificación de arsénico en concentraciones inferiores a 500 ppb.

A continuación, se describen ambas técnicas analíticas y el procedimiento necesario para llevar a cabo la cuantificación de la concentración de arsénico presente en la disolución.

### 3.7.1. MÉTODO COLORIMÉTRICO BASADO EN LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO ARSENIATO-MOLIBDATO

La espectroscopía se basa en el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Entre las diversas técnicas espectroscópicas, la espectroscopía de absorción se fundamenta en la atenuación de la potencia de un haz de radiación electromagnética al interaccionar con una sustancia. Cuando la longitud de onda de la radiación incidente se encuentra en la región del espectro electromagnético comprendida entre 190 y 900 nm se denomina específicamente espectroscopía de absorción ultravioleta-visible.

En el caso de líquidos, se hace incidir el haz de luz sobre la muestra, contenida en una cubeta transparente, y se mide la diferencia de intensidad de la radiación antes ($I_0$) y después (I) de atravesar el medio líquido. A partir de la relación entre ambas, es decir, la transmitancia (T) es posible calcular la absorbancia (A) de la muestra. Para cada longitud de onda de radiación existente se puede establecer una relación directa entre la absorbancia y la concentración de especies absorbentes en el medio, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer:

$$A = -\,Log_{10}\,T = Log\,\frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot C \qquad [3\text{-}9]$$

Donde b es el espesor del medio absorbente o camino óptico, la concentración del analito es C y a es la absortividad de la muestra [269].

Puesto que el As(III) y As(V) en disolución acuosa no presentan absorción en el espectro del ultravioleta-visible la determinación de la concentración de As(III) y As(V) en disoluciones acuosas

se llevó a cabo por colorimetría mediante la formación de un complejo azul de arseniato-molibdato que presenta un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 884 nm.

Para la formación del complejo de arseniato-molibdato se prepara una mezcla de reactivos compuesta por: molibdato de amonio 0,02 M (20% v/v), ácido sulfúrico 2,5 M (50% v/v), ácido ascórbico 0,3 M (20% v/v) y tartrato de amonio 0,002 M (10% v/v). Una vez añadidos los cuatro reactivos en el orden antes indicado se agita de forma vigorosa la mezcla obtenida. Es necesario preparar esta mezcla diariamente, puesto que pasadas 6 h comienza a virar su color, afectando a correcta la determinación de la concentración de arsénico.

El arseniato es el único estado de oxidación que es capaz de formar el complejo de color azul con el molibdato. Por lo tanto, la determinación de la concentración de As(V) se lleva a cabo directamente, sin embargo, la concentración de As(III) se obtiene de manera indirecta por diferencia entre la concentración total de arsénico y la concentración de As(V) en cada una de las muestras. Para llevar a cabo la determinación de la concentración del arsénico total disuelto en la alícuota primero fue necesario oxidar químicamente el arsénico contenido en esta a As(V) , para ello en este trabajo se empleó una disolución permanganato potásico $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Para determinar la concentración de As(V) presente en las muestras se toman 3 mL de cada una de las disoluciones que se quieren analizar y se llevan a un tubo Falcon. A continuación, se añaden 8 mL de mezcla de reactivos y 19 mL de agua Milli-Q a cada una de las alícuotas hasta obtener un volumen final de 30 mL. Una vez añadida la mezcla de reactivos es necesario esperar 90 min para completar la formación del complejo arseniato-molibdato antes del análisis de las muestras.

En la cuantificación del contenido en As(III) presente en las muestras es necesario adicionar 8 mL de la disolución de permanganato potásico a los 3 mL de la alícuota y esperar 45 min hasta completar la oxidación a As(V) (Figura 3-11 a)). Una vez transcurrido ese tiempo, se adicionan los 8 mL de mezcla de reactivos y 11 mL de agua Milli-Q alcanzando así los 30 mL de volumen final (Figura 3-11b) y se espera 90 min para asegurar la formación del complejo, al igual que para el As(V) (Figura 3-11 c) y d)).

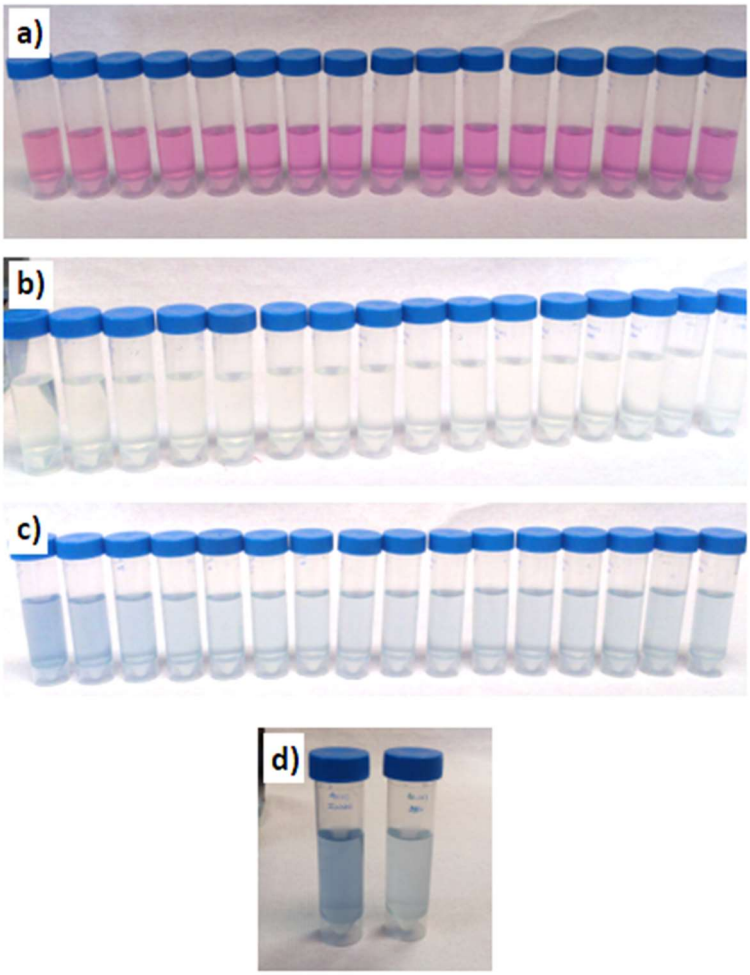


**Figura 3-11. Diferentes etapas del proceso de desarrollo del complejo arseniato-molibdato para la cuantificación de arsénico total en una reacción fotocatalítica llevada a cabo con 10 ppm de As(III) y 0,5 g/L $TiO_2$ P25. a) Alícuotas con permanganato potásico; b) inmediatamente después de adicionar la mezcla de reactivos; c) transcurridos 90 minutos de la adición de la mezcla de reactivos; d) diferencia de color entre la muestra inicial y la final tras 180 minutos de fotorreacción.**

Para la cuantificación de la concentración de arsénico se preparó una recta de calibrado con disoluciones estándar obtenidos a partir de una disolución patrón de 1000 ppm de As(III) siguiendo los pasos antes vistos para el desarrollo del color de las muestras. Los puntos de la recta de calibrado fueron: 0, 1, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 y 30 ppm en función del rango de concentraciones a determinar. En la Figura 3-12, se puede observar un ejemplo de la recta de calibrado que se obtiene para el calibrado de 0 a 30 ppm. Para garantizar los resultados obtenidos mediante esta técnica se lleva a cabo un calibrado nuevo cada 3 meses o cuando se detecta algún tipo de anomalía en los análisis.

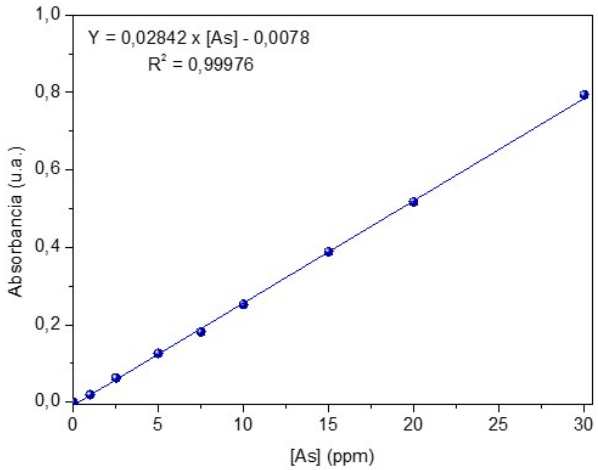


**Figura 3-12. Ejemplo de recta de calibrado del colorímetro para la determinación de la concentración de arsénico.**

Este método analítico permite la determinación de concentraciones de arsénico disuelto con una precisión de 0,5-0,3 ppm. Para la determinación de concentraciones de arsénico inferiores se empleó la técnica de espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de hidruros.

Para las medidas realizas en este trabajo se empleó un espectrofotómetro *Jasco* modelo V-360, que trabajaba en la región ultravioleta y visible, y un colorímetro *JENWAY* 7300, que únicamente empleaba la región del visible.

### 3.7.2. Espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HG-AFS) para la cuantificación de arsénico en disolución

La espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS) se basa en la emisión fluorescente por parte de moléculas o átomos al excitar sus electrones con radiación de una determinada longitud de onda característica de cada elemento [278,279]. Esta técnica es un método muy sensible y selectivo que se emplea para determinación de un amplio número de elementos, entre ellos el arsénico.

Para llevar a cabo la determinación de arsénico mediante esta técnica es necesario reducir una alícuota acidificada con una disolución de HCl con un agente reductor fuerte, como el borohidruro de sodio, con el objetivo de generar así el hidruro covalente gaseoso, que en el caso del arsénico es la arsina ($AsH_3$). Una corriente de argón arrastra el hidruro formado junto con el exceso de hidrógeno generado hacia una llama de difusión de hidrógeno donde los hidruros son atomizados, excitados y, posteriormente, cuantificados por el detector de fluorescencia atómica [278,280].

En la presente investigación se ha empleado un equipo de fluorescencia atómica Millenium *Excalibur* 10055 de la empresa *P.S. Analytical* (Figura 3-13).

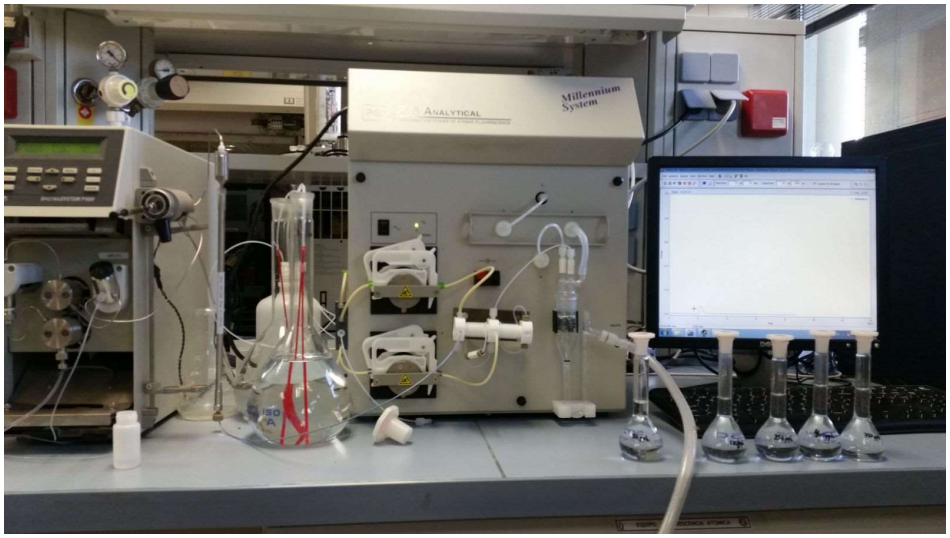


**Figura 3-13. Equipo de fluorescencia atómica con generación de hidruros Millenium Excalibur empleado para la determinación de arsénico en disolución y a la izquierda de la imagen el HPLC acoplado para la separación de las diferentes especies de arsénico presentes en la disolución.**

Las partes fundamentales de las que se compone el equipo empleado son: sistema de dos bombas peristálticas encargadas para introducir el blanco, el medio reductor y la alícuota en el equipo, una válvula de tres vías, separador gas/líquido, membrana higroscópica, atomizador, lámpara de cátodo hueco para la excitación de los átomos de arsénico y el sistema de detección por fluorescencia.

La Figura 3-14 representa un esquema del equipo de fluorescencia atómica con generación de hidruros empleado en la investigación.

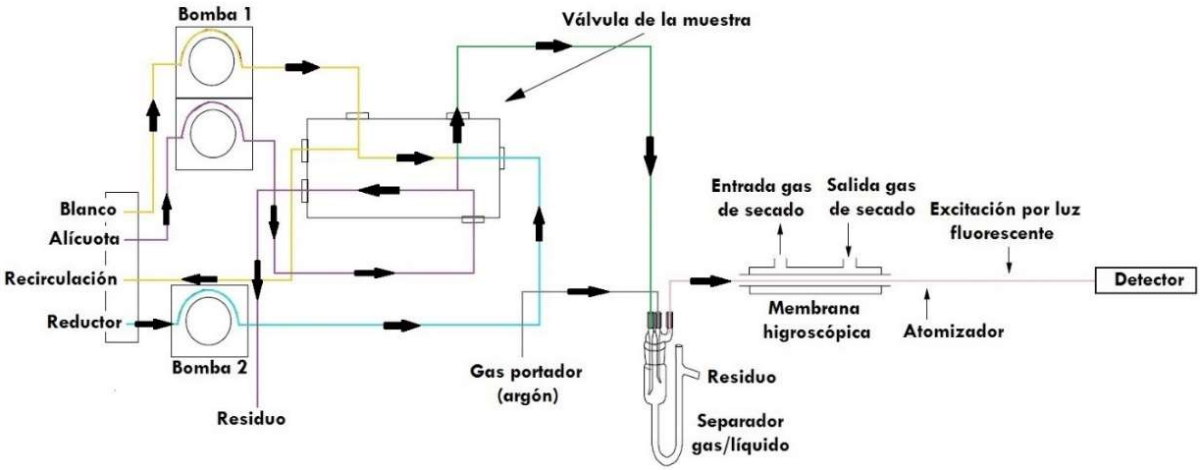


**Figura 3-14. Esquema del funcionamiento del equipo de fluorescencia atómica para la cuantificación de arsénico total (adaptado de [281]).**

La disolución del blanco está compuesta de ácido clorhídrico 30% (v/v) y un 2% (v/v) de una mezcla de yoduro potásico (50% m/v) y ácido ascórbico (10% m/v). La disolución del medio reductor es una mezcla de borohidruro de sodio 0,7% (m/v) e hidróxido de sodio 0,4% (m/v). En las alícuotas analizadas (50% v/v) es necesario adicionar un 30% (v/v) de la disolución de HCl, un 2% (v/v) de la mezcla de yoduro potásico (KI) y ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) y agua Milli-Q (18% v/v).

En el análisis, la alícuota y la disolución del blanco se introducen en el equipo con un caudal constante mediante la bomba peristáltica 1 mientras que el medio reductor lo hace por la bomba peristáltica 2. Durante los primeros 10-15 segundos del análisis, la válvula de la alícuota deja pasar la disolución de la alícuota con el arsénico y el blanco se recircula hasta el depósito de donde se extrae dicha disolución. Tras ese tiempo, se vuelve a introducir blanco y se deja de introducir la disolución de la alícuota en el equipo. El arsénico contenido en la alícuota reacciona con el medio reductor en el separador gas/líquido generando arsina. Esta es arrastrada mediante argón hacia una membrana higroscópica semipermeable para asegurar su desolvatación, con el fin de evitar condensación del vapor de agua en la chimenea donde se produce la llama de difusión de hidrógeno, provocando que esta se apague. Una vez que la arsina ha atravesado esta membrana es atomizada mediante una llama de difusión de hidrógeno, generada químicamente con el exceso de protones producidos en el separador gas/líquido. La nube de átomos de arsénico generada se excita mediante una lámpara de cátodo hueco que emite una señal en forma de radiación fluorescente que es recogida en el detector de espectrometría de fluorescencia atómica. La señal detectada es proporcional a la concentración de arsénico presente en la muestra analizada.

El equipo de fluorescencia atómica trabaja con diferentes intervalos de sensibilidad o ganancia. A medida que se aumenta la ganancia aumenta la sensibilidad del equipo y por tanto este es capaz de medir concentraciones más pequeñas. Para el análisis de la concentración de arsénico empleado en el presente trabajo se emplearon las ganancias 1 y 10, con las que se pudo detectar concentraciones máximas de 200 y 40 ppb, respectivamente. El límite de detección del equipo en las condiciones empleadas para la medición de la concentración de arsénico total fue de 0,66 y 0,01 ppb para ganancia 1 y 20 respectivamente.

Las curvas de calibrado se fueron adaptando según la configuración de trabajo empleada y el intervalo de concentración en el que se podía trabajar en cada momento, siendo necesario realizar un calibrado nuevo diariamente. Para llevarlo a cabo, se emplearon de 6 a 9 puntos de concentraciones conocidas empleando para ello un patrón de arsénico de 1000 ppm.

Al llevar a cabo el análisis de la concentración de arsénico mediante esta técnica tan sensible hubo que tener especial cuidado en la limpieza material empleado para evitar cualquier contaminación y que esta influyera en los resultados. Por ello, todo el material de vidrio empleado cuando se trabajó con esta técnica fue lavado con jabón y agua Milli-Q. Posteriormente estuvo un mínimo de 20 h en una disolución de ácido nítrico (50% v/v) y antes del uso del material se enjuagó tres veces con agua Milli-Q.

Todos los puntos del calibrado, así como todos los del análisis fueron medidos por duplicado de forma sistemática en todos los análisis.

### 3.7.3. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) ACOPLADA A ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS

Para la determinación de las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en las alícuotas mediante fluorescencia atómica con generación de hidruros fue necesario el uso de un equipo de cromatografía líquida de alta resolución donde llevar primero a cabo la separación de las diferentes especies de arsénico previamente a su análisis mediante HG-AFS.

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una técnica de separación de componentes presentes en una mezcla. En ella la muestra es arrastrada por una fase móvil a través de una columna cromatográfica que contiene una fase estacionaria. En función de la interacción entre los componentes de la mezcla y la fase estacionaria estos tardarán más o menos tiempo en recorrer la columna y llegar al detector; lo que permite su identificación. HPLC se diferencia de la cromatografía líquida en que se emplean columnas más estrechas, lo que hace necesario emplear elevadas presiones para forzar el paso de la fase móvil a través de estas [282].

En el presente trabajo, se ha empleado HPCL como técnica para la separación de las distintas especies de arsénico contenidas en los alícuotas de las reacciones fotocatalíticas. El equipo que se utilizó fue *SpectraSYSTEM* P1000 provisto con una columna de cromatografía de intercambio aniónico fuerte Hamilton PRP-X100. Como fase móvil se empleó un tampón fosfato a pH 6,5, preparado a partir de fosfato amónico monobásico y dibásico, con un caudal de 1,2 $mL \cdot min^{-1}$.

Una vez que las especies de arsénico son separadas en la columna cromatográfica su concentración es determinada mediante el equipo de fluorescencia atómica con generación de hidruros detallado en el apartado anterior (3.7.2). En la Figura 3-15 se muestra el esquema de trabajo del equipo de fluorescencia junto con el HPLC que se acopló a la entrada de la alícuota del equipo y la nueva configuración del equipo.

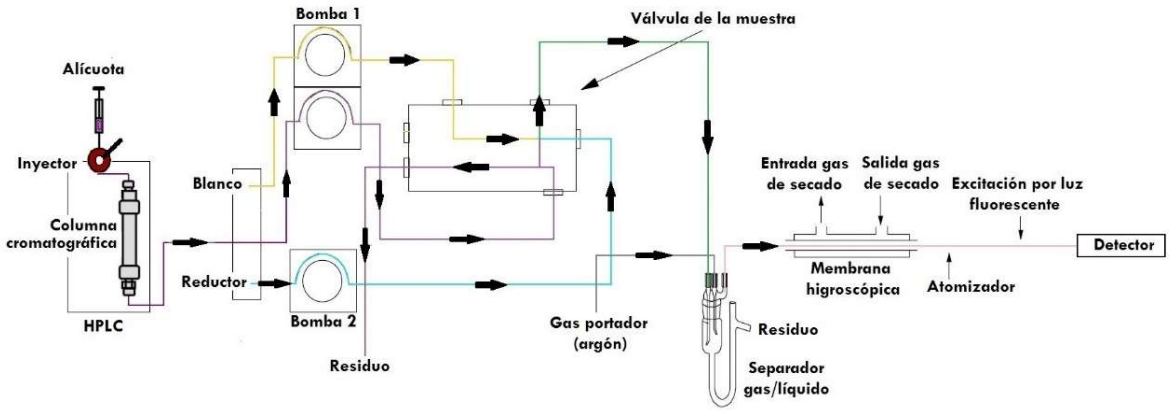


**Figura 3-15. Esquema del funcionamiento del equipo de fluorescencia atómica para la cuantificación de las diferentes especies de arsénico presentes en disolución acuosa separadas mediante HPLC (adaptado de [281]).**

En esta configuración de trabajo la disolución del blanco consistió en una disolución de ácido clorhídrico 12,5% (v/v). El medio reductor estuvo compuesto por una disolución de borohidruro de sodio al 0,8% (m/v) e hidróxido de sodio 0,4% (m/v). Como en el caso anterior, la alícuota no puede ser introducida directamente, sino que se diluyó previamente empleando fase móvil en proporción 1:1.

A través del inyector del HPLC se introducen 200 µL de la disolución donde está contenida la alícuota con el arsénico, y este, fue arrastrado por la fase móvil a través de la columna cromatográfica. La afinidad del As(V) por la fase estacionaria fue mayor que la del As(III), por lo que este último se detectó a los 5,5 min de dar comienzo el análisis mientras que para el As(V) es necesario esperar 11,2 min.

Una vez que el arsénico sale de la columna cromatográfica, la alícuota entra al equipo de espectroscopía de fluorescencia atómica y es analizada como se ha explicado anteriormente en la determinación de la concentración de arsénico total.

De nuevo, el equipo trabajó empleando ganancia 1 y 10 lo que permite cuantificar concentraciones máximas de 750 y 150 ppb, respectivamente. En esta ocasión, el límite de detección del equipo fue de 0,42 ppb de As(III) y As(V).

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El capítulo de resultados y discusión de la presente tesis doctoral se ha estructurado en los siguientes bloques:

**Bloque I.** Eliminación de arsénico de sistemas acuosos mediante procesos fotocatalíticos y de adsorción empelando de $TiO_2$ P25 y hierro metálico (ZVI y nZVI) suspendidos.

**Bloque II.** Eliminación de arsénico disuelto mediante procesos fotocatalíticos y de adsorción empleando catalizadores inmovilizados y con fáciles propiedades de recuperación.

**Bloque III.** Oxidación fotocatalítica de As(III) mediante catalizadores basados en carbono (g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500) e irradiados con un sistema LEDs a diferentes longitudes de onda.

En el primer bloque de la investigación, se realizó el estudio de las principales variables del proceso de oxidación fotocatalítica de As(III) en disoluciones acuosas y de adsorción de As(III) y As(V) en el sistema acuoso a diferentes valores de pH de la disolución. Para llevar a cabo estos experimentos se emplearon como fotocatalizadores: $TiO_2$ P25, ZVI, nZVI sintetizadas y materiales compuestos de $TiO_2$/nZVI con diferente proporción en peso de $TiO_2$:Fe.

En el segundo bloque, se llevó a cabo el estudio de la oxidación fotocatalítica de As(III) empleando $TiO_2$ inmovilizado. Además, se evaluó el efecto de la adición de ZVI y nZVI, materiales fácilmente recuperables del agua por sus propiedades magnéticas, al sistema con $TiO_2$ inmovilizado para la eliminación de arsénico del sistema acuoso a distintos valores de pH de la disolución.

El último bloque se centra en el estudio de la oxidación fotocatalítica de As(III) mediante g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 emplear un sistema de irradiación LEDs con emisión de luz centrada a 382 y 417 nm. Además, se lleva a cabo la determinación de la ruta fotocatalítica implicada en la oxidación de As(III) mediante g-$C_3N_4$ T500.

# BLOQUE I. ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y DE ADSORCIÓN EMPLEANDO $TiO_2$ P25 Y CATALIZADORES DE HIERRO EN SUSPENSIÓN.

En la introducción de este trabajo se ha mostrado la importancia del desarrollo de tecnologías alternativas y eficaces para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, y más concretamente mediante procesos fotocatalíticos con $TiO_2$ y de adsorción sobre hierro metálico. Así mismo, se ha puesto de manifiesto el interés en el empleo de materiales basados en $TiO_2$ y hierro metálico para llevar a cabo la eliminación completa de arsénico del sistema acuoso mediante un tratamiento combinado de fotocatálisis y adsorción.

En el presente bloque se presenta el estudio de la eliminación de arsénico del sistema acuoso mediante oxidación fotocatalítica y adsorción empleando para ello catalizadores en suspensión:

a) Comerciales:
   i) dióxido de titanio P25 ($TiO_2$).
   ii) hierro metálico de tamaño micrométrico (ZVI).
b) Sintetizados en nuestro laboratorio:
   i) nanopartículas de hierro metálico (nZVI).
   ii) materiales compuestos de dióxido de titano y nanopartículas de hierro metálico ($TiO_2$/nZVI).

## 4.1. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO P25

El dióxido de titanio P25 es sin lugar a duda el fotocatalizador más empleado debido a su elevada actividad fotocatalítica. En este apartado se evalúa su eficacia en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico mediante oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) y la adsorción de As(III) y As(V) presentes en el sistema acuoso.

En primer lugar, se llevó a cabo una caracterización del $TiO_2$ mediante difracción de rayos X, isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno y reflectancia difusa con el fin de conocer las

características de este material. Se realizaron experimentos de adsorción de arsénico sobre $TiO_2$ empleando diferentes condiciones (cantidad de arsénico en disolución, coexistencia de las especies As(III) y As(V) tanto para medio ácido como básico) con el fin de investigar el posible efecto que tiene la adsorción durante el proceso fotocatalítico. Además, se hizo un estudio de equilibrio de adsorción de As(III) y As(V) para 5 valores de pH diferentes comprendidos en el intervalo 3-12 ajustando los resultados experimentales a 3 modelos teóricos: Langmuir, Freundlich y Sips. Por último, se evaluó la influencia de la concentración inicial de arsénico, la cantidad de catalizador, así como el pH de la disolución en la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V).

### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

En la Figura 4-1, se muestra el difractograma resultante de Rayos X del $TiO_2$ P25.

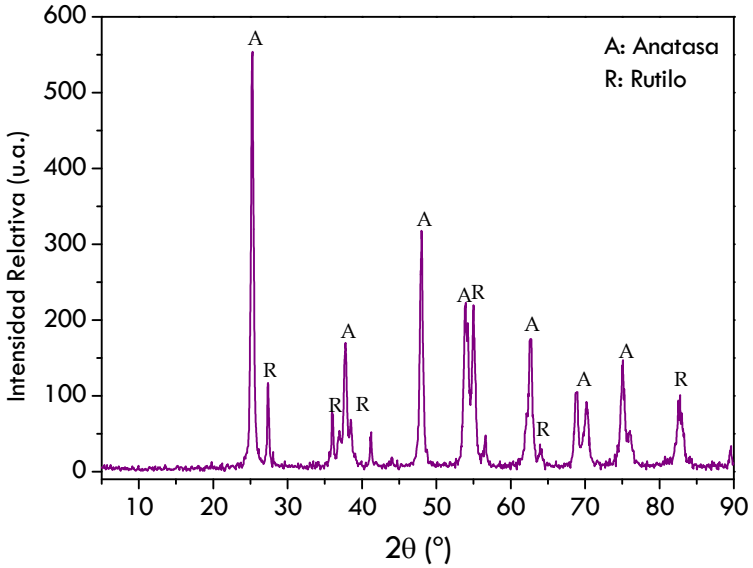


**Figura 4-1. Difractograma de dióxido de titanio P25**

Como puede observarse en el difractograma el dióxido de titanio P25 está constituido por una mezcla de las fases cristalinas anatasa (~80%; JCPDS, Nº 21-1272; difracción principal a 25,5º) y rutilo (~20%; JCPDS, Nº 21-1275, pico más intenso a 27,5º) en relación 4:1. El tamaño del cristal de la anatasa y rutilo, calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir de la anchura a mitad de altura de sus respectivas difracciones principales es 31,8 y 66,3 nm, respectivamente.

La isoterma obtenida de adsorción-desorción de $N_2$ a 77 K de $TiO_2$ se presenta en la Figura 4-2.

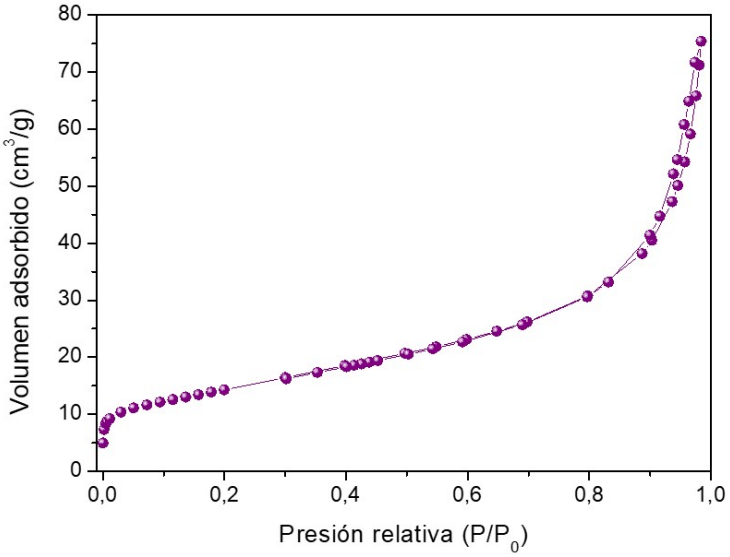


**Figura 4-2. Isoterma de adsorción-desorción de $N_2$ a 77 K del $TiO_2$ P25.**

La isoterma obtenida se ajusta a una isoterma tipo II según la clasificación de la IUPAC [273], lo que indica que el catalizador no es poroso. Las partículas de $TiO_2$ no poseen porosidad sino que es la agregación de esas partículas las que forman diversas estructuras y confieren al $TiO_2$ su porosidad interparticular [243,283].

La superficie de área BET del dióxido de titanio determinada mediante los experimentos de fisisorción de nitrógeno fue de 51,08 ± 0,12 $m^2 \cdot g^{-1}$.

En la Figura 4-3 se presenta el espectro de reflectancia difusa obtenido para $TiO_2$ P25 medido entre 200 y 800 nm.

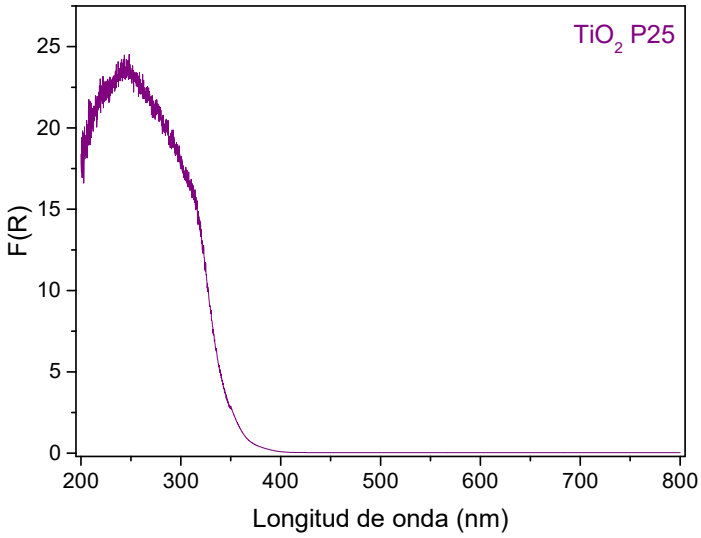


**Figura 4-3. Espectro de reflectancia difusa en UV-visible de $TiO_2$ P25.**

Como observa en la figura, el $TiO_2$ P25 absorbe radiación en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 350 nm, correspondiente a la parte ultravioleta del espectro electromagnético. La energía del *band gap* del $TiO_2$ estimada a partir de la extrapolación lineal de $[F(R)\cdot h\cdot \nu]^{1/2}$ frente a la energía de radiación expresada en eV tiene un valor de 3,6 eV, lo que corresponde a una longitud de onda de 344 nm. Este valor es ligeramente superior al valor 3,2 eV notificado por numerosos autores [53,87,284], pero muy similar al obtenido por Chiang y colaboradores con un valor de 3,45 eV [285] y cercano al de 3,44 eV mostrado por Cabera y colaboradores [286].

### 4.1.2. ADSORCIÓN DE ESPECIES ARSENICALES EN MEDIO ACUOSO SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO

Dada la importancia que tiene la adsorción de las especies contaminantes en el proceso fotocatalítico, se llevó a cabo previamente una evaluación de la capacidad de adsorción del catalizador $TiO_2$ P25 para las diversas especies de arsénico de interés en este trabajo. En la primera parte del estudio se analizó la evolución temporal de diversas disoluciones de As(III) y As(V) en contacto con el catalizador, en ausencia de iluminación, para valorar la influencia sobre el proceso de adsorción de tres factores: la concentración inicial de arsénico presente en la disolución, la cantidad inicial de catalizador y la competencia entre las especies de As(III) y As(V). En todos estos experimentos de adsorción se tuvo en cuenta el efecto debido al pH del sistema acuoso.

### 4.1.2.a) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE ARSÉNICO EN DISOLUCIÓN Y CANTIDAD DE ADSORBENTE

En primer lugar, se estudió la influencia de la concentración inicial de arsénico presente en la disolución en el proceso de adsorción. Para ello, se llevaron a cabo diferentes experimentos empleando 1 L de disolución con una concentración inicial de As(III) o As(V) de 30, 20 y 10 ppm y 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ P25 como adsorbente. Además, se evaluó el efecto del pH inicial de la disolución realizando estos ensayos en condiciones básicas (pH ≈ 9,2 para As(III) y pH ≈ 8,1 para As(V), que son los valores de pH natural de las disoluciones de estos solutos en agua pura) y ácidas (pH 3).

A continuación, se muestran los resultados para los ensayos de adsorción, tanto para As(III) (Figura 4-4a y b) como para As(V) (Figura 4-4c y d), realizados a pH básico (natural) y ácido. En las gráficas se representa la concentración relativa de arsénico en disolución frente al tiempo de contacto de la disolución con el adsorbente a lo largo de los ensayos.

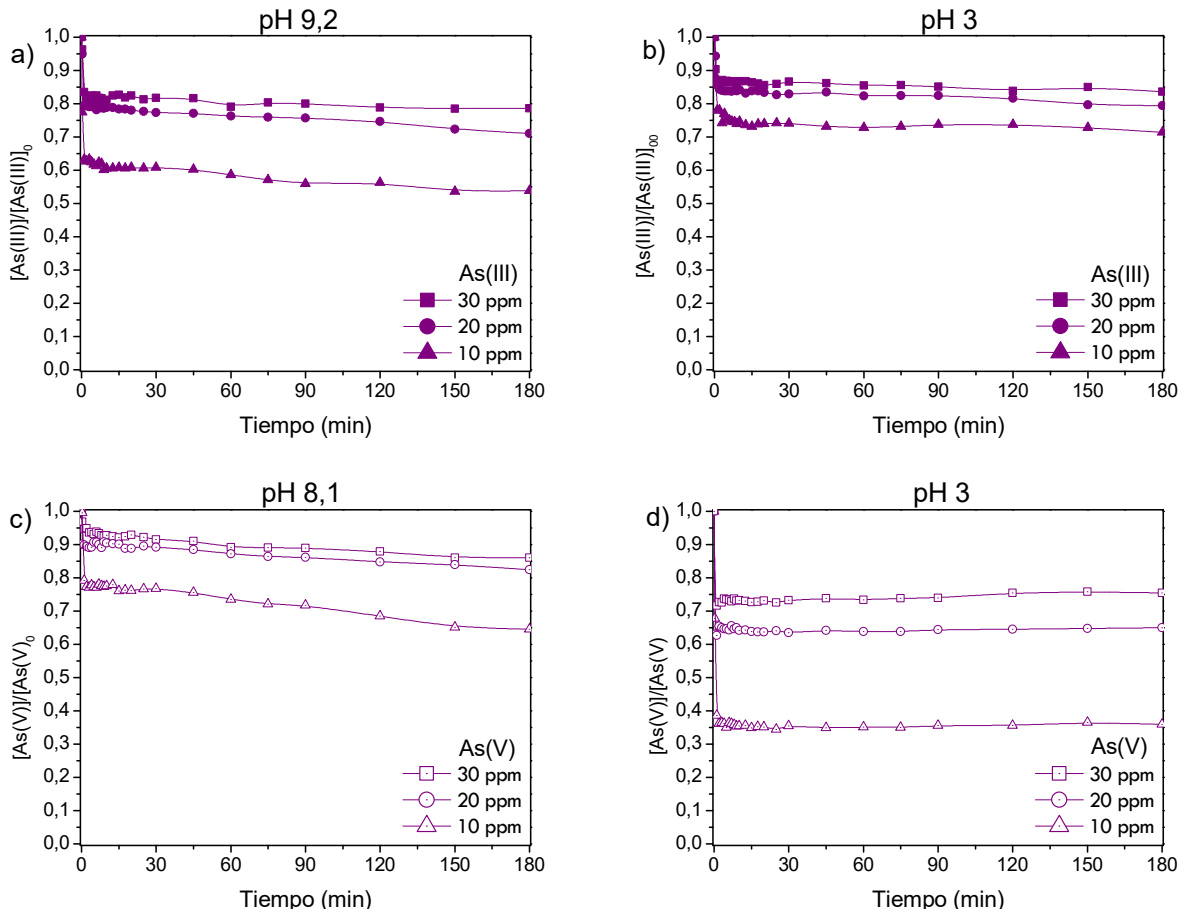


**Figura 4-4. Influencia de la concentración inicial de arsénico (10, 20 y 30 ppm) en la disolución en el proceso de adsorción sobre 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ para As(III) en medio a) básico y b) ácido y para As(V) en medio c) básico y d) ácido.**

La adsorción de As(III) y As(V) sobre el $TiO_2$ fue casi instantánea en la escala temporal empleada en este estudio, adsorbiendo del 95% del total de arsénico eliminado en el primer minuto en la mayoría de los experimentos. A partir de ese momento, se produce una deceleración de la velocidad de eliminación de arsénico de la disolución llegándose rápidamente al equilibrio de adsorción en la mayoría de los casos. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados experimentales descritos por otros autores en la bibliografía [154,242,287]. La cantidad de adsorbente utilizado no parece influir de forma apreciable sobre la cinética del proceso, que es muy rápida en todos los casos estudiados. Aunque hubiese sido deseable profundizar más en los parámetros cinéticos del proceso de adsorción no fue posible llevar a cabo ese estudio. La razón es que el método de determinación de la evolución temporal de la concentración basado en la extracción de alícuotas y posterior separación de las fases sólida y disolución no es lo suficientemente rápido teniendo en cuenta que casi todo el proceso de adsorción transcurre dentro del primer minuto de contacto.

Bang y colaboradores [287] observaron que para una concentración inicial de arsénico de 0,3 ppm y empleando 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ la mayor parte del arsénico es adsorbido en los primeros minutos, sin embargo, el equilibrio de adsorción se alcanzaba a los 60 y 240 min para As(III) y As(V), respectivamente, comportamiento, análogo al observado experimentalmente en el presente trabajo. Dutta y colaboradores [242], llevaron a cabo un estudio de adsorción de As(III) y As(V) sobre $TiO_2$ P25 y $TiO_2$ UV 100, material no poroso y con mesoporosidad respectivamente, y observaron que el equilibrio de adsorción se alcanzaba en la mitad de tiempo cuando se empleó $TiO_2$ P25 en comparación con el otro material. Esta diferencia puede deberse a la naturaleza no porosa de las partículas sólidas de $TiO_2$ P25 que determina que el proceso de adsorción se lleve a cabo por difusión intermolecular, lo que requiere un tiempo más reducido para llegar al equilibrio de adsorción en comparación con un material no poroso. En comparación con otros catalizadores que poseen porosidad interna la difusión interna tiene un papel importante el proceso de adsorción, por lo que se requiere más tiempo para alcanzar el equilibrio [242,243].

En la Tabla 4-1 se presentan los porcentajes de eliminación de arsénico del sistema acuoso tras 180 min de adsorción para concentraciones iniciales de 10, 20 y 30 ppm de concentración inicial de As(III) y As(V) en condiciones de pH natural y ácido.

**Tabla 4-1. Porcentaje y cantidad de As(III) y As(V) eliminado por adsorción sobre 1 g/L de $TiO_2$ P25 a pH natural y ácido para diferentes concentraciones iniciales de arsénico.**

| | | $C^0_{As(III)}$ = 30 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 20 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 10 ppm |
|---|---|---|---|---|
| **As(III)** | **pH 9,2** | 22%<br>6,6 ppm | 30%<br>6,1 ppm | 46%<br>4,6 ppm |
| | **pH 3** | 16%<br>4,8 ppm | 21%<br>4,2 ppm | 29%<br>2,9 ppm |
| **As(V)** | **pH 8,1** | 14%<br>4,2 ppm | 18%<br>3,6 ppm | 36%<br>3,6 ppm |
| | **pH 3** | 25%<br>7,5 ppm | 35%<br>7 ppm | 64 %<br>6,4 ppm |

Con respecto a la adsorción de As(III) se observa que es mayor cuando el valor de pH de la disolución es básico en comparación con los experimentos de adsorción análogos llevados a cabo en condiciones de pH ácidas. Sin embargo, la adsorción de As(V) presenta un comportamiento contrario, la adsorción se incrementa cuando el pH de trabajo es ácido con respecto a condiciones básicas.

En todos los experimentos se observa que en condiciones de pH básicas la adsorción de As(III) es superior a la que tiene lugar para As(V), comportamiento descrito también en otros estudios de adsorción de arsénico empleando $TiO_2$ como adsorbente [288,289]. Por el contrario, cuando el pH de trabajo es ácido la adsorción de As(V) está favorecida frente a la de As(III) [242,289,290]. En la mayoría de los casos, este comportamiento de adsorción de arsénico a diferentes valores de pH puede ser explicado en términos de interacción y repulsión electrostática entre las especies de As(III) y As(V) presentes en el sistema acuoso y la carga superficial que presenta el $TiO_2$ ($pH_{zpc}$ 6,8), ambos parámetros pH dependientes [242,288–290]. La influencia del pH en el proceso de adsorción de As(III) y As(V) sobre $TiO_2$ se presentará más detalladamente en el apartado 4.1.3 relativo a los experimentos de equilibrio de adsorción de arsénico.

Conforme disminuye la concentración inicial de As(III) y As(V), se incrementa el porcentaje de adsorción tanto en condiciones básicas como en ácidas. Sin embargo, la cantidad absoluta de arsénico que se adsorbe disminuye a medida que se reduce la concentración inicial empleada debido a que disminuye el gradiente de concentración y, por tanto, también lo hace la fuerza impulsora.

Resultados análogos a estos se obtienen cuando se modifica la cantidad de $TiO_2$ empleado en el proceso de adsorción. Se realizaron diferentes experimentos cinéticos de adsorción reduciendo la cantidad de catalizador de 1 a 0,25 $g \cdot L^{-1}$, con una concentración inicial de As(III) o As(V) de 10 ppm. De nuevo, se llevó a cabo la evaluación simultánea del efecto del pH en las mismas dos condiciones estudiadas en el apartado anterior: básico (natural) y ácido (pH 3). Los resultados obtenidos en estos ensayos se muestran en la Figura 4-5.

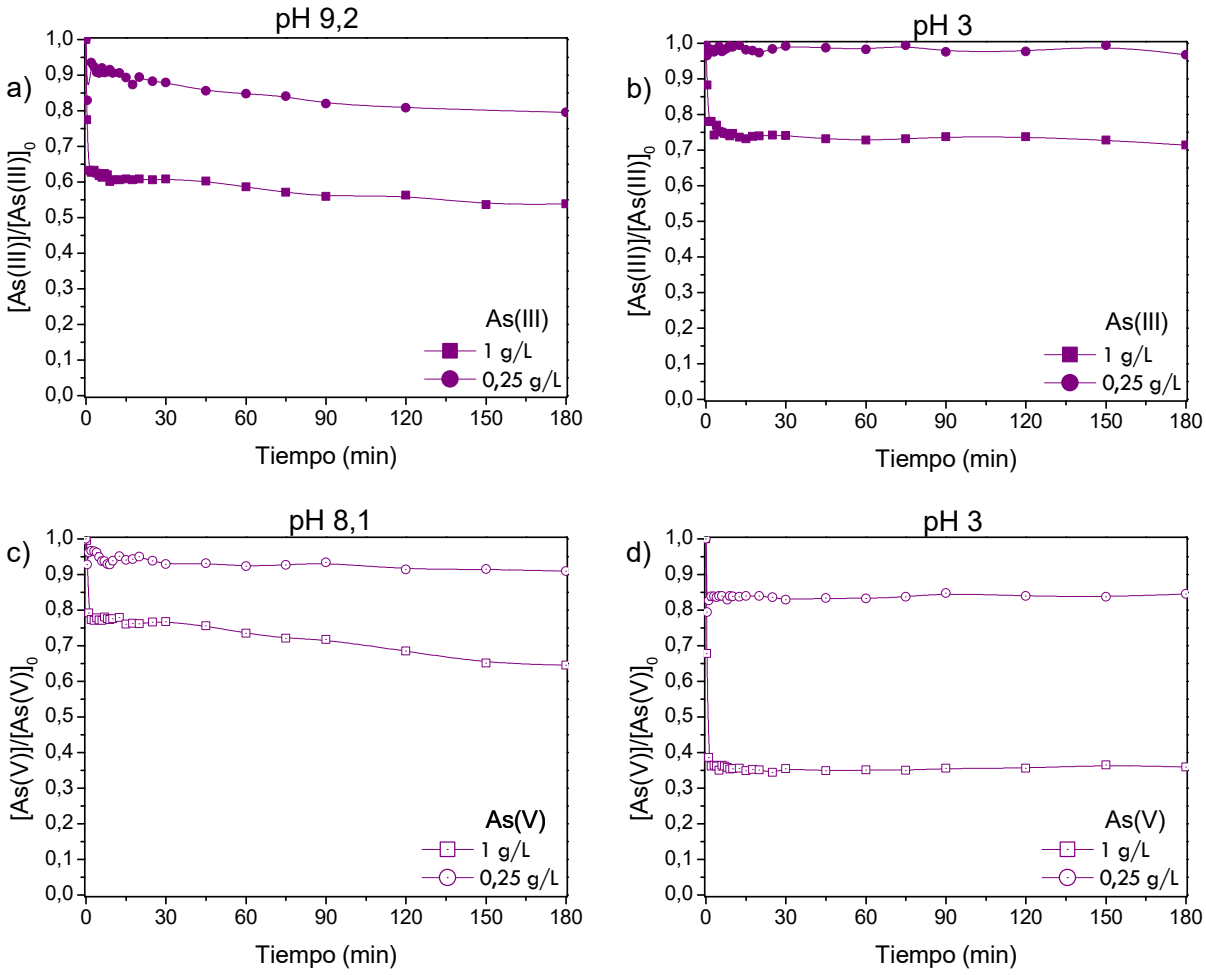


**Figura 4-5. Influencia de la cantidad inicial de $TiO_2$ como adsorbente en el proceso de adsorción de 10 ppm de As(III) en medio a) básico y b) ácido y As(V) en medio c) básico y d) ácido.**

Como ya se observó en los experimentos anteriores, el mayor porcentaje de arsénico eliminado del sistema acuoso se produce inmediatamente después de adicionar el adsorbente debido a que el proceso de adsorción de arsénico sobre el $TiO_2$ es muy rápido. En los experimentos llevados a cabo con As(V) se alcanza el equilibrio de adsorción en menos de 3 h, sin embargo, para alcanzar el equilibrio de adsorción de As(III) se requiere mayor tiempo en la mayoría de los experimentos.

En la Tabla 4-2 se presentan los porcentajes de eliminación de As(III) y As(V) alcanzados al final de estos experimentos de adsorción, tanto para condiciones de pH básicas como ácidas.

**Tabla 4-2. Porcentaje y cantidad de As(III) y As(V) eliminado por adsorción a pH natural y ácido empleando 1 y 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ P25. Concentración inicial de arsénico: 10 ppm.**

| | | $TiO_2$ = 1 g/L | $TiO_2$ = 0,25 g/L |
|---|---|---|---|
| **As(III)** | **pH 9,2** | 46%<br>4,6 ppm | 19%<br>1,9 ppm |
| | **pH 3** | 29%<br>2,9 ppm | 3%<br>0,3 ppm |
| **As(V)** | **pH 8,1** | 36%<br>3,6 ppm | 9%<br>0,9 ppm |
| | **pH 3** | 64%<br>6,4 ppm | 15%<br>1,5 ppm |

En todos los casos el empleo de una menor cantidad de adsorbente produce una disminución significativa del porcentaje de As(III) y As(V) adsorbido. Esto es debido a que el número de centros de adsorción disponibles disminuye al utilizar menor cantidad de catalizador y, por tanto, la concentración de arsénico remanente en la disolución al término de los ensayos de adsorción se mantiene notablemente más elevada [154,287,291].

La disminución de la cantidad de adsorbente empleado de 1 a 0,25 g·L$^{-1}$ produce un descenso de la cantidad de arsénico adsorbido de la disolución. Esta disminución presenta una relación directa para As(III), reduciéndose la cantidad adsorbida 4 veces, pero no para As(V), lo cual indica que posiblemente la adsorción presente un mecanismo diferente para cada una de estas especies.

### 4.1.2.b) Influencia de la coexistencia de As(III) y As(V) en disolución

Durante la oxidación fotocatalítica de As(III) las diferentes especies de As(III) y As(V) están presentes simultáneamente en la disolución. Por ello, también se analizó el efecto de la coexistencia de As(III) y As(V) en la adsorción de arsénico total del sistema acuoso sobre $TiO_2$. Estos ensayos se realizaron empleando una concentración inicial de 10 ppm tanto de As(III) como de As(V) para una carga de 1 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ P25 en condiciones básicas (pH 8,9) y ácidas (pH 3).

Los resultados de adsorción de As(III) y As(V) sobre $TiO_2$ realizados en medio básico (Figura 4-6.a) y ácido (Figura 4-6.b) se muestran a continuación, representando la concentración relativa de As(III) y As(V) con respecto a la concentración inicial de cada una de las especies frente al tiempo del ensayo.

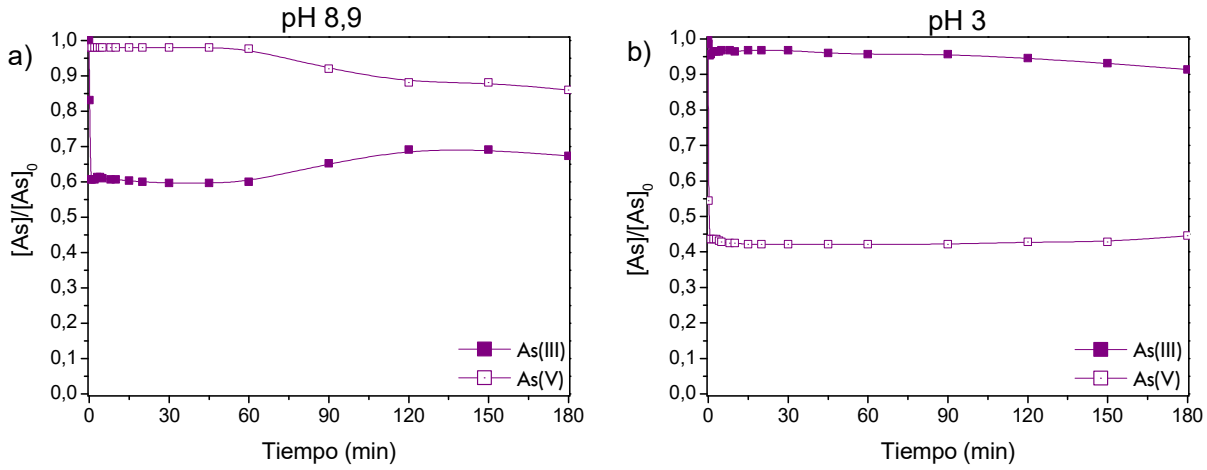


**Figura 4-6. Influencia de la coexistencia de 10 ppm As(III) y As(V) en disolución en el proceso de adsorción empleando 1 g·L⁻¹ de $TiO_2$ en condiciones a) naturales (básico, pH 8,9) y b) ácidas (pH 3).**

Los resultados experimentales mostrados en la Figura 4-4 son muy reveladores. Cuando la adsorción conjunta de As(III) y As(V) se llevó a cabo a pH básico, se produce la adsorción preferente de As(III), eliminándose de la disolución hasta el 40% de la cantidad inicial empleada durante los primeros 60 min. Este resultado es casi idéntico al encontrado cuando el As(III) estaba solo en el medio (Figura 4-5). En ese mismo periodo de tiempo, la eliminación de As(V) del medio acuoso no fue despreciable, ≈3%, valor que es claramente inferior al obtenido en ausencia de As(III) (≈7%). Por el contrario, para una mezcla equimolar de As(III) y As(V) en medio ácido, se produce la adsorción del 57% de la cantidad inicial de As(V) presente en la disolución, eliminación que ocurre en el momento en que el material entra en contacto con la disolución. La adsorción de As(III) es la correspondiente a aproximadamente el 5% de la cantidad inicial durante todo el ensayo. Estos resultados pueden ser explicados en términos de atracción y repulsión electrostática entre las especies de arsénico presentes en el medio y la carga del catalizador, ambas variables dependientes del pH, como se explica con mayor profundidad en el apartado 4.1.3.

Un efecto interesante de difícil explicación es el observado en el ensayo de adsorción realizado en condiciones de pH básicas pasados los primeros 60 min. A partir de ese momento, se produce un incremento progresivo de la adsorción de As(V) y, en proporción similar, una disminución de la cantidad de As(III) adsorbida del medio, manteniéndose constante (en torno al 22%) el porcentaje

de eliminación de arsénico total de la disolución. Este comportamiento podría ser debido a que durante el trascurso del ensayo se produce un descenso en el valor del pH del medio, como se ha visto que ocurría en otros experimentos, lo que afectaría al porcentaje de las diferentes especies de arsénico presentes en la disolución y a la carga superficial neta del catalizador, también afectada por el valor del pH de la disolución, y con ello a la interacción entre ambos y, por tanto, también al proceso de adsorción.

En la Tabla 4-3 se presentan los porcentajes de eliminación de As(III), As(V) y arsénico total (As(III)+As(V)) obtenidos en los experimentos de adsorción llevados a cabo a pH natural y ácido al término de los ensayos de adsorción con 10 ppm de As(III) y 10 ppm de As(V) en la disolución.

**Tabla 4-3. Porcentaje y cantidad neta de arsénico adsorbido sobre 1 g/L de $TiO_2$ P25 para una concentración inicial de 10 ppm de As(III) y 10 ppm de As(V) en condiciones de pH natural y ácido tras 3 h de adsorción.**

| | pH 8,9 | pH 3 |
|---|---|---|
| **As(III)** | 32%<br>3,2 ppm | 8%<br>0,8 ppm |
| **As(V)** | 12%<br>1,2 ppm | 59%<br>5,9 ppm |
| **As(III) + As(V)** | 22%<br>4,4 ppm | 34%<br>6,7 ppm |

En cuanto a la cantidad total de arsénico eliminada del medio acuoso por adsorción al final de los ensayos (Tabla 4-3) el resultado es claramente inferior al obtenido como suma de la adsorción de cada una de las especies por separado (Tabla 4-1), tanto en medio básico como ácido. Esta diferencia puede ser debida a que se produce la adsorción tanto de As(III) como As(V) y, por tanto, disminuye el número de centros activos para llevar a cabo la adsorción de cada especie en comparación con los experimentos realizados por separado para As(III) y As(V). Para condiciones de pH básico, la eliminación de arsénico total es del 22% cuando As(III) y As(V) estuvieron presentes en la disolución, lo que corresponde a una eliminación del 32% de la concentración inicial de As(III) y para As(V) del 12%. En medio ácido, la eliminación de arsénico total de la disolución al término del experimento de adsorción fue del 32%. Este valor es el resultado de la adsorción de un 8% de la concentración inicial de As(III) y 59% de la de As(V).

### 4.1.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO

Tras analizar la influencia de diversos factores del proceso de adsorción de las especies acuosas de arsénico sobre $TiO_2$ se procedió a investigar en detalle el equilibrio de adsorción tanto de As(III) como de As(V).

Para ello se llevaron a cabo múltiples ensayos encaminados a la determinación de las correspondientes isotermas de adsorción a 25 °C. Para asegurar el equilibrio, el contacto entre el material $TiO_2$ P25 y las disoluciones con arsénico se prolongó durante 24 h. Los ensayos se llevaron a cabo a diferentes valores iniciales de pH: 3, 5, 7, 8,1 o 9,2 y 12. La carga de catalizador empleada fue de 1 $g \cdot L^{-1}$, siendo el volumen de disolución 45 mL en todos los casos. La concentración inicial de arsénico se varió dentro de un amplio intervalo, desde 1 a 250 ppm, con el fin de hacer las isotermas lo suficientemente extensas como para abordar su posterior interpretación.

Los resultados experimentales de equilibrio de adsorción obtenidos a cada pH se analizaron mediante la comparación con las previsiones de tres modelos conocidos: las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips. Se buscó determinar tanto la capacidad máxima de adsorción del $TiO_2$ como la afinidad hacia las especies arsenicales cuando este catalizador actúa como adsorbente.

#### 4.1.3.a) ADSORCIÓN DE AS(III) SOBRE $TiO_2$

Las isotermas de experimentales de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$ a temperatura ambiente se muestran en la Figura 4-7 para los siguientes valores de pH: 3, 5, 7, 9,2 (el natural para una disolución acuosa de arsenito) y 12. En ellas se representa la cantidad de arsénico sobre el adsorbente en relación a la masa de este ($q_e$, en $mg \cdot g^{-1}$) frente a la concentración de arsénico remanente en la disolución una vez alcanzado el equilibrio ($C_e$, en $mg \cdot L^{-1}$). Los puntos corresponden con los valores experimentales y las líneas continuas representan los ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

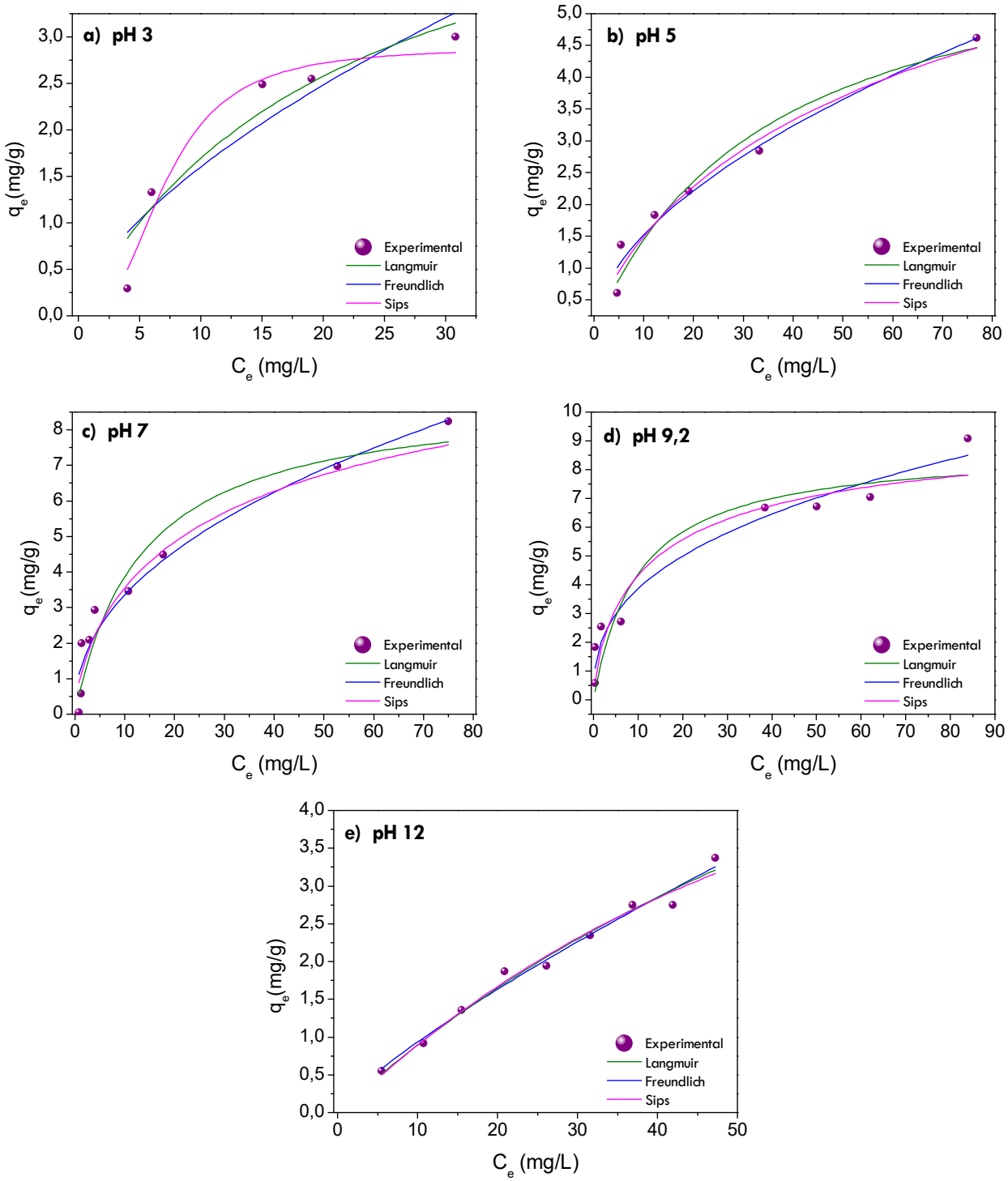


**Figura 4-7. Isotermas experimentales de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$ a temperatura ambiente y diferentes valores de pH, junto con los mejores ajustes que proporcionan los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.**

Las isotermas obtenidas se pueden describir de forma general como isotermas L1 y L2 según la clasificación de Giles [193] y de tipo II según la descripción de la IUPAC [273]. En general, se

observa que el valor de la pendiente de las isotermas es elevado para bajas concentraciones de arsénico inicial y disminuye progresivamente al aumentar la concentración. No obstante, para ninguno de los valores de pH se llega a observar la zona de meseta o saturación.

A partir de los valores experimentales se determinaron los mejores parámetros de ajuste a los tres modelos analizados: Langmuir, Freundlich y Sips. Los valores de dichos parámetros se resumen en la Tabla 4-4 junto con el coeficiente de regresión ($R^2$). Para el modelo de Langmuir, $Q_0$ es la máxima capacidad de adsorción de Langmuir, es decir, el adsorbato necesario para completar una monocapa, y b la constante de Langmuir relacionada con la afinidad adsorbente-adsorbato. Para el modelo de Freundlich, $K_f$ es la capacidad de adsorción y 1/n es un parámetro relacionado con la heterogeneidad del sistema y con la energía de adsorción. Finalmente, para el modelo de Sips todos estos parámetros mantienen su significado.

**Tabla 4-4. Parámetros de ajuste proporcionados por los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, junto con los coeficientes de regresión, para las isotermas de adsorción experimentales de As(III) sobre $TiO_2$.**

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Sips | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **pH** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **$R^2$** | **$K_f$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** |
| **3** | 5,4 | 0,05 | 0,91 | 0,37 | 0,63 | 0,87 | 2,9 | 0,01 | 2,69 | 0,97 |
| **5** | 6,5 | 0,03 | 0,96 | 0,43 | 0,55 | 0,97 | 9,5 | 0,03 | 0,77 | 0,97 |
| **7** | 9,0 | 0,08 | 0,94 | 1,2 | 0,45 | 0,96 | 12,5 | 0,08 | 0,67 | 0,96 |
| **9,2** | 8,6 | 0,10 | 0,90 | 1,6 | 0,37 | 0,97 | 11,5 | 0,14 | 0,63 | 0,94 |
| **12** | 10,5 | 0,01 | 0,98 | 0,15 | 0,80 | 0,98 | 7,7 | 0,01 | 1,08 | 0,98 |

Según estos datos, en todos los casos el modelo teórico que mejor reproduce los valores experimentales de adsorción es el de Sips, en el que el valor de $R^2$ es el más cercano a la unidad, siempre superior o igual a 0,94. Esto indica que la adsorción de As(III) sobre $TiO_2$ P25 se produce principalmente en forma de una monocapa superficial con un cierto grado de heterogeneidad. Las isotermas de la Figura 4-7 en las que se observa el mejor ajuste de sus datos experimentales al modelo teórico de Sips son las que se llevaron a cabo a valores de pH 5 y 12.

La afinidad o intensidad de la interacción entre el adsorbato y adsorbente, representada por el parámetro b, presenta su valor mínimo (0,01 $L \cdot mg^{-1}$) a los valores extremos de pH evaluados, 3

y 12. A partir de 3, el valor de b se incrementa progresivamente hasta alcanzar su máximo a pH 9,2 (0,14 $L \cdot mg^{-1}$).

La capacidad máxima de adsorción ($Q_0$) de As(III) sobre $TiO_2$ determinada a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de Sips se alcanza cuando el valor de pH de la disolución es 7 con un valor de 12,5 $mg \cdot g^{-1}$. Conforme el pH de la disolución se aleja de dicho valor, tanto a valores mayores como menores, la capacidad de adsorción de $TiO_2$ disminuye, siendo más acusado este descenso cuando la disolución se acidifica (capacidad de adsorción de 2,9 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 3). A medida que se incrementa el valor de pH de la disolución la capacidad máxima de adsorción también se reduce, aunque en menor medida que al acidificar, siendo la capacidad de adsorción de 7,7 $mg \cdot g^{-1}$ cuando el valor de pH de la disolución es 12.

Con el fin de evaluar en mayor detalle el efecto del pH de trabajo, en la Figura 4-8a) se presentan todas las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente y su ajuste al modelo teórico de Sips. En la Figura 4-8b) se comparan los valores experimentales de la capacidad máxima de adsorción de As(III) obtenidos con los calculados según el modelo de adsorción de Sips para los diferentes valores de pH estudiados.

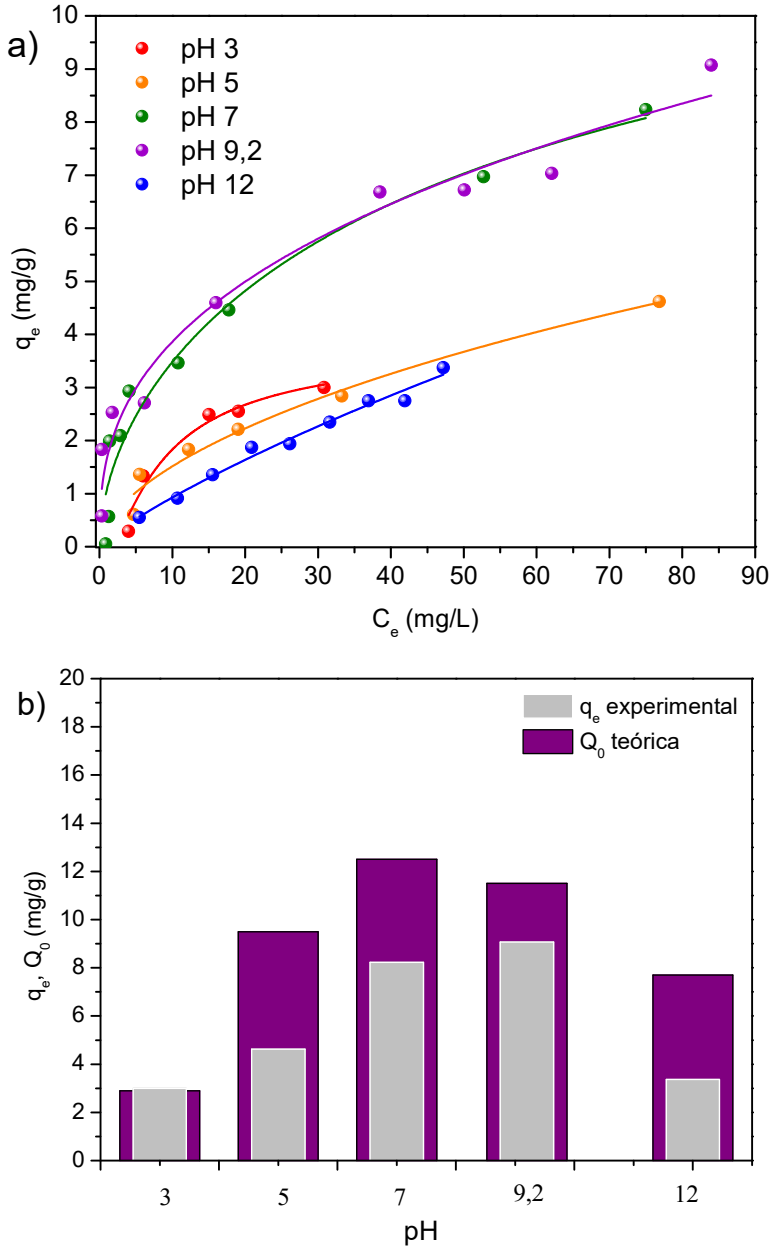


**Figura 4-8. a) Isotermas experimentales de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$ en función del pH y ajuste al modelo teórico de Sips y b) cantidades máximas de adsorción obtenidas experimentalmente y capacidades máximas de adsorción teóricas según el modelo de Sips para As(III) sobre $TiO_2$ a diferentes valores de pH.**

Los valores de capacidad máxima de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$ (Figura 4-8b) presentan la misma tendencia antes descrita previamente para las isotermas de adsorción. Los menores valores de capacidad de adsorción se obtienen a valores de pH ácido, incrementándose a medida que asciende el pH hasta que se alcanza un valor máximo a pH 7 para los datos experimentales ajustados al modelo teórico de Sips, y a pH 9,2 según los resultados experimentales. Al incrementar

el valor del pH de la disolución por encima de estos valores la capacidad máxima de adsorción vuelve a disminuir.

Como puede observarse en la Figura 4-8b los valores de capacidad máxima de adsorción calculados con el modelo teórico de Sips son mayores que los obtenidos experimentalmente para la mayoría de los valores de pH estudiados. Esto puede ser debido a que en los ensayos de adsorción no se obtuvieron suficientes datos en la zona de la meseta de la isoterma y, por tanto, el modelo teórico predice que la cantidad de adsorbato continuará creciendo hasta alcanzar esa zona estacionaria. No obstante, cuando los experimentos se realizaron a pH 3, donde el valor de capacidad de adsorción es menor, los valores teóricos y experimentales son similares, puesto que en este caso sí se había alcanzado la meseta de la isoterma.

Aunque el ajuste de los datos al modelo de Sips predice que la máxima capacidad de adsorción tiene lugar a pH 7 (12,5 $mg \cdot g^{-1}$) los resultados experimentales obtenidos muestran que tiene lugar a pH 9,2 (9,5 $mg \cdot g^{-1}$). Sin embargo, las diferencias entre los valores de capacidad máxima de adsorción, tanto teóricas como experimentales, no son realmente significativas.

En la Tabla 4-5 se presenta a modo de resumen las capacidades máximas de As(III) sobre $TiO_2$ obtenidas por otros autores y en el presente trabajo, las características de los adsorbentes empleados y las condiciones experimentales empleadas para su obtención.

**Tabla 4-5. Tabla resumen de la capacidad máxima de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$ y características del adsorbente.**

| $TiO_2$ | Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) | $pH_{PZC}$ | [As(III)] (ppm) | pH | Cantidad de adsorbente ($g \cdot L^{-1}$) | Capacidad máxima de adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Referencia bibliográfica |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $TiO_2$ P25 | 55 | 6,9 | -- | 9 | -- | 3,9 (Langmuir) | Dutta y colaboradores [242] |
| $TiO_2$ Hombikat UV100 | 334 | 6,2 | -- | 9 | -- | 43,1 (Langmuir) | |
| $TiO_2$ nanocristalino sintetizado | 330 | 5,8 | -- | 7 | 1 | 75 (Langmuir) | Pena y colaboradores [233] |
| $TiO_2$ granular comercial | 250 | 5,8 | 0,4-80 | 7 | 1 | 32,4 (Langmuir) | Bang y colaboradores [271] |
| $TiO_2$ comercial (GPR) | -- | -- | 0-90 | 7,6 | 1 | 20,2 (Langmuir) | Nabi y colaboradores [274] |
| Pure $TiO_2$ sintetizado | -- | -- | 0-90 | 7,6 | 1 | 20,2 (Langmuir) | |
| $TiO_2$ comercial (Hydroglobe Inc.) | 98 | 4,8 | 0,2-50 | 7 | 0,2 | 38,4 (Langmuir) | Jegadeesan y colaboradores [276] |
| $TiO_2$ amorfo sintetizado | 409 | 4,5 | 0,2-50 | 7 | 0,2 | 66,8 (Langmuir) | |
| Nanotubos de titanio sintetizados | 312 | 4,8 | 0,1-200 | 7 | 1 | 59,5 (Langmuir) | Niu y colaboradores [277] |
| **$TiO_2$ P25** | **51** | **6,8** | **0-150** | **7** | **1** | **12,5 (Sips)** | **Presente trabajo** |

--: Dato no indicado en el estudio.

Analizadas en conjunto, tanto la capacidad máxima de adsorción como la afinidad entre $TiO_2$ P25 y As(III) es reducida. Incluso en el caso más favorable (pH 7), la capacidad máxima obtenida con el ajuste de los datos experimentales al modelo de Sips en este trabajo (12,5 $mg \cdot g^{-1}$) es moderada e inferior a la publicada en la mayoría de los trabajos que estudian la adsorción de

As(III) con $TiO_2$, salvo en el caso del estudio de Dutta y colaboradores [242]. Esto puede ser debido a que los adsorbentes empleados en el resto de los trabajos poseían una mayor área superficial debido a su menor tamaño de partícula, lo cual hace que el número de centros activos de adsorción sea mayor y, por tanto, su capacidad de adsorción de arsénico sea también más elevada. En resumen, la afinidad y la capacidad de adsorción para disoluciones de As(III) del $TiO_2$ P25 comercial empleado en esta investigación no son notables.

Al igual que ocurría en los experimentos previos de cinética de adsorción, el pH de la disolución tiene una gran influencia en el proceso de adsorción y, por tanto, en la capacidad de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$. Este efecto es atribuible tanto a la modificación química y electrostática que el pH produce en la superficie del $TiO_2$ como a la especiación en disolución acuosa del arsenito en diferentes aniones o moléculas neutras. Con el fin de evaluar mejor este efecto, en la Figura 4-9 se presentan las diferentes especies de As(III) presentes en disolución según el valor del pH.

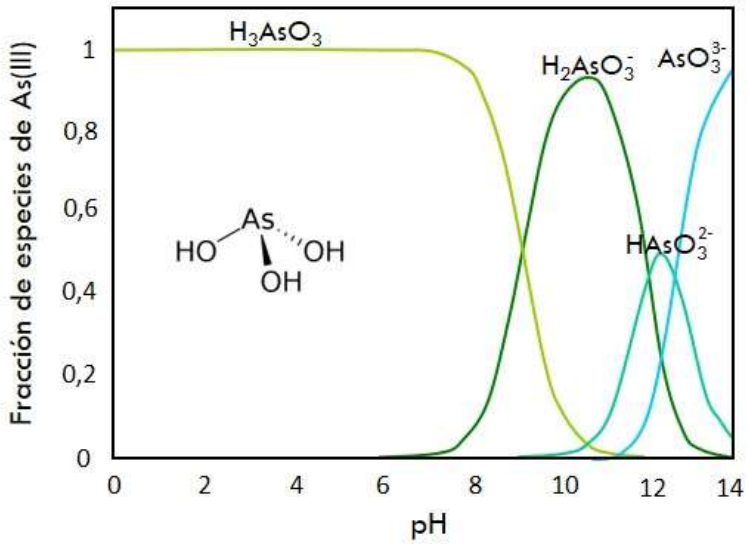


**Figura 4-9. Diagrama de especiación de As(III) en disolución acuosa con respecto al pH (adaptado de [3]).**

A valores de pH menores que 9 el As(III) se encuentra en disolución en forma de ácido arsenioso neutro, $H_3AsO_3$, por lo que las fuerzas puramente electrostáticas de atracción y repulsión no juegan un papel fundamental en la adsorción. Cuando el valor de pH de la disolución se acerca a pH 7, la superficie del $TiO_2$ está muy cercana a su punto isoeléctrico (pH 6,8) lo que corresponde a una carga superficial nula [292], por lo que para estas condiciones las interacciones electrostáticas tampoco desempeñan un papel importante en la capacidad de adsorción de As(III). A medida que la disolución se acidifica, la capacidad de adsorción de As(III) sobre el $TiO_2$ disminuye posiblemente debido a la desactivación por protonación de los grupos presentes en la superficie del catalizador

que deberían enlazarse o complejarse con el arsenito. Del mismo modo, a valores de pH superiores a 9,2, las interacciones electrostáticas repulsivas entre los aniones del arsenito ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y $AsO_3^{3-}$) y la superficie del sólido cargada negativamente disminuyen la capacidad de adsorción de As(III) sobre el $TiO_2$, tal y como se ha observado experimentalmente para un valor de pH de la disolución de 12. Sin embargo, Dutta y colaboradores [242] indicaron que en medio alcalino, a valores de pH superiores a 9, puede producirse la liberación de un protón del $H_3AsO_3$ el cual puede eliminar un ion hidróxido de la capa de coordinación superficial del $TiO_2$ creando nuevos centros de adsorción con carga positiva donde pudieran ser adsorbidos los aniones de As(III), lo que aumenta la capacidad de adsorción de As(III) en condiciones alcalinas a valores superiores a los que cabría esperar. A partiendo de esta suposición, se propuso la formación de complejos superficiales que pueden variar con el pH, como ya se había observado que ocurría en la adsorción de arsénico sobre óxidos de hierro. Estudios posteriores han descrito que el complejo que se forma entre As(III) y la superficie de $TiO_2$ es binuclear bidentado de esfera interna [165,243,288,293,294], es decir, es un complejo en el que el ligando adsorbido se coordina directamente con dos Ti estructurales de la superficie del $TiO_2$. En la Figura 4-10 se presenta el esquema de la complejación entre As(III) y $TiO_2$.

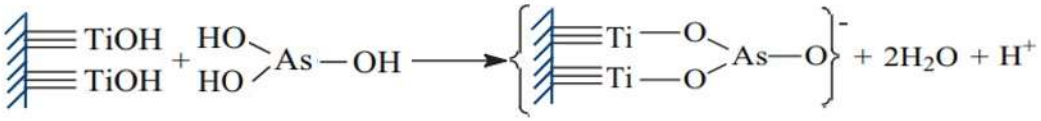


**Figura 4-10. Esquema del complejo binuclear bidentado formado entre As(III) y la superficie de $TiO_2$** [165].

La presencia de estos complejos negativos en la superficie de $TiO_2$ sería la responsable de la disminución del valor del punto isoeléctrico observada por diversos autores en los adsorbentes durante los experimentos de adsorción [293,295].

### 4.1.3.b) ADSORCIÓN DE AS(V) SOBRE $TiO_2$

Las isotermas experimentales de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ a temperatura ambiente se presentan en la Figura 4-11 para los siguientes valores de pH: 3, 5, 7, 8,1 (el natural para una disolución acuosa de arseniato) y 12. Los puntos indican de nuevo los valores experimentales y las líneas continuas representan los mejores ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. Con la experiencia previa de las isotermas de adsorción para As(III), se extendió más el intervalo estudiado de concentración tratando de alcanzar la meseta o zona de saturación. Sin embargo, en general, dicha meseta no se observa.

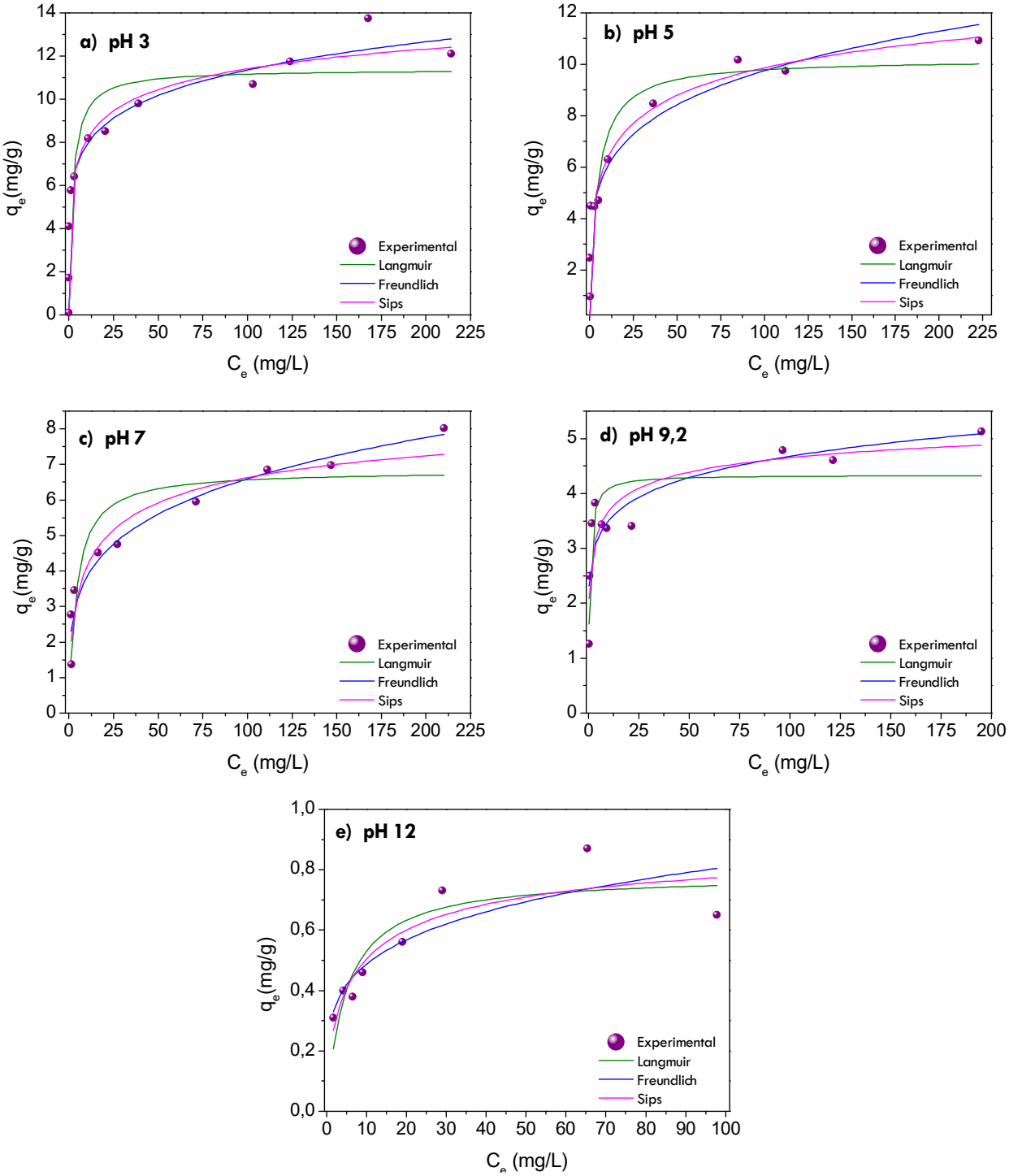


**Figura 4-11. Isotermas experimentales de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ a temperatura ambiente y diferentes valores de pH, junto con los mejores ajustes que proporcionan los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.**

Como puede observarse en la Figura 4-11, las isotermas obtenidas pueden ser clasificadas como L2 según la clasificación de Giles [193] y de tipo II según la descripción de la IUPAC [273]. El

comportamiento general de las isotermas es que a baja concentración de arsénico disuelto la adsorción es alta, lo que se refleja en una mayor pendiente, pero a medida que se incrementa la concentración de As(V) esa pendiente se reduce. Merece la pena destacar que, aunque se extendió el intervalo de concentración de As(V) hasta 250 $mg \cdot L^{-1}$, la zona de meseta de las isotermas no se llega a alcanzar claramente en ningún caso, aunque parece intuirse para pH 8,1.

A partir de los datos experimentales se buscaron los mejores valores para los parámetros de ajuste correspondientes a los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips. Dichos parámetros se resumen en la Tabla 4-6.

**Tabla 4-6. Parámetros de ajuste proporcionados por los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, junto con los coeficientes de regresión, para las isotermas de adsorción experimentales de As(V) sobre $TiO_2$.**

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Sips | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **pH** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **$R^2$** | **$K_f$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** |
| **3** | 11,4 | 0,49 | 0,81 | 5,5 | 0,16 | 0,88 | 18,5 | 0,39 | 0,31 | 0,88 |
| **5** | 10,2 | 0,24 | 0,81 | 3,7 | 0,21 | 0,89 | 17,1 | 0,25 | 0,37 | 0,90 |
| **7** | 6,8 | 0,25 | 0,82 | 2,2 | 0,24 | 0,95 | 9,5 | 0,26 | 0,48 | 0,93 |
| **8,1** | 4,3 | 1,62 | 0,75 | 2,6 | 0,13 | 0,79 | 6,1 | 0,27 | 0,32 | 0,81 |
| **12** | 0,78 | 0,21 | 0,78 | 0,29 | 0,22 | 0,77 | 0,94 | 0,29 | 0,61 | 0,82 |

Se observa que la adecuación de los modelos teóricos para reproducir los resultados experimentales es peor que la observada para el As(III), con valores de $R^2$ más alejados de la unidad. De nuevo es la isoterma de Sips la que globalmente mejor se ajusta a los datos experimentales, ya que los coeficientes de correlación obtenidos para la mayoría de los valores de pH con mayores valores corresponden a este modelo ($R^2 \geq 0,82$), con una calidad de ajuste muy similar a la del modelo de Freundlich.

La intensidad de la unión entre adsorbato y adsorbente, representada por el parámetro b en la ecuación de Sips, es superior para todos los valores de pH estudiados para As(V) que para As(III). Mientras que para este último da un valor máximo de 0,14 $L \cdot mg^{-1}$ a pH 9,2, en el caso de la adsorción de As(V) se obtiene un valor máximo de 0,39 $L \cdot mg^{-1}$ para pH 3, que disminuye a valores en el intervalo 0,25-0,29 $L \cdot mg^{-1}$ para el resto de las condiciones de pH.

La máxima capacidad teórica de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ calculada mediante el modelo de Sips es de 18,5 $mg \cdot g^{-1}$ y se obtiene a pH 3. A medida que se incrementa el pH de la disolución el valor de la capacidad de adsorción de As(V) disminuye, presentando valores de 17,1 y 9,5 $mg \cdot g^{-1}$ para valores de pH de 5 y 7 respectivamente. Cuando el pH de la disolución es superior a 7, la capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ disminuye notablemente, siendo de 6,5 y 0,94 $mg \cdot g^{-1}$ para pH 8,1 (condiciones naturales) y pH 12, respectivamente.

En la Figura 4-12a) puede observarse el efecto global del pH del medio en el proceso de adsorción de As(V) a partir de las isotermas obtenidas mediante los datos experimentales. En la Figura 4-12b) se presentan los valores de capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ experimentales y teóricos calculados a partir del modelo de Sips.

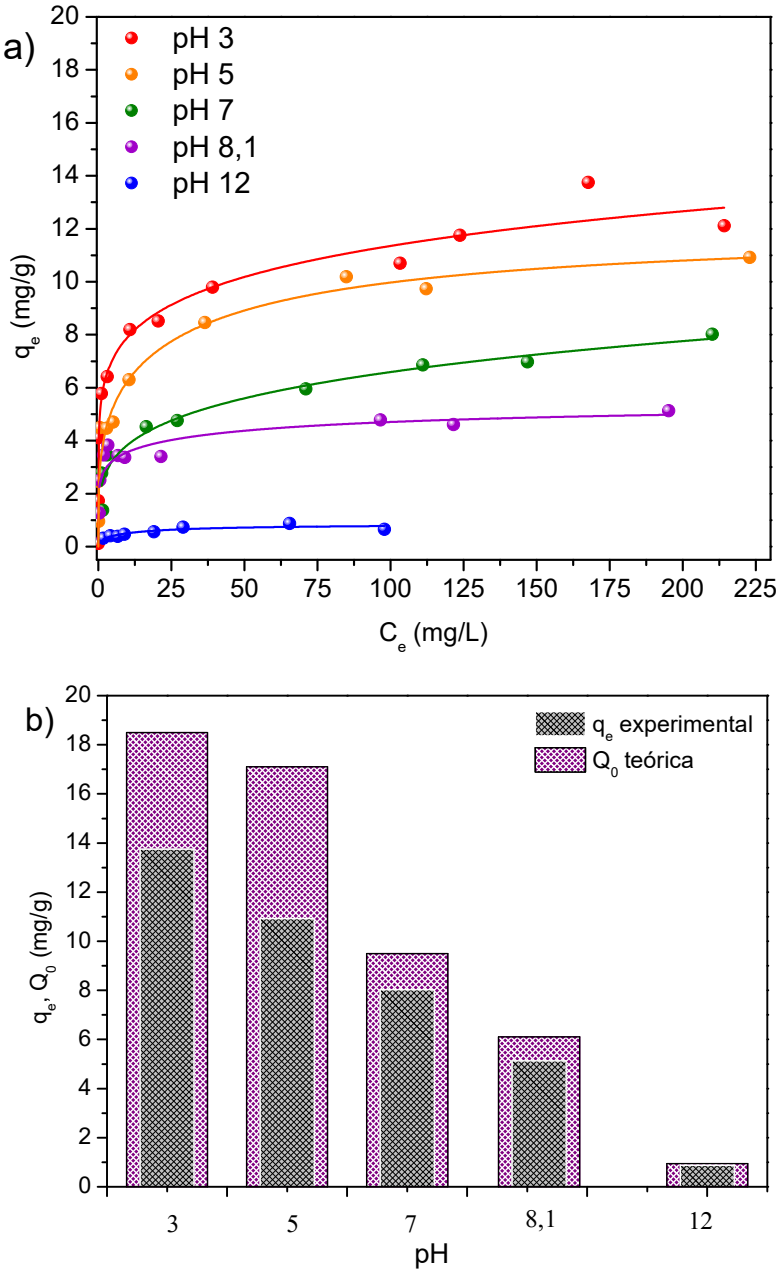


**Figura 4-12. a) Isotermas experimentales de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ en función del pH y ajuste al modelo teórico de Sips y b) cantidades máximas de adsorción obtenidas experimentalmente y capacidades máximas de adsorción teóricas según el modelo de Sips para As(V) sobre $TiO_2$ a diferentes valores de pH.**

Como puede observarse, la capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ se incrementa conforme disminuye el pH del medio. Para todos los casos se cumple que los valores de capacidad de adsorción de As(V) calculados con el modelo de Sips son mayores que los experimentales, especialmente para los valores de pH ácidos 3 y 5, donde la adsorción es más intensa y donde los resultados experimentales obtenidos no caracterizan con detalle la zona de la meseta de esas isotermas. Sin embargo, esta diferencia disminuye de forma significativa a medida que aumenta el

pH de la disolución y se reduce la capacidad de adsorción, por lo que la isoterma puede caracterizarse en mejor medida.

La máxima capacidad de adsorción de As(V) determinada de forma experimental presentó un valor de 13,7 $mg \cdot g^{-1}$ para pH 3. Sin embargo, cuando dicho parámetro fue determinado por el ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo teórico de Sips para iguales condiciones de pH presentó un valor superior (18,5 $mg \cdot g^{-1}$).

En la Tabla 4-7 se presenta un resumen los valores máximos de capacidad de adsorción de As(V) sobre diferentes catalizadores de $TiO_2$ obtenidos en este trabajo y por otros autores, incluyendo las características de los adsorbentes y las condiciones experimentales.

**Tabla 4-7. Tabla resumen de la capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ y de las características del adsorbente**

| $TiO_2$ | Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$) | $pH_{PZC}$ | [As(V)] (ppm) | pH | Cantidad de adsorbente ($g \cdot L^{-1}$) | Capacidad máxima de adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Referencia bibliográfica |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $TiO_2$ P25 | 55 | 6,9 | -- | 4 | -- | 4,6 (Langmuir) | Dutta y colaboradores [242] |
| $TiO_2$ Hombikat UV100 | 334 | 6,2 | -- | 4 | -- | 22,5 (Langmuir) | |
| $TiO_2$ nanocristalino sintetizado | 330 | 5,8 | -- | 7 | 1 | 37 (Langmuir) | Pena y colaboradores [233] |
| $TiO_2$ granular comercial | 250 | 5,8 | 0,4-80 | 7 | 1 | 41,4 (Langmuir) | Bang y colaboradores [271] |
| $TiO_2$ comercial (GPR) | -- | -- | 0-90 | 7,6 | 1 | 19 (Langmuir) | Nabi y colaboradores [274] |
| Pure $TiO_2$ sintetizado | -- | -- | 0-90 | 7,6 | 1 | 20,4 (Langmuir) | |
| $TiO_2$ comercial (Hydroglobe Inc.) | 98 | 4,8 | 0,2-50 | 7 | 0,2 | 20 (Langmuir) | Jegadeesan y colaboradores [276] |
| $TiO_2$ amorfo sintetizado | 409 | 4,5 | 0,2-50 | 7 | 0,2 | 19 (Langmuir) | |
| Nanotubos de titanio sintetizados | 312 | 4,8 | 0,1-200 | 7 | 1 | 204 (Langmuir) | Niu y colaboradores [277] |
| **$TiO_2$ P25** | **51** | **6,8** | **0-250** | **3** | **1** | **18,5 (Sips)** | **Presente trabajo** |

--: Dato no indicado en el estudio.

La capacidad máxima de adsorción de As(V) del $TiO_2$ P25 obtenida en este trabajo a partir del ajuste de datos experimentales al modelo teórico de Sips es de 18,5 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 3. Este valor es sutilmente superior al observado para el mismo material por Dutta y colaboradores [242]. Esto puede ser debido a que sus ensayos se llevaron a cabo a un valor de pH ligeramente superior

(pH 4), que como se ha visto afecta negativamente al proceso de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$. El resto de los autores determinaron la capacidad máxima de adsorción de As(V) para pH neutro o cercano a ese valor, en este trabajo el valor determinado a pH 7 fue de 9,5 $mg \cdot g^{-1}$, inferior a los determinados por otros autores. Al igual que se comentó para la adsorción con As(III) esto puede ser debido al mayor área superficial que presentaron el resto de adsorbentes de $TiO_2$, lo que hace que tenga disponible un mayor número de centros de adsorción, y, por tanto, que aumente su capacidad de adsorción.

De manera análoga a lo observado en los experimentos llevados a cabo con As(III), la adsorción de As(V) sobre el $TiO_2$ presenta una fuerte influencia del pH de la disolución. Sin embargo, la tendencia es diferente, ya que la capacidad de adsorción de As(V) disminuye sistemáticamente a partir de pH 3 conforme aumenta el valor del pH del medio, hasta pH 12. Esta diferencia entre As(V) y As(III) puede atribuirse preferentemente a su distinta especiación, puesto que el adsorbente es el mismo y, por tanto, las variaciones de su carga superficial con el pH presentan el mismo comportamiento para ambos adsorbatos. En la Figura 4-13 se presenta la especiación de As(V) en función del valor del pH del medio.

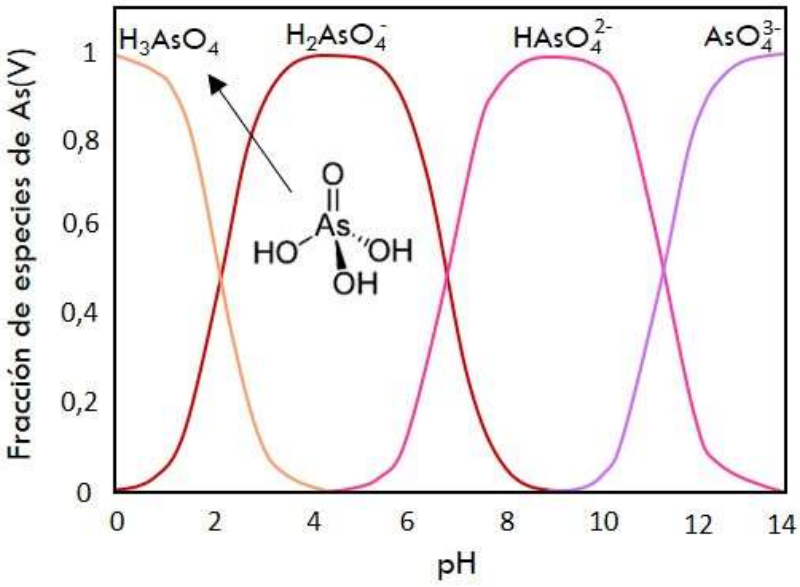


**Figura 4-13. Diagrama de especiación de As(V) en disolución acuosa con respecto al pH (adaptado de [3]).**

Como se observa, las especies de As(V) se suceden en el orden $H_3AsO_4$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y $AsO_4^{3-}$ a medida que va aumentando el valor del pH de la disolución. A pH 3, la mayor parte de As(V) se encuentra en su forma monoaniónica $H_2AsO_4^-$ y dado que el $TiO_2$ se encuentra muy por debajo del pH de su punto isoeléctrico a ese pH, su carga superficial neta es positiva; esto da lugar

a una fuerte interacción electrostática de atracción entre As(V) y $TiO_2$ y, por tanto, una mayor adsorción [243]. A medida que va disminuyendo la acidez de la disolución, la carga neta del catalizador disminuye y con ella la fuerza de atracción entre $TiO_2$ y las diferentes especies de As(V). Cuando la disolución alcanza valores de pH superiores al del punto isoeléctrico del catalizador (pH 6,8) este pasa a tener una carga neta negativa por lo que aparecen fuerzas de repulsión con las especies negativas de arsénico presentes en la disolución disminuyendo así su adsorción.

La adsorción de As(V) sobre el $TiO_2$ parece ocurrir mediante la formación de complejos en la superficie del adsorbente, como se ha visto que propusieron Dutta y colaboradores en 2004 para el As(III) [242]. Las simulaciones realizadas por diversos grupos de investigación sobre el proceso de adsorción de As(V) sobre $TiO_2$ revelaron que este complejo era binuclear bidentado de esfera interna (Figura 4-14) a bajos valores de pH de la disolución y, sin embargo, para valores de pH intermedios y altos estaba favorecida la formación de un complejo mononuclear monodentado [294–296], aunque no indican a qué se debe este comportamiento con respecto al pH de la disolución. Además, estos autores desvelaron que estos complejos formados poseían carga negativa, ya que observaron una disminución del valor de pH donde se encuentra localizado el punto isoeléctrico del adsorbente tras llevarse a cabo la adsorción de As(V) [293,295].

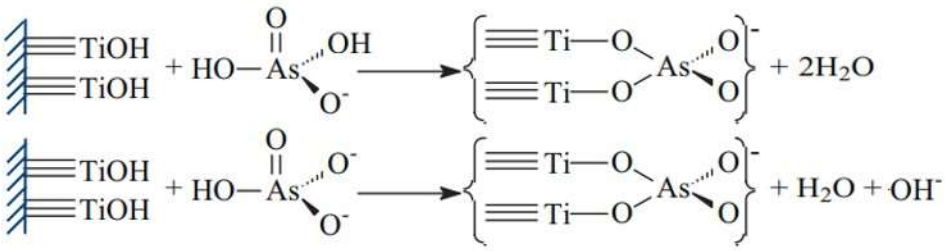


**Figura 4-14. Esquema de los complejos binucleares bidentados formados entre el As(V) y la superficie del $TiO_2$** [165].

En resumen, la capacidad de adsorción de As(V) por parte del material $TiO_2$ P25 empleado en este trabajo es superior a la observada para el As(III), aunque sigue en un nivel modesto. Se ha observado una elevada influencia del pH del medio, pero la tendencia es diferente a la obtenida para el As(III), ya que se ha encontrado una disminución sistemática y profunda de la capacidad de adsorción con el pH de modo que es máxima a los valores de pH más ácidos y se reduce hasta casi anularse cuando el pH es muy alcalino.

### 4.1.4. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO

El tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas con As(III) inicialmente se realizó empleando $TiO_2$ como catalizador con el fin de estudiar las variables más significativas en el proceso y seleccionar las condiciones óptimas de trabajo. Para ello, se evaluó el efecto de la concentración inicial de arsénico presente en la disolución y de diferentes cantidades del fotocatalizador de $TiO_2$, tanto en condiciones de pH natural (≈ 9,2) como ácido (pH 3).

En primer lugar, se llevaron a cabo dos ensayos con radiación UV en ausencia del fotocatalizador, para determinar la fotooxidación directa del As(III), tanto en condiciones básicas como ácidas. Para ello, se empleó una disolución de 10 ppm de As(III) que se mantuvo bajo irradiación ultravioleta durante 3 h. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-15 donde se ha representado la concentración relativa de As(III) y As(V) frente al tiempo de irradiación.

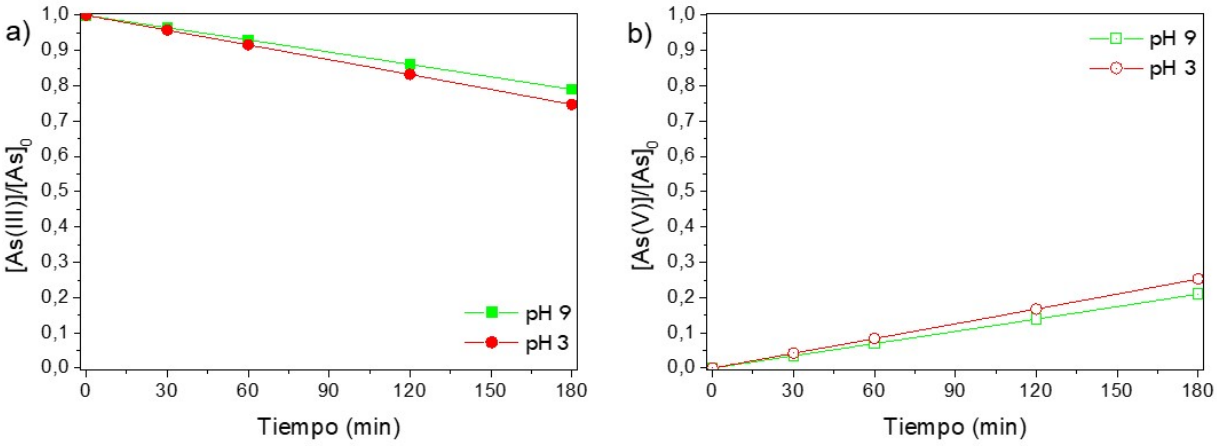


**Figura 4-15. Ensayos de fotooxidación de 10 ppm de As(III) a pH 9 y pH 3. En a) oxidación fotocatalítica de As(III) y b) formación de As(V).**

Como puede observarse, para ambos valores de pH de la disolución se produce una disminución de la concentración de As(III) con el tiempo de irradiación, que alcanza un valor de 20 y 24% de la concentración inicial para condiciones básicas y ácidas respectivamente tras 180 min. La progresiva formación de As(V) en la disolución confirma que la eliminación de As(III) es debida a su fotooxidación. Además, se cumple el balance de materia puesto que la concentración de As(V) detectado iguala a la de As(III) eliminado.

### 4.1.4.a) INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE $TiO_2$ EMPLEADO

El estudio de la influencia de la cantidad de catalizador en el proceso fotocatalítico con $TiO_2$ se llevó a cabo medio básico (pH ≈ 9,2) empleando 10 ppm de concentración inicial de As(III) para diferentes cantidades de $TiO_2$ P25: 1, 0,5 y 0,25 $g \cdot L^{-1}$.

En la Figura 4-16 se presenta el perfil de eliminación de la concentración de As(III) de la disolución y la formación de As(V) con respecto a tiempo de irradiación (180 min).

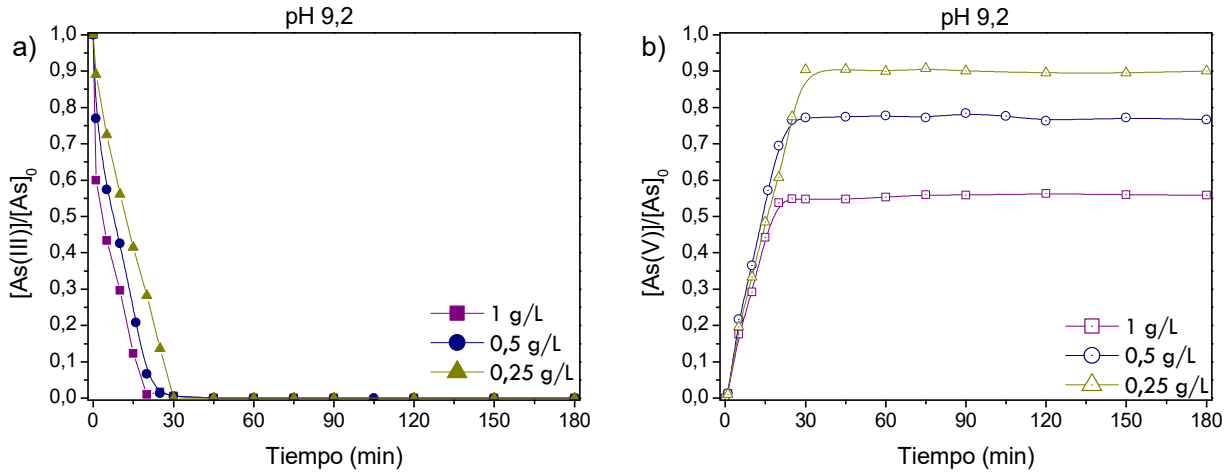


**Figura 4-16. Influencia de la cantidad de $TiO_2$ empleado en la oxidación fotocatalítica de 10 ppm de As(III) pH 9,2; perfiles de concentración de a) As(III) y b) As(V).**

Como se observa, para todas las cargas de $TiO_2$ se produce un rápido decaimiento de la concentración de As(III) de la disolución en el primer minuto de reacción. Esta eliminación puede ser debida en gran parte a la adsorción de arsénico sobre el $TiO_2$, como se observó que ocurría para las mismas condiciones experimentales en ausencia de irradiación (Figura 4-17), puesto que la concentración de As(V) detectada en la disolución es menor a la eliminada de As(III) en ese punto. La eliminación de As(III) de la disolución se produjo de forma progresiva y se completó en 20, 25 y 30 min al emplear 1, 0,5 y 0,25, $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$, respectivamente. Esto es debido a que al disminuir la cantidad de fotocatalizador empleado se reduce la cantidad de las especies generadas responsables de llevar a cabo la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) [155].

Actualmente, el mecanismo fotocatalítico mediante el cual se lleva a cabo la oxidación de As(III) a As(V) con $TiO_2$ sigue siendo un tema controvertido debido a que se desconoce identidad de la principal especie responsable de la oxidación de As(III), como se ha comentado en la introducción (apartado 1.5.7). A continuación se muestran las principales reacciones que dan lugar a la formación de $h^{+}_{VB}$, $HO^{\bullet}$ y $O_2^{\bullet -}$, especies propuestas en diversos estudios como las responsables de

la oxidación de As(III) [53,73,93,155,170] y otras especies oxidantes secundarias, como son $H_2O_2$ y $HO_2^{\bullet}$, que también pueden contribuir de forma activa en la oxidación de As(III).

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\ (e_{CB}^- + h_{VB}^+) \qquad \textbf{[4-1]}$$

$$h_{VB}^+ + OH^- \rightarrow HO^{\bullet} \qquad \textbf{[4-2]}$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \textbf{[4-3]}$$

$$e_{CB}^- + 2O_2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \textbf{[4-4]}$$

$$O_2^{\bullet -} + O_2^{\bullet -} + 4H^+ \rightarrow 2H_2O_2 \qquad \textbf{[4-5]}$$

$$H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow OH^- + HO^{\bullet} \qquad \textbf{[4-6]}$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}OOH \qquad \textbf{[4-7]}$$

Como se ha comentado, la oxidación fotocatalítica de As(III) involucra diversas reacciones en las que están implicadas las especies generadas en la disolución. Diversos autores proponen que durante esta oxidación se produce la especie transitoria As(IV), la cual puede dismutarse en la superficie del fotocatalizador dando lugar a As(III) y As(V) o puede ser oxidada por el oxígeno disuelto en el medio produciendo As(V) [53,155,166,170]. Según estas hipótesis el mecanismo de oxidación de As(III) a As(V) puede describirse según las siguientes reacciones:

$$As(III) + h\nu \rightarrow As(IV) \qquad \textbf{[4-8]}$$

$$As(III) + h_{VB}^+ \rightarrow As(IV) \qquad \textbf{[4-9]}$$

$$As(III) + HO^{\bullet} \rightarrow As(IV) \qquad \textbf{[4-10]}$$

$$As(III) + O_2^{\bullet -} + 2H_2O \rightarrow As(IV) + 2H_2O_2 \qquad \textbf{[4-11]}$$

$$As(III) + H_2O_2 \rightarrow As(IV) + 2OH^- \qquad \textbf{[4-12]}$$

$$As(IV) + O_2 \rightarrow As(V) + O_2^{\bullet -} \qquad \textbf{[4-13]}$$

Como se observa en la Figura 4-16b, la concentración de As(V) disuelto se incrementa a medida que decrece la concentración de As(III) con el tiempo de irradiación, lo que confirma que la eliminación de As(III) observada es debida a una oxidación fotocatalítica. La cantidad de $TiO_2$ empleada presenta una clara influencia en la concentración de As(V) final presente en la disolución,

puesto que a medida que se reduce la cantidad empleada de $TiO_2$ se produce un aumento considerable de la concentración de As(V) en el medio. El porcentaje de As(V) presente en la disolución al finalizar las reacciones fotocatalíticas fue de 55%, 77% y 90% para una carga de $TiO_2$ de 1, 0,5 y 0,25 $g \cdot L^{-1}$, respectivamente. Esto es debido a que al emplear una carga menor de catalizador también disminuye el número de centros de adsorción disponibles y con ello la cantidad de arsénico que puede ser adsorbido, como ya se vio en el apartado 4.1.2.a).

Posteriormente a las reacciones fotocatalíticas se llevó a cabo la recuperación de los catalizadores empleados. El $TiO_2$ recogido tras la reacción realizada con una cantidad de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador fue caracterizado mediante SEM. En la Figura 4-18 se presentan las micrografías obtenidas.

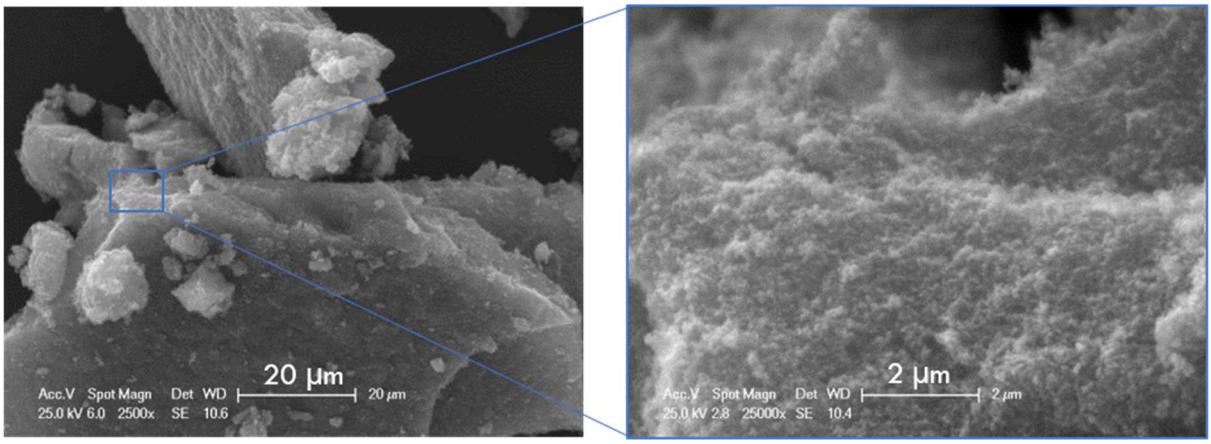


**Figura 4-18. Micrografías de SEM del $TiO_2$ recuperado tras la reacción fotocatalítica de 10 ppm de As(III) empleando 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador.**

En las micrografías puede apreciarse que el $TiO_2$ P25 está presente en forma de partículas grandes formadas a partir aglomerados de forma esférica de menor tamaño. El análisis EDS-X del catalizador reveló la presencia mayoritaria de titanio y oxígeno, con aproximadamente un 0,7% de su composición correspondiente a arsénico. Esto confirma que el arsénico eliminado de la disolución es adsorbido sobre las partículas de $TiO_2$ empleadas en las fotorreacciones.

### 4.1.4.b) INFLUENCIA DEL pH DEL MEDIO Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE As(III) EN LA DISOLUCIÓN

Para el estudio de la influencia del pH en la oxidación fotocatalítica de As(III) se llevaron a cabo reacciones a valores de pH tanto natural (pH ≈ 9,2) como ácido (pH 3) para concentraciones iniciales de arsénico As(III) de 30, 20 y 10 ppm y empleando 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ P25 como fotocatalizador.

En la Figura 4-19 se muestra el perfil de eliminación de la concentración de As(III) con respecto a la concentración inicial y la formación de As(V) con respecto al tiempo de irradiación para los dos valores de pH empleados.

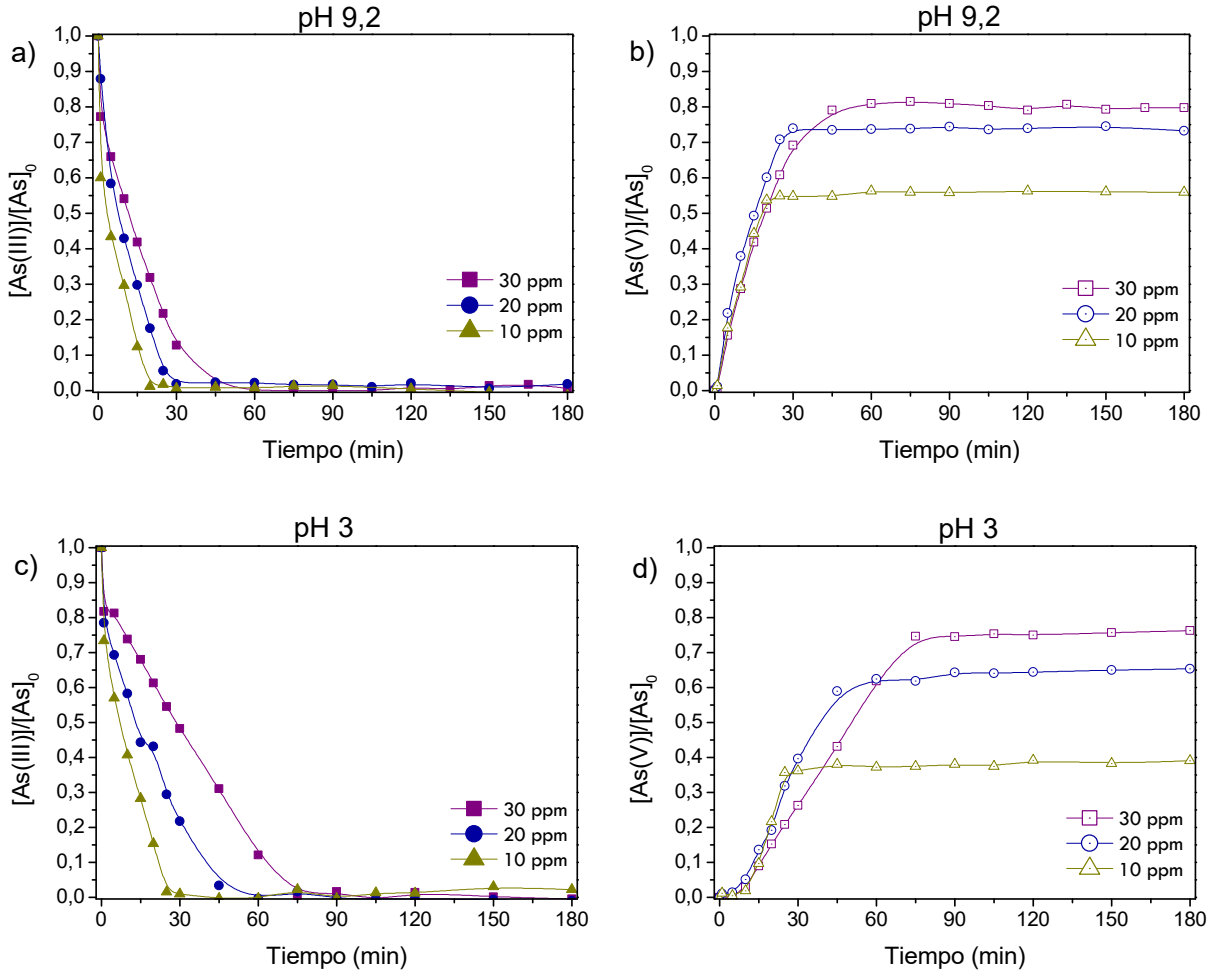


**Figura 4-19. Influencia de la concentración inicial de As(III) en la disolución en la a) y c) oxidación fotocatalítica de As(III) y b) y d) formación de As(V) empleando 1 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ P25 a) y b) a pH básico y c) y d) a pH ácido.**

Como puede observarse, al comienzo de la reacción fotocatalítica se produce una disminución de la concentración de As(III) inmediatamente después de adicionar el fotocatalizador $TiO_2$ que puede asociarse con la adsorción de arsénico sobre el catalizador, puesto que la cantidad eliminada se corresponde con la observa en los experimentos de adsorción en iguales condiciones experimentales (Figura 4-4). La eliminación de As(III) de la disolución tiene lugar en 20, 30 y 45 min para una concentración inicial de 10, 20 y 30 ppm respectivamente cuando la reacción se llevó a cabo en medio básico. Sin embargo, en las reacciones realizadas a pH 3 el tiempo necesario para alcanzar la oxidación de concentraciones análogas de As(III) se duplica (25, 60 y 75 min, respectivamente).

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) es el más empleado para describir la oxidación fotocatalítica de una elevada cantidad de contaminantes tanto orgánicos como

inorgánicos utilizando $TiO_2$ como catalizador [51,155,167,297]. La ecuación que sigue este modelo se describe a continuación [298]:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1+KC} \qquad [4\text{-}14]$$

Donde r es la velocidad de oxidación fotocatalítica del contaminante, en este trabajo As(III), C es la concentración inicial de As(III) presente en la disolución al comienzo del experimento, t el tiempo de reacción, $k_r$ es la constante cinética de la reacción y K la constante de equilibrio de adsorción de As(III) sobre la superficie del fotocatalizador empleado, en este caso $TiO_2$ P25. El producto de $k_r \cdot K$ se denomina constante aparente de reacción y puede ser representado como k´.

La integración de la ecuación 4-14 para las condiciones: t = 0; C = $C_0$ y para t = t y C = C conducen a la expresión:

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K \cdot (C_0 - C) = k' \cdot t \qquad [4\text{-}15]$$

Cuando la concentración inicial del contaminante es muy pequeña, milimoles, de tal forma que el producto de $K \cdot (C_0 - C)$ es prácticamente cero, esta ecuación puede ser simplificada como una aparente ecuación de orden uno que indica que la velocidad de la oxidación fotocatalítica de As(III) depende de la concentración de este al comienzo de la reacción [298]:

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' \cdot t \qquad [4\text{-}16]$$

El decaimiento de la concentración relativa de As(III) con el tiempo de irradiación para diferentes concentraciones iniciales de As(III) (Figura 4-19) sugiere que la oxidación fotocatalítica de As(III) sigue una cinética de orden 0, coincidiendo con lo observado por Bissen y colaboradores En la Tabla 4-8 se presentan los valores de la velocidad de la oxidación fotocatalítica de As(III) calculados para las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo con 30, 20 y 10 ppm de concentración inicial de As(III) y su coeficiente de regresión lineal ($R^2$). Debido a que la eliminación de As(III) observada en los primeros minutos de los experimentos es debido principalmente a un proceso de adsorción para el cálculo de la velocidad de oxidación fotocatalítica no se tienen en cuenta los primeros 2,5 min.

**Tabla 4-8. Velocidad de oxidación fotocatalítica y coeficiente de regresión lineal ($R^2$) para la eliminación de 10, 20 y 30 ppm de As(III) con 1 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ a pH básico y ácido.**

| | $C^0_{As(III)}$ = 30 ppm | | $C^0_{As(III)}$ = 20 ppm | | $C^0_{As(III)}$ = 10 ppm | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ |
| **pH 9,2** | 0,5100 | 0,95 | 0,5349 | 0,94 | 0,3265 | 0,99 |
| **pH 3** | 0,3578 | 0,95 | 0,3528 | 0,99 | 0,3287 | 0,97 |

Las reacciones fotocatalíticas que se llevaron a cabo en condiciones de pH básicas presentan una velocidad de oxidación de As(III) superior cuando se emplearon 20 y 30 ppm de concentración inicial de As(III) (0,5100 y 0,5349 ppm·min$^{-1}$, respectivamente), sin embargo, el valor de este parámetro fue significativamente menor cuando se empleó una concentración inicial de 10 ppm de As(III) (0,3265 ppm·min$^{-1}$). Cuando las reacciones se llevaron a cabo medio ácido, la velocidad de oxidación fue similar para 30 y 20 ppm de concentración inicial (0,3578, 0,3528 ppm·min$^{-1}$, respectivamente) observándose una disminución cuando la concentración inicial de As(III) fue de 10 ppm (0,3287 ppm·min$^{-1}$).

Este comportamiento de la velocidad de oxidación puede ser debido a que a medida que las concentraciones iniciales de As(III) aumentan la probabilidad de reacción entre las moléculas de arsénico y las especies oxidantes también aumentan, lo que conduce a una mayor velocidad de oxidación. Por el contrario, la eficiencia de la oxidación fotocatalítica de As(III) disminuye a medida que la concentración inicial de este en la disolución se incrementa por la mayor cantidad de arsénico a oxidar.

En la Tabla 4-8 también pueden observarse diferencias en la velocidad de oxidación de As(III) en función del pH de la reacción cuando la concentración inicial de As(III) fue de 30 y 20 ppm, presentando valores superiores en las reacciones realizadas en condiciones de pH naturales con respecto a condiciones ácidas, por lo que es necesario un mayor tiempo de reacción para completar la oxidación a pH 3. Este comportamiento también fue observado Lee y Choi [158] para igual valor de pH del medio. Propusieron que esta diferencia era debida a que la fuerza termodinámica impulsora de la reacción, que viene determinada por la diferencia de potencial entre los fotohuecos generados en la banda de valencia ($E^0_{BV\ (pH\ 9)}$ = 2,57 V y $E^0_{BV\ (pH\ 3)}$ = 2,92 V) y el par (As(V)/As(III)) ($E^0_{(pH\ 9)}$ = -0,2 V y $E^0_{(pH\ 3)}$ = 0,4 V, calculado a partir de la ecuación de Nernst), es mayor en condiciones básicas que en condiciones ácidas (2,77 V y 2,52 V, respectivamente). Además, también señalaron que otra variable influyente que es la formación de radicales superóxido (E = -0,33 V),

está favorecida en condiciones básicas ya que los electrones de la banda de conducción a estos valores de pH presentan un menor valor de potencial lo que se traduce en una mayor fuerza impulsora. Otros autores como Dutta y colaboradores [155] y Sharma y colaboradores [157] también observaron que la velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) era ligeramente mayor en condiciones de pH básicas con respecto valores de pH más bajos (para concentraciones iniciales de As(III) de 3 a 40 ppm y 15 ppm en el trabajo de Dutta y colaboradores y Sharma y colaboradores, respectivamente), sin embargo, no consideraron estas diferencias de relevantes y las asociaron a errores experimentales.

En la Figura 4-19 se observa que no se cumple el balance de materia respecto a la concentración inicial de As(III) presente al comienzo de los experimentos para ninguna de las reacciones realizadas, lo cual indica que parte del arsénico es retirado de la disolución por adsorción sobre el fotocatalizador empleado. En medio básico, para las concentraciones iniciales de 30, 20 y 10 ppm el porcentaje de arsénico total eliminado de la disolución tras las reacciones fotocatalíticas fue de 20%, 27% y 45%, respectivamente. Cuando el pH de a disolución es ácido, estos porcentajes de eliminación presentan valores más elevados siendo de 24%, 35% y 61% para una concentración inicial de As(III) de 30, 20 y 10 ppm, respectivamente. Al igual que se observó en los experimentos previos de adsorción (4.1.2a) e independientemente del pH de la disolución, la cantidad neta de arsénico eliminado por adsorción se incrementa conforme la concentración de arsénico inicial presente en la disolución es mayor. Además, el arsénico total eliminado de la disolución mediante adsorción fue mayor a pH ácido con respecto a las mismas reacciones llevadas a cabo en condiciones naturales, coincidiendo con los resultados obtenidos en el estudio de equilibrio de adsorción de As(V) del apartado anterior (4.1.3).

En la Tabla 4-9 se presentan los porcentajes y cantidad neta de arsénico eliminado por adsorción durante las reacciones fotocatalíticas y los porcentajes de eliminación de arsénico en los experimentos de adsorción llevados a cabo en las mismas condiciones que las fotorreacciones, con 30, 20 y 10 ppm de arsénico inicial y 1 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ en condiciones básicas (pH ≈ 9,2) y ácidas (pH 3).

**Tabla 4-9. Porcentaje de arsénico eliminado mediante adsorción en las reacciones fotocatalíticas y de adsorción para concentraciones iniciales de arsénico de 30, 20 y 10 ppm en condiciones naturales y ácidas.**

| | pH ≈ 9,2 | | | pH 3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C^0_{As(III)}$ = 30 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 20 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 10 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 30 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 20 ppm | $C^0_{As(III)}$ = 10 ppm |
| **As total adsorbido en 3 h de reacción fotocatalítica** | 20%<br>6 ppm | 27%<br>5,4 ppm | 45%<br>4,5 ppm | 24%<br>7,2 ppm | 35%<br>7 | 61%<br>6,1 ppm |
| **As(III) eliminado en 3 h por adsorción de As(III)** | 22%<br>6,6 ppm | 30%<br>6 ppm | 46%<br>4,6 ppm | 16%<br>4,8 ppm | 21%<br>4,2 ppm | 29%<br>2,9 ppm |
| **As(V) eliminado en 3 h por adsorción As(V)** | 14%<br>4,2 ppm | 18%<br>3,6 ppm | 36%<br>3,6 ppm | 24%<br>7,2 ppm | 35%<br>7 ppm | 64<br>6,4 ppm |

Como puede observarse, el porcentaje de arsénico eliminado de la disolución durante las reacciones fotocatalíticas en condiciones naturales es muy similar al porcentaje eliminado para las mismas concentraciones iniciales y empleando la misma cantidad de $TiO_2$ durante los experimentos de adsorción de As(III) (4.1.2.a) y superior a la cantidad de As(V) adsorbido en oscuridad. Por ese motivo, la diferencia en el balance de material entre la concentración de As(III) inicial y la de As(V) en la disolución puede ser debida a la adsorción de parte del As(V) formado, con una contribución de As(III) que permanezca adsorbido sin oxidarse. No obstante, hay que tener en cuenta que la superficie del $TiO_2$ experimenta cambios durante la irradiación, por lo que los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en oscuridad pueden diferir y no ser exactamente iguales a la adsorción que tenga lugar bajo irradiación durante el proceso fotocatalítico.

## 4.2. Tratamiento de aguas con arsénico empleando hierro metálico (ZVI y nZVI)

Las elevadas eficiencias del hierro metálico, empleado como partículas tanto de tamaño micrométrico como nanométrico, en el tratamiento de aguas y suelos ha despertado un gran interés en este tipo de materiales en los últimos años. Concretamente, el empleo de materiales de hierro cero para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico ha mostrado una elevada capacidad de eliminación para este elemento. Sin embargo, el mecanismo de eliminación de arsénico es

bastante complejo ya que involucra diferentes procesos y, además, factores como el tipo y tamaño de partícula o las condiciones de trabajo juegan un papel fundamental en la eficacia general de la eliminación de arsénico.

Por todo esto, en este apartado se evalúa el empleo de hierro metálico micro- y nanométrico, comercial (ZVI) y sintetizado (nZVI) respectivamente, para la eliminación de arsénico presente en disoluciones acuosas mediante tratamientos fotocatalíticos y de adsorción en diferentes condiciones de pH del medio. Como se ha comentado previamente en el capítulo de materiales y métodos experimentales (3.2.1) las nanopartículas de hierro metálico se sintetizaron mediante un método de precipitación-reducción en medio alcohólico de una sal de hierro.

En primer lugar, se presenta la caracterización de los materiales de hierro empleando difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, obtención de isotermas de adsorción-desorción de $N_2$, reducción a temperatura programada y espectroscopía de reflectancia difusa en UV-vis.

Para los experimentos de adsorción de ambos materiales se estudió la influencia del pH de la disolución y de la coexistencia de las especies de As(III) y As(V) y, además, se realizó la evaluación de la adsorción de arsénico cuando se emplean conjuntamente $TiO_2$ y ZVI. Finalmente, se llevó a cabo el estudio de equilibrio de adsorción de As(III) y As(V) sobre las nanopartículas de hierro metálico a 5 valores de pH diferentes.

Para el tratamiento fotocatalítico se evaluó la influencia en la oxidación de As(III) y la eliminación del As(V) formado del tamaño de partícula del hierro metálico y, para ambos materiales, la adición de $TiO_2$, todo ello para diferentes valores de pH de la disolución.

### 4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE HIERRO

En la Figura 4-20 se muestran los difractogramas de DRX de los materiales de hierro, ZVI y nZVI.

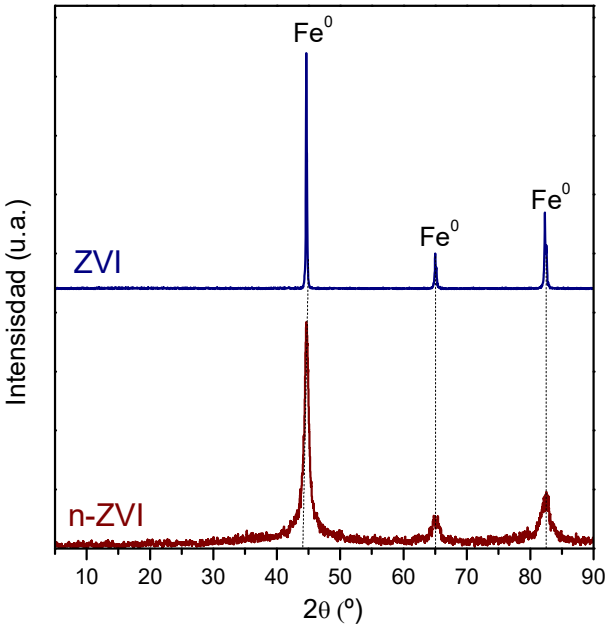


**Figura 4-20. Difractogramas normalizados del hierro metálico micrométrico (ZVI) y hierro metálico nanométrico (nZVI).**

El difractograma del ZVI presenta los tres picos característicos del hierro metálico, α-Fe, (JCPDS, No. 01-085-1410) a 2θ = 44,8 °, 65,0 ° y 82,3 ° [210] que pueden indexarse a las reflexiones (110), (200) y (211), respectivamente. En el caso del nZVI se observan los mismos picos aunque con mayor anchura, lo que es característico de las nanopartículas de hierro metálico [299]. La pequeña reflexión adicional centrada a 35,5 °, de muy baja intensidad en relación con las otras señales, indica la formación concomitante de óxidos de hierro, que según sus principales picos de difracción podrían ser maghemita, γ-$Fe_2O_3$ (2θ = 35,68 °), wustita, FeO (2θ = 35,69 °) o magnetita, $Fe_3O_4$ (2θ = 35,45 °), aunque su naturaleza precisa no pudo interpretarse a partir de los patrones de DRX [200].

El tamaño medio de cristal de estos materiales calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir de la anchura a mitad de altura de sus respectivas difracciones principales es 74,9 nm para el ZVI y 28,6 nm para el nZVI.

Con el fin de conocer la morfología superficial de las partículas de hierro se llevó a cabo su análisis mediante SEM. En la Figura 4-21 se muestran las micrografías obtenidas para ZVI y nZVI.

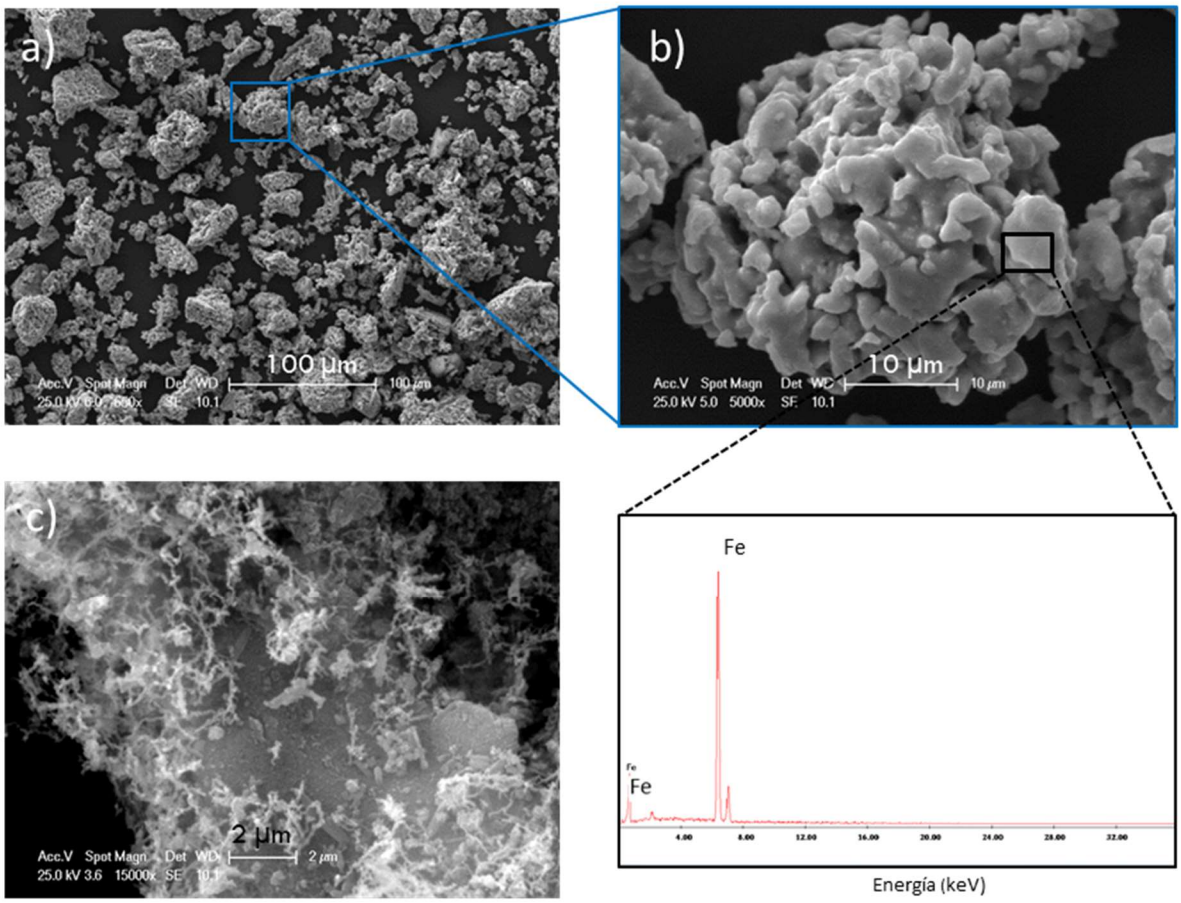


**Figura 4-21. Imágenes de SEM de a) y b) ZVI y su espectro EDS-X de parte de una partícula y c) nZVI.**

Se puede observar que el material ZVI consiste en partículas con morfología irregular de tamaño micrométrico, la mayoría en un intervalo de 10-50 µm. Observando en detalle estas partículas puede verse que están compuesta por agregados más pequeños de forma irregular y superficie lisa. El espectro EDS-X realizado en una zona del agregado de una partícula corrobora que material está compuesto en un 98-99% por hierro. Por otra parte, en la micrografía de nZVI se observa que este material presenta una morfología diferente a la de ZVI. Este material presenta una estructura filamentosa correspondiente a la unión de nanopartículas de hierro metálico [200], las cuales no pueden verse mediante esta técnica debido a su pequeño tamaño.

Las micrografías obtenidas por TEM de la Figura 4-22 muestran la morfología, el tamaño y la disposición de las partículas de ZVI y nZVI.

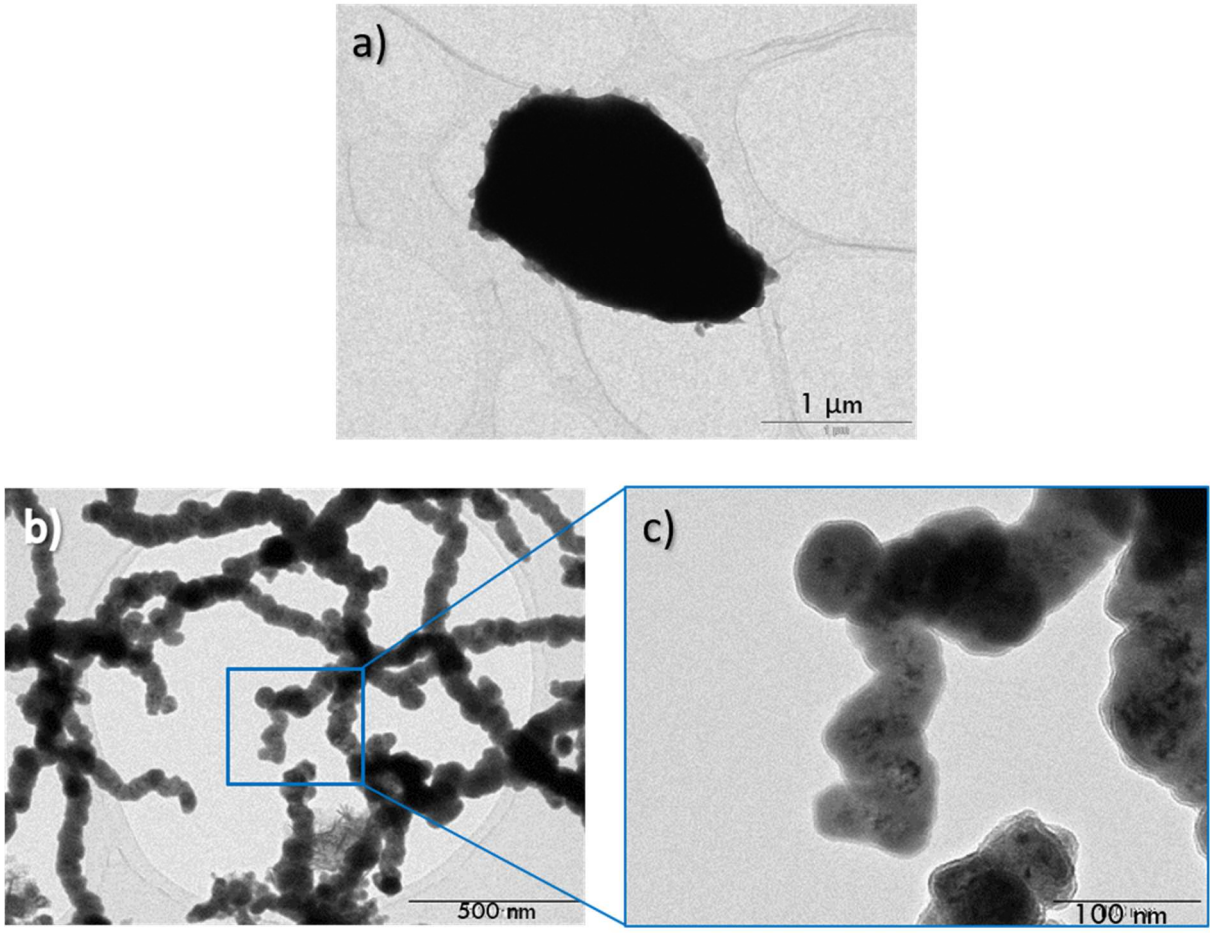


**Figura 4-22. Imágenes TEM de los materiales de hierro, a) ZVI y b) y c) nZVI.**

Como ya se ha visto en la caracterización por SEM, las micropartículas de ZVI tienen un tamaño micrométrico y no presentan forma homogénea (Figura 4-22a). Hay que señalar que, en general, el gran tamaño de estas partículas dificultó su observación por TEM. De nuevo, el análisis EDS-X de estas partículas reveló que están compuestas en más de un 90% por hierro, el 10% restante correspondió principalmente a oxígeno e impurezas de magnesio y calcio.

Las micrografías del material nZVI muestran que está constituido por partículas esféricas conectadas entre sí formando una red (Figura 4-22b y c) [218,300], lo que se debe a las características magnéticas del nZVI [204]. Estas partículas de nZVI presentaron un tamaño promedio de 50-55 nm. Esta estructura filamentosa coincide con lo observado en las micrografías SEM de este material.

En la Figura 4-23 se puede observar claramente la estructura en detalle de las nanopartículas de hierro. Además, se incluyen los análisis semicuantitativos realizados mediante EDS-X en las dos partes diferenciadas del sólido, la parte exterior y el núcleo.

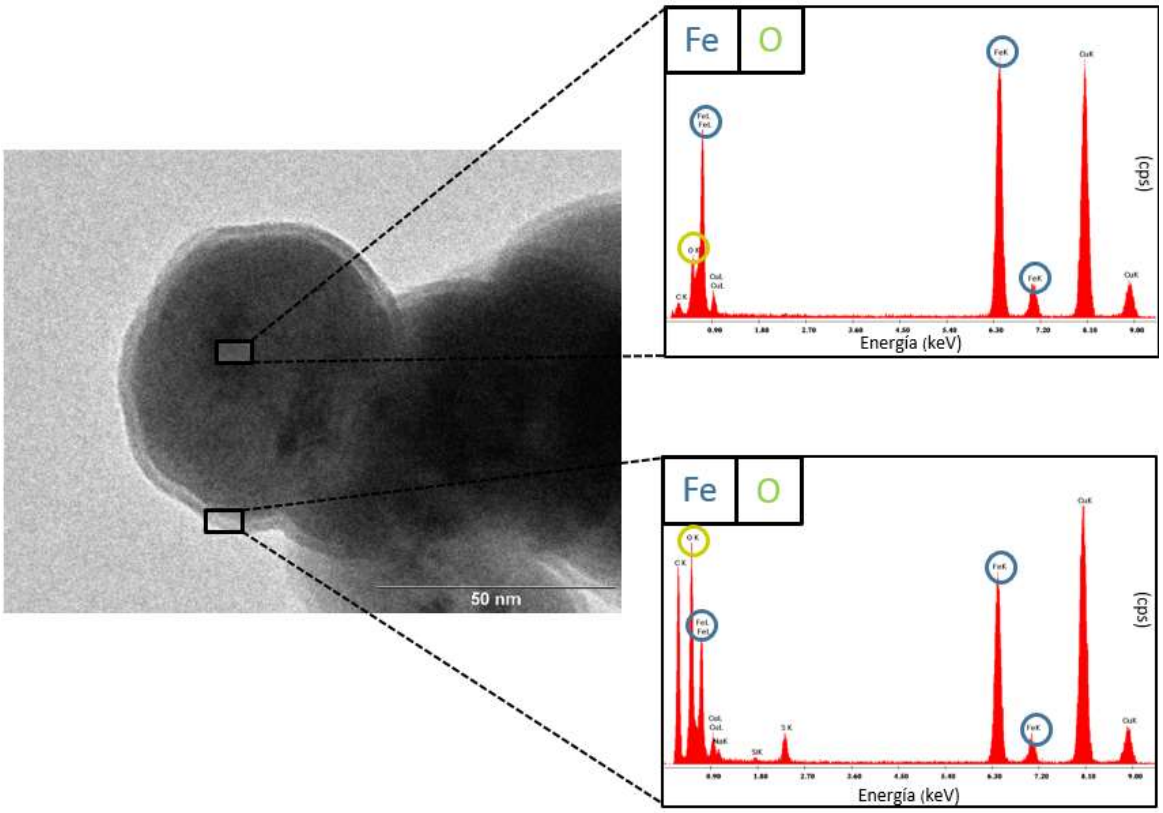


**Figura 4-23. Micrografía TEM y espectro EDS-X de una nanopartícula de hierro metálico.**

Las partículas de nZVI presentan una capa superficial externa, denominada *shell*, de unos 5 nm de espesor promedio. Esta capa se encuentra rodeando un núcleo más oscuro, llamado *core*, de acuerdo con la estructura *core-shell* característica de este material [220]. El análisis EDS-X de estas nanopartículas reveló que están compuestas por hierro metálico en el núcleo y por hierro y oxígeno en la capa superficial, probablemente debido a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro formados por oxidación al entrar las partículas en contacto con el aire atmosférico [218].

Las isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ a 77 K de los materiales de hierro se muestran en la Figura 4-24.

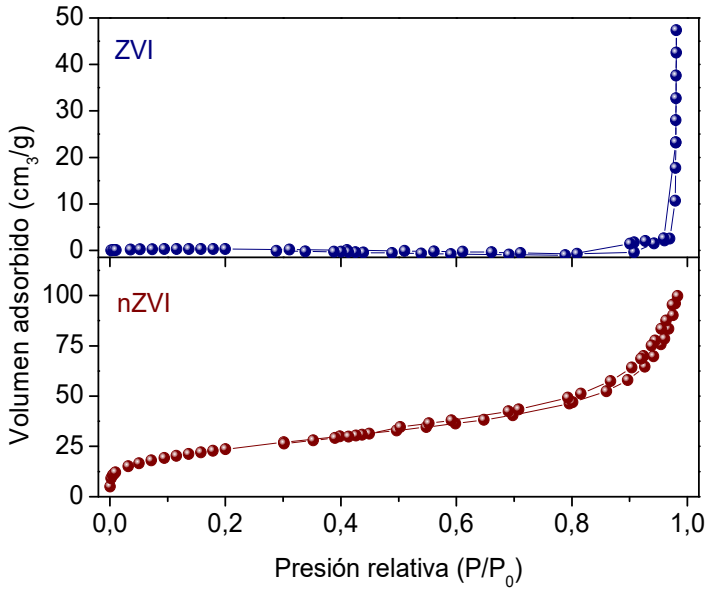


**Figura 4-24. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ a 77K de los catalizadores ZVI y nZVI.**

Las isotermas obtenidas se ajustan al tipo II según la clasificación de la IUPAC [273], lo que indica que ambos materiales son no porosos.

La superficie específica BET estimada de nZVI fue de 87 $m^2 \cdot g^{-1}$. Esto es una mejora significativa en comparación con las partículas de ZVI que presentaron un área superficial de 1 $m^2 \cdot g^{-1}$. El valor determinado para la superficie específica de nZVI es superior al observado en otros trabajos, donde se indican valores en el intervalo de 24 a 63 $m^2 \cdot g^{-1}$ [43,207,301,302].

Mediante reducción a temperatura programada se obtuvieron los perfiles que se muestran en la Figura 4-25.

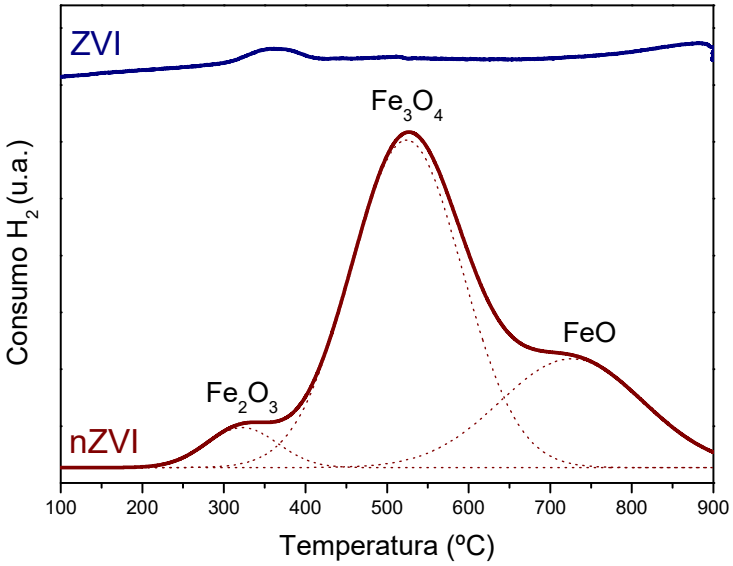


**Figura 4-25. Perfiles TPR de ZVI y nZVI.**

El perfil del material ZVI muestra un pequeño pico de reducción en torno los 350 °C, que se puede asignar a maghemita ($Fe_2O_3$) [303]. Sin embargo, esta fase no fue determinada en el análisis DRX, posiblemente debido a su pequeña proporción.

Por otra parte, nZVI presenta un complejo perfil de reducción que se dividió mediante deconvolución de la curva obtenida en 3 picos de reducción centrados a 325 °C, 530 °C y 730 °C aproximadamente. Corresponden al consumo de $H_2$ que podría atribuirse a la reducción gradual de los óxidos de hierro: γ-$Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ y FeO, respectivamente [199,303]. El pico a 325 °C corresponde a la reducción de γ-$Fe_2O_3$ a $Fe_3O_4$. El siguiente paso de reducción de $Fe_3O_4$ a FeO es el que se observa a 530 °C. El último pico a 730 °C puede atribuirse a la conversión del óxido de hierro (II) en hierro metálico. Como se puede observar, la intensidad de cada pico de reducción es significativamente diferente, siendo la composición de los óxidos de hierro principalmente magnetita y wustita y una pequeña parte de maghemita. Este hecho confirma la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro en la superficie externa de nZVI, de acuerdo con lo observado en las micrografías TEM y el pico de pequeña intensidad observado en el difractograma de DRX a 35,5 °.

En la Figura 4-26 se muestran los espectros de reflectancia difusa en ultravioleta-visible de los materiales de hierro ZVI y nZVI.

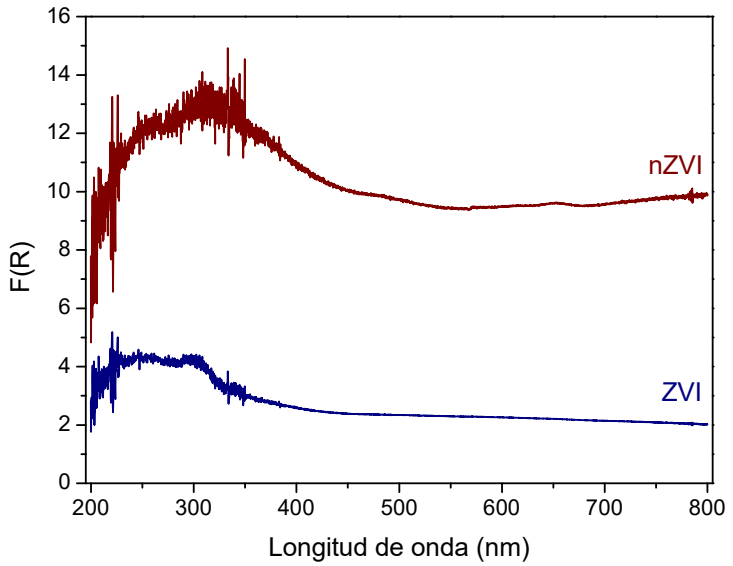


**Figura 4-26. Espectro de reflectancia difusa en UV-visible de ZVI y nZVI.**

Como puede observarse en el espectro de reflectancia de nZVI se produce una absorción de radiación mayor que la de ZVI en todo el intervalo de longitudes de onda estudiado (200-800 nm). Esta absorción es ligeramente superior entre 250 y 350 nm para ambos catalizadores.

### 4.2.2. Cinética de adsorción de arsénico sobre hierro metálico

En este apartado se describen los resultados de la evaluación de la adsorción de As(III) y As(V) que tiene lugar sobre ZVI y nZVI al entrar estos en contacto en la disolución acuosa. Además, también se incluye el estudio de la adsorción de las especies de arsénico cuando se emplea un sistema combinado con $TiO_2$ y hierro metálico. Por último, se presentan los resultados de adsorción de arsénico sobre nZVI cuando las especies As(III) y As(V) coexisten en la disolución. Estos experimentos de adsorción se realizaron tanto en medio básico (pH≈9,2) como ácido (pH 3).

#### 4.2.2.a) Adsorción de As(III) y As(V) sobre ZVI y nZVI.

Con el fin de evaluar la adsorción de arsénico que se produce sobre los materiales de hierro se llevaron a cabo diferentes ensayos en ausencia de iluminación empleando una concentración inicial de 10 ppm de As(III) o As(V) y 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI o nZVI como adsorbentes. Para analizar la influencia del pH de la disolución estos ensayos se realizaron en condiciones de pH básico (pH 9,2 para As(III) y pH 8,1 para As(V) ) y ácido (pH 3).

En la Figura 4-27 se muestran los resultados obtenidos para As(III) (Figura 4-27a y b) y As(V) (Figura 4-27c y d). Se representa la concentración relativa de arsénico en la disolución frente al tiempo de contacto entre la disolución de arsénico y el adsorbente para los dos valores de pH estudiados.

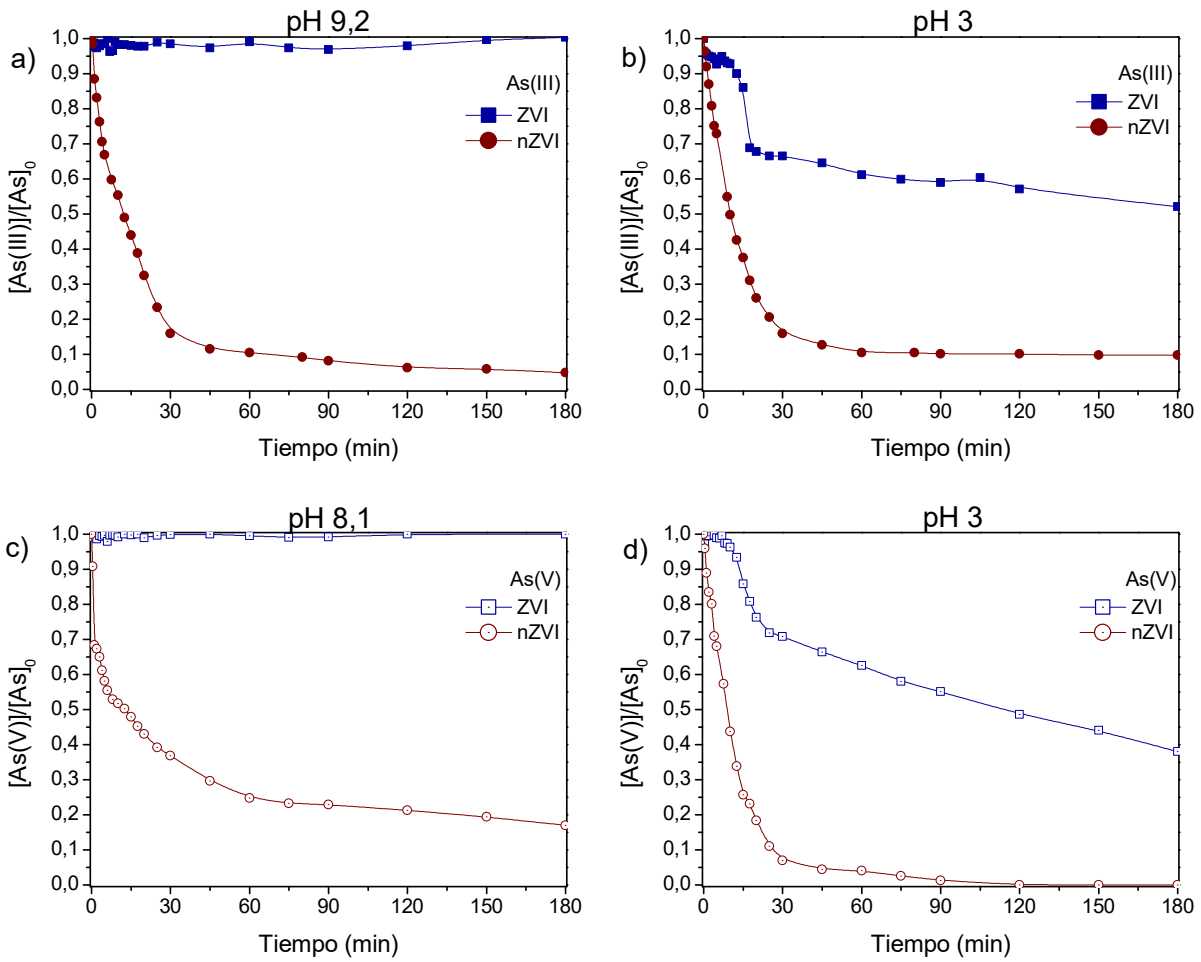


**Figura 4-27. Evaluación de la adsorción sobre ZVI o nZVI (0,1 g·L$^{-1}$) de: 10 ppm de As(III) en condiciones a) básicas y b) ácidas y 10 ppm de As(V) en medio c) básico y d) ácido. Dosis de adsorbente 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI o nZVI.**

En condiciones naturales (Figura 4-27a) no se observa adsorción de As(III) sobre ZVI, manteniéndose constante la concentración de arsénico disuelto a lo largo de todo el experimento. Sin embargo, cuando se emplea nZVI sí que tiene lugar eliminación de parte de As(III) de la disolución por adsorción. Durante los primeros 30 min del ensayo se produce la mayor parte de la adsorción de As(III) siendo el porcentaje eliminado el 84% de la concentración inicial. A partir de ese punto, la velocidad de adsorción se reduce de forma acusada llegando a eliminar un 96% de la cantidad inicial de As(III) presente en la disolución tras 180 min. El perfil de concentración de As(V) con el tiempo de contacto con ZVI (Figura 4-27c) muestra un comportamiento similar al

observado con el As(III), ya no se detecta disminución de As(V) en la disolución. Sin embargo, en presencia de nZVI, sí que hay una disminución muy acusada de la concentración de As(V) en el primer minuto de contacto, correspondiente al 30% de la cantidad inicial de arsénico. Al aumentar el tiempo del experimento, la cinética de adsorción es más lenta, ya que tras 30 min la concentración de As(V) en la disolución disminuye un 65% respecto a la inicial, llegando a eliminar un 45% de la cantidad inicial de arsénico tras 30 min y 84% al término del experimento (180 min).

Por otra parte, cuando el pH de la disolución es ácido se observa adsorción tanto de As(III) como As(V) sobre los dos materiales de hierro empleados (Figura 4-27b) y d). Las tendencias de adsorción de ambas especies de arsénico son muy similares para ZVI y nZVI a iguales condiciones experimentales. Cuando se emplea ZVI como adsorbente el proceso parece desarrollarse en tres etapas. En el caso del As(III) la primera de ellas tiene lugar en el primer minuto de contacto, observándose una reducción de la cantidad de arsénico eliminada del medio del 5% y manteniéndose constante la concentración de arsénico durante 12 min; la segunda etapa comienza a partir de dicho tiempo y en ella tiene lugar un descenso acusado de la concentración de As(V), alcanzando una eliminación del 30% de la cantidad inicial de As(III) de la disolución en pocos minutos. Esta adsorción puede atribuirse a la formación de nuevos centros de adsorción en las partículas de ZVI que se generan por oxidación al estar en un medio ácido [247,304]. La tercera etapa comienza en torno a los 30 min y en ella se produce una eliminación progresiva del As(III) del medio con una velocidad más lenta que en la etapa anterior, llegando a reducir la concentración de arsénico un 45% con respecto a la cantidad inicial al término del experimento. Esta disminución en la velocidad de adsorción puede ser debida a que los nuevos centros de adsorción formados por oxidación del hierro metálico están menos accesibles al haberse completado la adsorción en la parte más superficial del material. La adsorción de As(V) sobre ZVI también se divide tres etapas similares a las observadas en la adsorción de As(III) para el mismo material, que se producen en los mismo tiempos del ensayo. En la primera etapa apenas se observa eliminación As(V), en la segunda se consigue eliminar un 30% del arsénico presente en la disolución y al término de la tercera etapa se reduce la cantidad de arsénico de la disolución un 58% con respecto a la cantidad inicial. Por otra parte, la adsorción de As(III) y As(V) sobre nZVI en medio ácido presentó dos etapas. La etapa inicial tiene lugar en los primeros 30 min del experimento y se produce la eliminación de un 83% de la cantidad inicial de As(III) y un 94% de la de As(V). La siguiente etapa de nuevo presenta una velocidad de adsorción más lenta, siendo la eliminación del arsénico del medio acuoso del 89% y >98%, para As(III) y As(V) respectivamente, al final del ensayo.

En la Tabla 4-10 se presentan los porcentajes de eliminación por adsorción de As(III) y As(V) en 180 minutos para 10 ppm de concentración inicial empleando 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI o nZVI en condiciones de pH natural y ácido.

**Tabla 4-10. Porcentaje y cantidad neta de As(III) y As(V) eliminado por adsorción sobre 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI o nZVI a pH natural y ácido (concentración inicial de arsénico: 10 ppm).**

| | | ZVI | nZVI |
|---|---|---|---|
| As(III) | pH 9,2 | 0%<br>0 ppm | 96%<br>9,6 ppm |
| | pH 3 | 45%<br>4,5 ppm | 89%<br>8,9 ppm |
| As(V) | pH 8,1 | 0%<br>0 ppm | 80%<br>8 ppm |
| | pH 3 | 58%<br>5,8 ppm | >98%<br>9,8 ppm |

Como puede observarse, los porcentajes de arsénico eliminado mediante adsorción sobre nZVI son muy superiores a los obtenidos con ZVI, tanto en medio básico como ácido. Esta diferencia puede ser debida a la diferencia del tamaño de partículas y, por tanto, la mayor área superficial que presenta nZVI en comparación con ZVI [249,305,306], lo que hace que exista un mayor número de centros de adsorción donde puede quedar retenido mayor cantidad de arsénico para una misma cantidad de material adsorbente. Sin embargo, el tamaño de partícula no es la única diferencia que presentan estos materiales. Como se observó en los análisis de TEM, las partículas de nZVI a diferencia de las de ZVI tienen una capa compuesta de óxidos e hidróxidos de hierro en su superficie, los cuales presentan una gran afinidad por el arsénico, por lo que nZVI presenta un mayor rendimiento en la adsorción [197,263].

Como se ha observado en estos experimentos, la adsorción de arsénico sobre las partículas de hierro está fuertemente condicionada por el valor del pH de la disolución. Este efecto se estudiará con más detenimiento en el estudio equilibrio de adsorción de arsénico empleando nZVI.

### 4.2.2.b) ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO UN SISTEMA COMBINADO DE $TiO_2$+ZVI

Para evaluar la adsorción que tiene lugar durante las reacciones fotocatalíticas cuando se emplea de forma conjunta $TiO_2$ + ZVI, se realizaron diferentes ensayos en ausencia de iluminación. Estos experimentos se llevaron a cabo con una concentración inicial de 10 ppm de As(III) o As(V) y una dosis de 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ y 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI, tanto en condiciones de pH básico (pH 9,2 para As(III) y pH 8,1 para As(V)) como ácido (pH 3).

En la Figura 4-28 pueden verse los perfiles de concentración relativa de arsénico en disolución frente al tiempo de contacto obtenidos al emplear el sistema combinado $TiO_2$+ZVI.

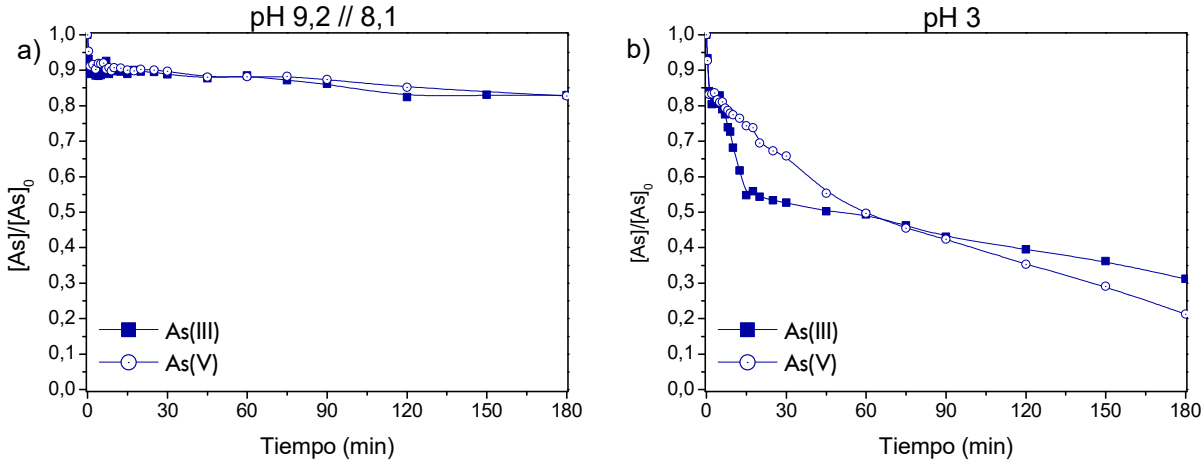


**Figura 4-28. Adsorción de 10 ppm de As(III) o 10 ppm de As(V) empleando como adsorbente $TiO_2$+ZVI (0,25 g·L$^{-1}$ y 0,1 g·L$^{-1}$, respectivamente) en medio a) básico y b) ácido.**

Como puede observarse, la adsorción de As(III) y As(V) sobre $TiO_2$ + ZVI presenta la misma tendencia en condiciones de pH básico. En el primer minuto del experimento se produce una disminución inmediata correspondiente al 10% de la concentración inicial de arsénico disuelto presente al comienzo del ensayo. A partir de esa primera etapa se produce un leve descenso gradual de la concentración de arsénico, llegando a eliminar un 18% de la concentración inicial de ambas especies al final del ensayo de adsorción. En condiciones de pH ácido, en el primer minuto se distingue una primera etapa de eliminación en la que tiene lugar una adsorción muy rápida de As(III) y As(V) sobre los materiales que corresponde a un 17% de la cantidad inicial de arsénico presente en la disolución, más acusada que la observada en medio básico. A partir de ese punto la adsorción de As(III) de la disolución tiene lugar en dos etapas diferenciadas como las que se observaron cuando se empleó únicamente ZVI como adsorbente. La primera etapa tiene lugar hasta el minuto 15 y en ella se observa una reducción de la cantidad de arsénico total del 45% con respecto a la cantidad inicial, a partir de dicho punto, la velocidad de adsorción de arsénico disminuye y mantiene prácticamente constante hasta el final del experimento donde se alcanza una eliminación del 69% del arsénico inicial presente en la disolución. Sin embargo, para As(V) estas etapas no están tan bien definidas, pero al término del ensayo la concentración As(V) se redujo un 78% con respecto a la inicial.

La eliminación observada durante el primer minuto de contacto entre los adsorbentes, $TiO_2$+ZVI, y el arsénico puede asociarse a la adsorción de arsénico sobre individual $TiO_2$, ya que este mismo

comportamiento se observó al emplear este material en la adsorción tanto de As(III) como As(V) (apartado 4.1.2a). Sin embargo, la tendencia en el decaimiento de la concentración de arsénico de la disolución observada en los ensayos a pH ácido durante el resto del experimento es similar a la vista en los ensayos adsorción con ZVI (apartado 4.2.2a), probablemente a la formación que se produce de nuevos centros de adsorción por la oxidación de la superficie estas partículas de hierro.

En Tabla 4-11 se presentan los porcentajes de As(III) y As(V) eliminados de la disolución mediante adsorción cuando se emplea el sistema combinado de $TiO_2$+ZVI y los sistemas individuales de $TiO_2$ P25 y ZVI, todo ello tanto medio para básico como ácido.

**Tabla 4-11. Porcentaje y cantidad de As(III) y As(V) eliminado por adsorción sobre 0,25 g/L de $TiO_2$ P25 + 0,1 g/L de ZVI en medio básico y ácido.**

| | | $TiO_2$+ZVI | $TiO_2$ P25 | ZVI |
|---|---|---|---|---|
| **As(III)** | **pH 9,2** | 18%<br>1,8 ppm | 19%<br>1,9 ppm | 0%<br>0 ppm |
| | **pH 3** | 69%<br>6,9 ppm | 3%<br>3 ppm | 48%<br>4,8 ppm |
| **As(V)** | **pH 8,1** | 17%<br>1,7 ppm | 9%<br>0,9 ppm | 0%<br>0 ppm |
| | **pH 3** | 78%<br>7,8 ppm | 15%<br>1,5 ppm | 56%<br>5,6 ppm |

Como se puede observar, los porcentajes de eliminación de arsénico mediante adsorción son superiores al emplear el sistema combinado $TiO_2$+ZVI en comparación con los obtenidos para los sistemas individuales de dichos materiales, $TiO_2$ y ZVI, en condiciones análogas, excepto para la adsorción de As(III) a valor de pH natural. Estas mejoras muestran que se produce un efecto sinérgico de ambos materiales. Por otra parte, y como era de esperar, la cantidad de arsénico adsorbido al final de los experimentos fue mayor cuando el pH de trabajo fue ácido, debido a la mayor adsorción que se produce sobre los óxidos e hidróxidos de hierro que se forman en estas condiciones sobre las partículas de ZVI.

### 4.2.2.c) Influencia de la coexistencia de As(III) y As(V) en disolución en la adsorción sobre nZVI

El estudio de la adsorción conjunta de las especies de As(III) y As(V) en disolución se llevó a cabo para comprender mejor la eliminación de arsénico que tiene lugar durante el proceso fotocatalítico, donde ambas especies pueden estar presentes simultáneamente en el medio acuoso. Para este estudio se empleó una dosis de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de nZVI para una concentración inicial de 10 ppm de As(III) y 10 ppm de As(V) tanto en medio básico (pH 8,9) como ácido (pH 3).

En la Figura 4-29 se presentan los perfiles de concentración relativa de cada una de las especies de arsénico con respecto a su concentración inicial frente al tiempo obtenidos de estos experimentos.

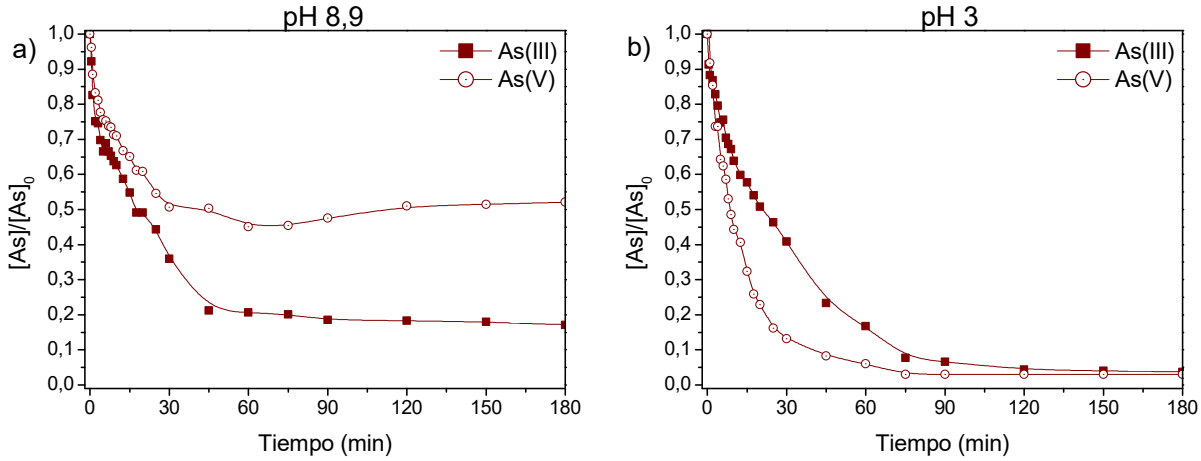


**Figura 4-29. Influencia de la coexistencia de As(III) y As(V) (10 ppm de As(III) y 10 ppm de As(V))en la adsorción sobre 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de nZVI en medio a) básico y b) ácido.**

Como se observa, en los primeros 5 min del ensayo tiene lugar una rápida una disminución de la concentración de ambas especies, As(III) y As(V), de forma análoga a los resultados obtenidos en presencia de sólo una de las dos especies (Figura 4-27). Posteriormente, se produce un descenso gradual con una menor velocidad de la concentración de arsénico en la disolución. En medio básico, durante los primeros 15 min no se aprecian diferencias significativas en la cinética de eliminación de As(III) y As(V), sin embargo, a partir de ese punto, se produce un descenso en la velocidad de adsorción de As(V) con respecto a la de As(III). La concentración para ambas especies desciende regresivamente hasta llegar a un 48% de la cantidad inicial presente de As(V) a los 30 min y un 88% para As(III) a los 45 min, manteniendo prácticamente constante hasta el final del ensayo. En medio ácido, la cinética de adsorción de As(V) sobre nZVI es más rápida que la de As(III). Tras 30 min, se elimina de la disolución más del 85% del As(V) inicialmente presente, frente al 60% de As(III). No obstante, tras 120 min, la concentración de ambas especies en la disolución disminuye en un 95% respecto a la inicial.

En Tabla 4-12 se presentan los porcentajes y cantidad de As(III) y As(V) eliminados de la disolución mediante adsorción cuando coexisten ambas especies de arsénico tanto en medio ácido como básico con respecto a la concentración inicial de cada una de las especies y con respecto al total de arsénico de la disolución.

**Tabla 4-12. Porcentaje y cantidad neta de As(III) y As(V) eliminado por adsorción sobre 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI en medio básico y ácido.**

| | pH 8,9 | pH 3 |
|---|---|---|
| **As(III)** | 88%<br>8,8 ppm | 95%<br>9,5 ppm |
| **As(V)** | 48 %<br>4,8 ppm | 95%<br>9,5 ppm |
| **As(III) + As(V)** | 68 % | 95% |

Como puede verse, la eliminación de arsénico cuando As(III) y As(V) coexisten en la disolución es mayor en medio ácido que básico. En medio básico, la adsorción de As(III) está favorecida con respecto a la de As(V), sin embargo, en medio ácido, ambas especies se adsorbieron por igual.

### 4.2.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO nZVI

Tras el estudio cinético del proceso de adsorción de arsénico sobre los materiales de hierro se llevó a cabo el estudio en profundidad del equilibrio de adsorción de As(III) y As(V). Este análisis se realizó únicamente para nZVI por ser el material con el que mejores resultados se habían obtenido en los experimentos previos de adsorción.

Las isotermas de adsorción se determinaron para un amplio intervalo de concentración inicial de As(III) y As(V), de 1 a 250 ppm, para los valores de pH: 3, 5, 7, 8,1 para As(V) (pH natural), 9,2 para As(III) (pH natural) y 12 y empleando una carga de nZVI de 1 g·L$^{-1}$. Estos experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 °C) durante un tiempo de equilibrio de 24 h.

Los datos experimentales se ajustaron mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips con el fin de analizar los datos de equilibrio que describen la relación entre la cantidad de arsénico adsorbido sobre nZVI y su concentración en la disolución al término de los experimentos.

### 4.2.3.a) ADSORCIÓN DE As(III) SOBRE nZVI

Las isotermas de adsorción de As(III) sobre nZVI obtenidas a partir de los resultados experimentales realizados a temperatura ambiente para los valores de pH: 3, 5 ,7, 9,2 y 12 y su ajuste a los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips se presentan en la Figura 4-30.

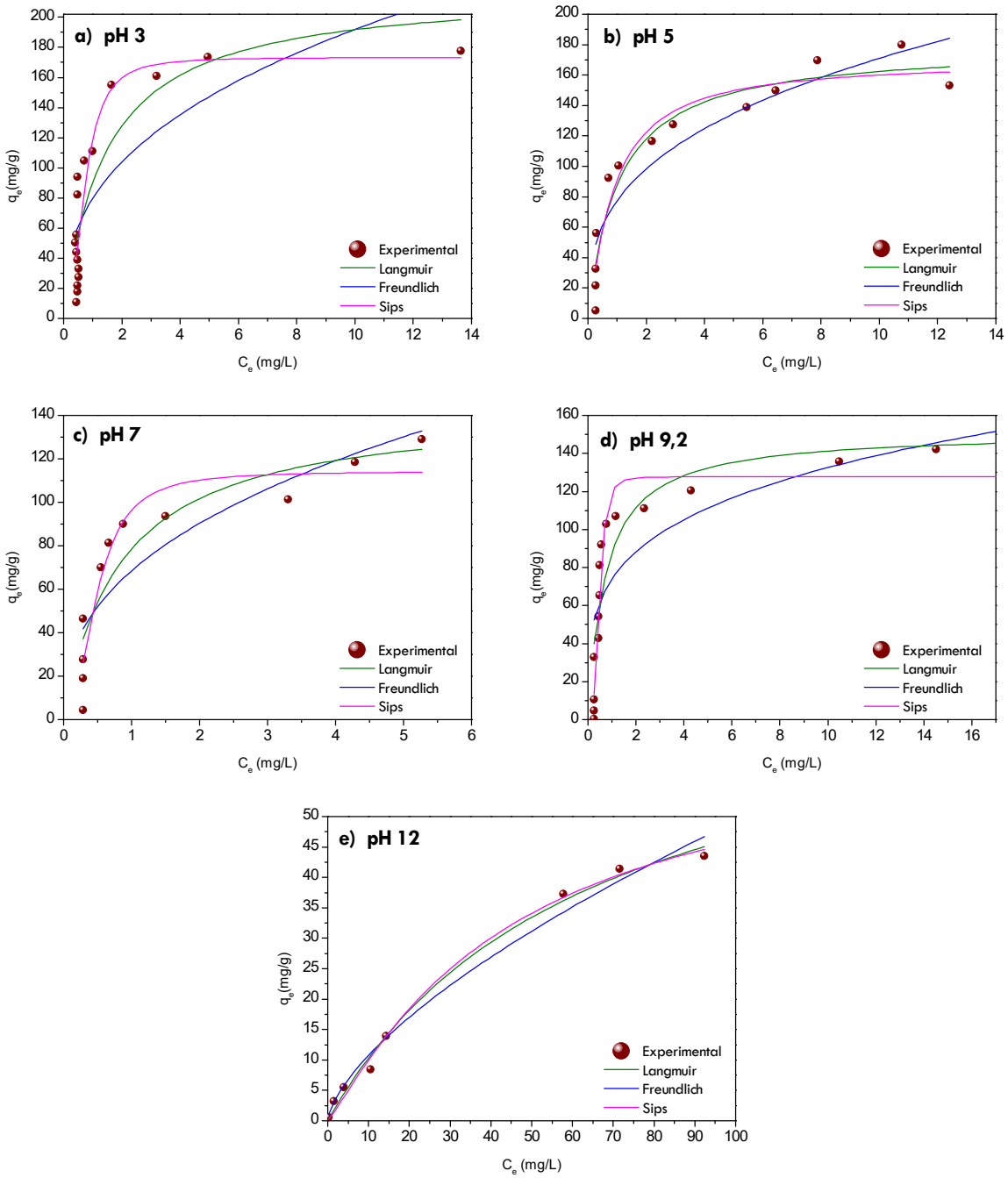


**Figura 4-30. Isotermas experimentales de adsorción de As(III) sobre nZVI y ajustes de las mismas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7, d) pH 9,2, e) pH 12.**

El comportamiento observado en las isotermas de adsorción se asocia con los modelos H2 de la clasificación propuesta por Giles [193], donde el adsorbente y adsorbato presentan una gran afinidad, y a las isotermas de tipo I según la clasificación de la IUPAC [273]. Sin embargo, cuando el pH del medio es muy básico la pendiente inicial de la isoterma es menos acusada, correspondiendo en este caso al comportamiento asociado a las isotermas H1. En general, las se puede observar que cuando la concentración de As(III) en el equilibrio es baja las isotermas presentan una elevada pendiente, lo que indica una gran cantidad de arsénico adsorbido en esos valores de concentración, y conforme aumenta la concentración de arsénico en la disolución la pendiente se hace menos acusada.

Los parámetros de adsorción de las isotermas calculados a partir de los mejores ajustes de los datos experimentales a los modelos teóricos de equilibrio de Langmuir, Freundlich y Sips se muestran en la Tabla 4-13.

**Tabla 4-13. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a las isotermas de adsorción experimentales de As(III) sobre nZVI, junto con los correspondientes coeficientes de regresión.**

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Sips | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **pH** | $Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$) | **b** ($L \cdot mg^{-1}$) | $R^2$ | $K_f$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$) | **n** | $R^2$ | $Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$) | **b** ($L \cdot mg^{-1}$) | **n** | $R^2$ |
| **3** | 219 | 0,70 | 0,78 | 78 | 0,38 | 0,65 | 173 | 2,19 | 2,43 | 0,95 |
| **5** | 179 | 0,96 | 0,93 | 77 | 0,34 | 0,86 | 169 | 1,16 | 1,16 | 0,94 |
| **7** | 144 | 1,20 | 0,85 | 69 | 0,39 | 0,78 | 114 | 5,37 | 2,34 | 0,91 |
| **9,2** | 151 | 1,39 | 0,82 | 74 | 0,25 | 0,64 | 128 | 14,91 | 3,56 | 0,94 |
| **12** | 76 | 0,02 | 0,99 | 2,4 | 0,66 | 0,99 | 65 | 0,01 | 1,13 | 1,00 |

Como puede observarse en la tabla, el modelo teórico de Freundlich es el que presenta los valores más bajos de coeficiente de regresión en comparación con los modelos de Langmuir y Sips. Entre esos modelos los datos experimentales se reproducen mejor con el modelo de Sips, obteniéndose valores más altos coeficiente de regresión de las representaciones no lineales ($R^2 \geq 0,91$). Por esto, las capacidades de adsorción y los parámetros obtenidos a partir de los resultados experimentales se comentan en función del ajuste al modelo de Sips. El hecho de que los datos experimentales se ajusten a este modelo indica que la adsorción de As(III) sobre nZVI se

produce en forma de monocapa en su superficie, sin embargo, lo hace con un cierto grado de heterogeneidad.

La intensidad entre el adsorbato y adsorbente (parámetro b) presenta una tendencia creciente conforme aumenta el pH de la disolución, presentando su máximo valor cuando para valor de pH 9,2.

Los valores más elevados de capacidad máxima de adsorción de As(III) sobre nZVI ($Q_0$) determinado por el ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de Sips se obtienen cuando el pH de la disolución es ácido, siendo estos de 173 y 169 $mg \cdot g^{-1}$ para los valores de pH de 3 y 5 respectivamente. Para el resto de los valores de pH la capacidad máxima de adsorción calculada con el modelo es inferior, aunque cuando el pH de la disolución es el natural (pH 9,2) se produce un ligero aumento (capacidad máxima de 128 $mg \cdot g^{-1}$) para disminuir notablemente al aumentar el valor del pH a 12, condiciones para las que se obtiene un valor de capacidad de adsorción de 65 $mg \cdot g^{-1}$.

En la Figura 4-31a) se han representado las isotermas de adsorción experimentales ajustadas mediante el modelo teórico de Sips para visualizar globalmente el efecto del pH en el proceso de adsorción de As(III) sobre nZVI. En la Figura 4-31b) también puede observarse este efecto del pH sobre la máxima capacidad de adsorción teórica obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Sips en comparación con la cantidad máxima obtenida experimentalmente para distintos valores de pH estudiados.

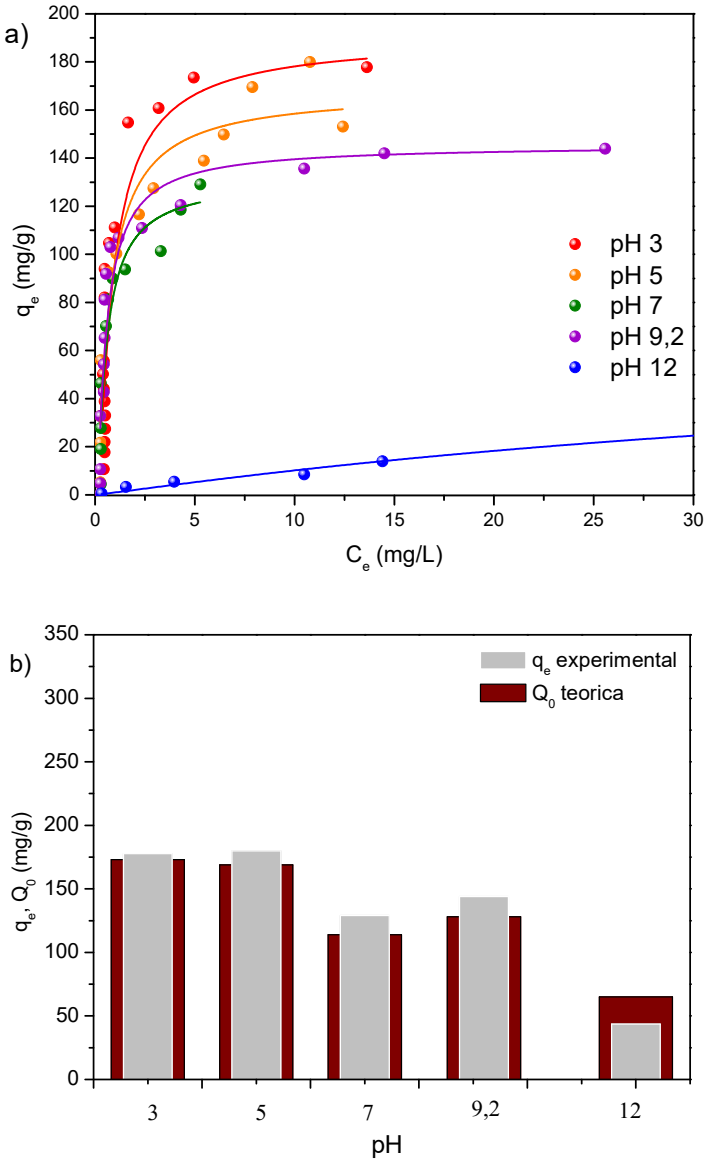


**Figura 4-31. a) Isotermas experimentales de adsorción de As(III) sobre nZVI en función del pH y ajuste al modelo teórico de Sips; b) cantidades máximas de adsorción obtenidas experimentalmente y cantidades máximas de adsorción teóricas según el modelo de Sips a diferentes valores de pH.**

Los valores de capacidad máxima de adsorción, tanto teóricos como experimentales, siguen el mismo comportamiento que las isotermas de adsorción ya que a medida que se incrementa el valor de pH de forma general se produce una disminución de la adsorción de As(III) sobre nZVI, especialmente acusada cuando el valor del pH es 12.

Como puede observarse en la Figura 4-31b), los valores experimentales de capacidades máximas de adsorción obtenidos en los experimentos muy similares a los teóricos obtenidos mediante el ajuste de estos al modelo teórico de Sips, siendo esto resultado de una buena caracterización de la isoterma. Los valores experimentales presentaron valores ligeramente

superiores a los teóricos excepto para los experimentos llevados a pH 12, donde el valor teórico es superior al experimental.

La máxima capacidad de adsorción de As(III) experimental tuvo un valor máximo de 173 $mg \cdot g^{-1}$ para pH 3. Sin embargo, cuando dicho parámetro fue determinado por el ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo teórico de Sips para iguales condiciones presentó un valor ligeramente superior (177 $mg \cdot g^{-1}$).

Comparando con otros estudios, el valor obtenido en este trabajo de la capacidad máxima de adsorción teórica de As(III) sobre las nanopartículas de hierro metálico (173 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 3 y 114 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7) es considerablemente superior. Kanel y colaboradores sintetizaron partículas de nZVI que presentaron una capacidad de adsorción de As(III) de 3,5 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7 calculada a partir de la ecuación de Freundlich [43]. Tanboonchuy y colaboradores obtuvieron que la capacidad máxima de adsorción según el modelo teórico de Langmuir de las partículas de nZVI sintetizadas por ellos fue en torno a 39 $mg \cdot g^{-1}$ tanto para valor de pH 4 y 7 [307]. Ambos autores con valores muy por debajo de la capacidad de adsorción de As(III) que presentan las nanopartículas de hierro metálico sintetizadas en este trabajo.

Puesto que la mayoría de los trabajos sobre eliminación de arsénico mediante adsorción emplean nZVI soportado para evitar la aglomeración de las sus partículas, a continuación, se presentan los valores de capacidad de adsorción para nZVI soportado. Las partículas de nZVI sintetizadas por Zhu y colaboradores y soportadas sobre carbón activado presentaron una capacidad máxima de adsorción de As(III) teórica según el modelo teórico de Langmuir de 18,2 $mg \cdot g^{-1}$ para un valor de pH neutro [212]. Whang y colaboradores sintetizaron nZVI sobre óxido de grafeno reducido y obtuvieron a partir del ajuste de sus datos experimentales al modelo teórico de Langmuir una capacidad máxima de adsorción de As(III) de 35,83 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7 [308]. Bhowmick y colaboradores [211] describieron que la capacidad máxima de adsorción de As(III) sobre nZVI sintetizo sobre montmorillonita, según el ajuste de sus datos experimentales al modelo de Langmuir fue de 59,9 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7. Li y colaboradores [309] sintetizaron nZVI sobre zeolitas que presentaron una capacidad máxima de adsorción de 12,84 $mg \cdot g^{-1}$ cuando el pH del medio fue 6, empleando para el cálculo de dicho parámetro la ecuación de Langmuir.

El comportamiento observado de la capacidad de adsorción con respecto al pH del medio es resultado de la combinación de varios factores que afectan al proceso de adsorción sobre el material nZVI [212]. Uno de estos factores es la posible atracción o repulsión electrostática entre las especies de As(III) presentes en el medio acuoso y las partículas de nZVI, por lo tanto, el punto isoeléctrico del material adsorbente y la especiación del arsénico en función del pH son determinantes en este punto. Según el diagrama de especiación del As(III) (Figura 4-9), a valores

de pH inferiores a 9 la especia neutra $H_3AsO_3$ predomina en la disolución, mientras que la especie $H_2AsO_3^-$ lo hace para los valores de pH superiores a 9,2. Por otra parte, según diversos autores, el punto isoeléctrico de nZVI se encuentra en un intervalo de valores de pH de 7,5 a 8,3 [43,218,310–312], por lo que a valores de pH superiores la carga neta superficial de estas partículas será negativa. A valores de pH superiores a 9,2 la desprotonación/disociación del $H_3AsO_3$ juega un papel importante en el proceso de adsorción, ya que aparecen las especies negativas $H_2AsO_3^-$ y $HAsO_3^{2-}$ en la disolución produciéndose una repulsión electrostática entre estas y la superficie del material nZVI cargada negativamente con grupos Fe(III)-$O^-$ [43], lo que explica la menor adsorción observada al aumentar el pH a valores superiores de 9,2 [211,312]. Sin embargo, las especies neutras aún presentes en estas condiciones pueden adsorberse sobre centros de adsorción neutros (Fe-OH) presentes en la superficie de las partículas de nZVI, los cuales interaccionan fuertemente con el As(III). Para valores de pH menores de 9,2 las fuerzas electrostáticas no desempeñan un papel importante en la adsorción ya que el As(III) está presente predominantemente en la disolución en su forma neutra [211,212]. En estas condiciones, se puede plantear, por tanto, que la adsorción de $H_3AsO_3$ neutro sobre la superficie de nZVI debe tener lugar mediante la formación de complejos favorecidos por la presencia de óxidos/hidróxidos de hierro en el material nZVI. Kanel y colaboradores [43] obtuvieron que durante la adsorción de 1 ppm de As(III) sobre nZVI tenía lugar la variación del punto isoeléctrico de las partículas de este adsorbente de 7,8 a 7,0. El motivo sería la oxidación de nZVI a $Fe^{2+}$ acuosos y a los distintos productos de corrosión como oxi-hidróxidos de Fe(III)/Fe(II), magnetita o lepidocrocita, basándose en el hecho de que un desplazamiento del punto isoeléctrico a valores de pH más bajos es característico de formación de complejos de esfera interna, por lo que propusieron este tipo de interacción entre las especies $H_3AsO_3$ y $H_2AsO_3^-$ y el Fe(III) superficial en entorno de coordinación octaédrico. Manning y colaboradores [250] y Bhowmick y colaboradores [211] determinaron además que el complejo de esfera interna formado entre el arsénico y los óxidos/hidróxidos de hierro era un complejo bidentado. La mayor capacidad de adsorción de As(III) en medio ácido se explicaría por la mayor presencia de óxidos e hidróxidos de hierro en la superficie de las partículas de nZVI, puesto que es en estas condiciones cuando su generación está favorecida y, por tanto, el material presentaría una mayor capacidad de adsorción [43,224,313,314]. Como se ha mostrado previamente en los experimentos de cinética de adsorción sobre ZVI y nZVI (apartado 4.2.2) la presencia de estos óxidos en estas partículas es fundamental para que tenga lugar la adsorción de arsénico.

#### 4.2.3.b) ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE nZVI

Los resultados de adsorción de As(V) sobre nZVI se presentan en la Figura 4-32 para los valores de pH 3, 5, 7, 8,1 y 12. En estos experimentos se empleó una carga de nZVI de 1 $g \cdot L^{-1}$ y diferentes

concentraciones de As(V) comprendidas en el intervalo de concentración de 1 hasta 250 ppm. Las líneas en las figuras representan el ajuste a los datos experimentales de los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips.

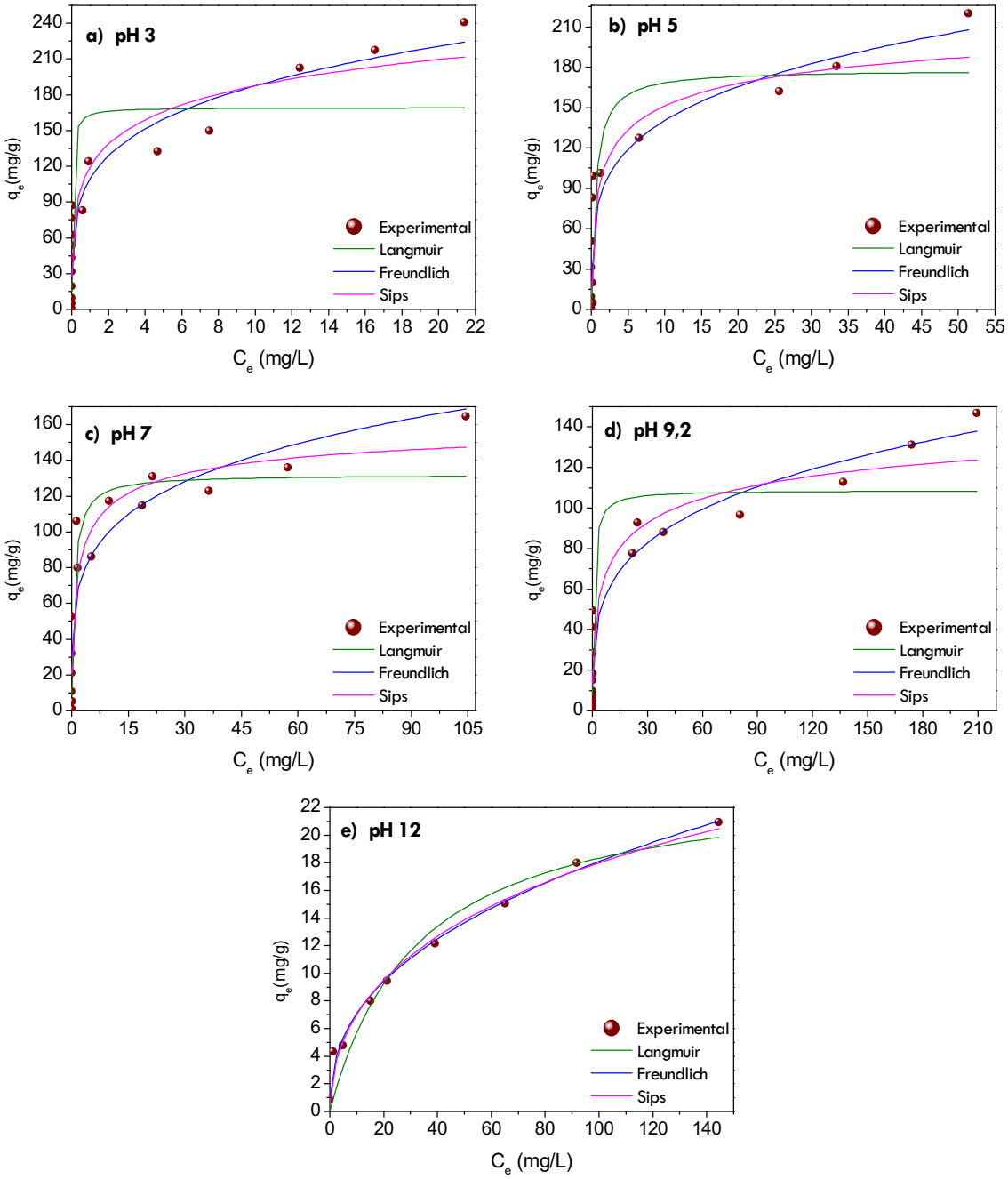


**Figura 4-32. Isotermas experimentales de adsorción y ajustes de las mismas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips de As(V) sobre nZVI para a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7, d) pH 9,2, e) pH 12.**

Según la clasificación de las isotermas para adsorción en disolución propuesta por Giles [193], las isotermas se ajustan al comportamiento de las tipo H1 y H2, asociadas a una elevada afinidad entre adsorbente y adsorbato, excepto cuando el valor del pH es 12, que se asocia con una isoterma L1, donde la afinidad no es tan fuerte. Este comportamiento también puede ser asociado a las isotermas de tipo I de la clasificación de la IUPAC [273] para todos los valores de pH estudiados menos pH 12 que se corresponde con el tipo II. Para las condiciones de pH estudiadas pequeños valores de concentración de As(V) en el equilibrio se observa una elevada pendiente, pero a medida que aumenta la concentración de arsénico remanente en la disolución esta se hizo menos acusada.

Como se observa, el pH del medio tiene un importante papel en la adsorción de As(V) sobre las nanopartículas de hierro metálico, ya que este no solo va a condicionar las especies de arsénico presentes en el agua, sino también la carga superficial que presentan estas partículas [253].

Los parámetros de adsorción de las isotermas para los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips a los que se han ajustado de los experimentales se muestran en Tabla 4-14.

**Tabla 4-14. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a las isotermas de adsorción experimentales de As(V) sobre nZVI, junto con los correspondientes coeficientes de regresión.**

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Sips | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **pH** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **$R^2$** | **$K_f$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** |
| **3** | 169 | 24,6 | 0,76 | 106 | 0,23 | 0,91 | 317 | 0,63 | 0,35 | 0,89 |
| **5** | 178 | 1,73 | 0,79 | 81 | 0,24 | 0,86 | 242 | 0,60 | 0,45 | 0,86 |
| **7** | 132 | 1,39 | 0,86 | 60 | 0,22 | 0,86 | 169 | 0,65 | 0,51 | 0,89 |
| **8,1** | 109 | 1,37 | 0,87 | 34 | 0,26 | 0,94 | 166 | 0,29 | 0,43 | 0,93 |
| **12** | 24 | 0,03 | 0,95 | 2,8 | 0,41 | 0,99 | 65 | 0,04 | 0,50 | 0,99 |

El ajuste de los modelos teóricos fue algo peor para el As(V) que para el As(III). Los modelos que mejor representan el comportamiento de la adsorción de As(V) sobre nZVI son el de Freundlich y Sips. Para una mejor comparación se ha seleccionado el modelo de Sips, puesto que en los experimentos de adsorción anteriores ha sido el que ha presentado un mejor ajuste a los datos.

La intensidad entre adsorbato y adsorbente (b en la ecuación de Sips) presenta los mayores valores cuando el pH de la disolución es ácido o neutro (0,60-0,65 $L \cdot mg^{-1}$), reduciéndose considerablemente cuanto más se incrementa el valor del pH del medio en medio básico, lo que indica que la interacción entre el As(V) y nZVI está favorecida a pH ácidos y neutros.

Antes de evaluar la capacidad de adsorción conviene resaltar que en el intervalo de concentración estudiado (1-250 ppm) no se ha llegado a la saturación de los materiales en todos los valores de pH.

En la Figura 4-33a) se representan las isotermas de adsorción ajustadas mediante el modelo teórico de Sips, con el fin de evaluar en mayor detalle el efecto del pH en el proceso de adsorción de As(III) sobre nZVI. En la Figura 4-33b) puede observarse como varía la capacidad máxima de adsorción teórica y experimental de As(V) para los distintos valores de pH estudiados.

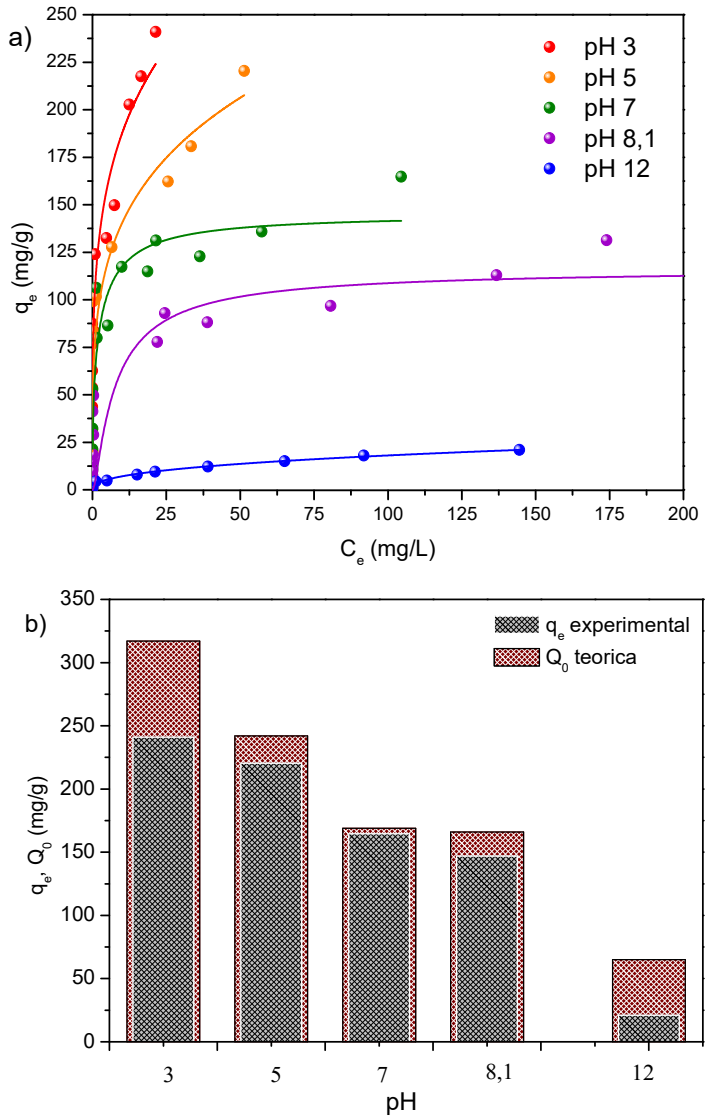


**Figura 4-33. a) Isotermas experimentales de adsorción de As(V) sobre nZVI en función del pH y ajuste al modelo teórico de Sips; b) cantidades máximas de adsorción obtenidas experimentalmente y cantidades máximas de adsorción teóricas según el modelo de Sips a diferentes valores de pH.**

Como ya ocurría con el As(III), la capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre nZVI está muy marcada por la influencia del pH de la disolución. A medida que se incrementa el valor del pH del medio se produce una progresiva reducción de la adsorción de As(V) sobre las nanopartículas de hierro metálico.

La capacidad máxima de adsorción de As(V) que presenta el nZVI, determinada por el ajuste de los resultados al modelo teórico de Sips, es mayor a medida que disminuye el valor de pH del medio. Este parámetro tiene un valor de 317 $mg \cdot g^{-1}$ y de 242 $mg \cdot g^{-1}$ para valores de pH 3 y 5,

respectivamente. A medida que se aumenta el pH la capacidad de adsorción disminuye, presentando valores muy similares cuando el valor de pH de la disolución es 7 y 8,2, con unos valores de 169 $mg \cdot g^{-1}$ y 166 $mg \cdot g^{-1}$, respectivamente. Cuando el pH del medio es muy básico, pH 12, la capacidad máxima de adsorción de As(V) decrece considerablemente, siendo de 65 mg de arsénico presente en el medio por cada gramo de nZVI empleado.

Los valores teóricos de capacidad máxima de adsorción de As(V) que presentan la mayor diferencia con los valores experimentales son los obtenidos en los experimentos realizados a valor de pH 3 y 12. Estas diferencias pueden ser explicadas por el hecho de que las isotermas no caracterizan con detalle la zona de la meseta debido a la falta de datos experimentales en esa región. Sin embargo, esta diferencia disminuye de forma significativa para los valores de pH 5 y 8,1. Cuando el pH de la disolución es neutro, el valor teórico de capacidad máxima de adsorción fue muy similar al obtenido experimentalmente, 164,68 y 169 $mg \cdot g^{-1}$ respectivamente.

La capacidad de adsorción máxima teórica calculada en el presente trabajo para nZVI fue de 317 $mg \cdot g^{-1}$ cuando el valor del pH de la disolución fue 3, valor superior a los determinados por otros autores en bibliografía para nanopartículas de hierro cero. Las partículas nZVI soportadas sobre carbón activo sintetizadas por Zhu y colaboradores presentaron un valor de capacidad máxima de adsorción de As(V) de 12 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7, según el ajuste de sus datos experimentales al modelo teórico de Langmuir [212]. Whang y colaboradores sintetizaron nZVI soportadas sobre óxido de grafeno reducido, las cuales presentaron un valor teórico de capacidad máxima de adsorción según el modelo de Langmuir de 29,04 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7 [308]. Bhowmick y colaboradores obtuvieron una capacidad máxima de adsorción de As(V) sobre nZVI soportadas sobre montmorillonita de 45,5 $mg \cdot g^{-1}$ a pH 7, según el ajuste de sus datos experimentales al modelo de Langmuir [211]. Li y colaboradores [309] sintetizaron nZVI sobre zeolitas que presentaron una capacidad máxima de adsorción de 12,84 $mg \cdot g^{-1}$ cuando el pH del medio fue 6, empleando para el cálculo de dicho parámetro la ecuación de Langmuir.

Teniendo en cuenta la variación de la capacidad de adsorción de As(V) observada en función del pH de la disolución y que según el diagrama de especiación de As(V) (Figura 4-13) en el intervalo de valores de pH estudiado (3-12) se suceden en el siguiente orden las especies: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y $AsO_4^{3-}$ ($pK_{a1}$ = 2,20, $pK_{a2}$ = 6,94, y $pK_{a3}$ = 11,50, respectivamente), el proceso de adsorción de As(V) sobre nZVI parece estar controlado por fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión entre las especies de As(V) presentes en el medio y la carga neta superficial de las partículas de hierro. A valores de pH por debajo del punto isoeléctrico de nZVI ($pH_{pzc}$ 7,5-8,3 [43,218,311,312,315]) la adsorción de las especies oxianiónicas de As(V) sobre este material se encuentra favorecida al presentar su superficie una carga neta positiva. Cuanto más descienda el

pH del medio respecto al valor $pH_{zpc}$ habrá una mayor atracción entre As(V) y nZVI, lo que se traduce en el aumento de la adsorción observado experimentalmente. Además, hay que tener en cuenta que la formación de óxidos e hidróxidos de hierro sobre las partículas nZVI es superior en medio fuertemente ácido por lo que el número de centros de adsorción aumenta y con ello se incrementa la adsorción de As(V) [249,302]. Al incrementar el valor de pH de la disolución por encima del $pH_{pzc}$ la superficie de las partículas de nZVI está cargada negativamente, por lo que muestra una menor atracción hacia especies aniónicas de As(V) presentes en el medio, $HAsO_4^{2-}$ y $AsO_4^{3-}$ y, por lo tanto, una menor capacidad de adsorción, presentado el valor más bajo cuando el pH de la disolución es 12 (65 $mg \cdot g^{-1}$). Este descenso de la adsorción con el aumento del pH del medio ha sido también documentado en trabajos previos de adsorción de arseniato en ferrihidrita [226] y hierro metálico [211,249,253,316].

De manera análoga a As(III), la adsorción de As(V) sobre la superficie de los óxidos/hidróxidos de hierro formados sobre las nZVI se produce mediante un mecanismo de complejación interna bidentados de esfera [211,250]. En la Figura 4-34 se presenta un esquema de los posibles complejos formados entre el As(V) sobre goethita.

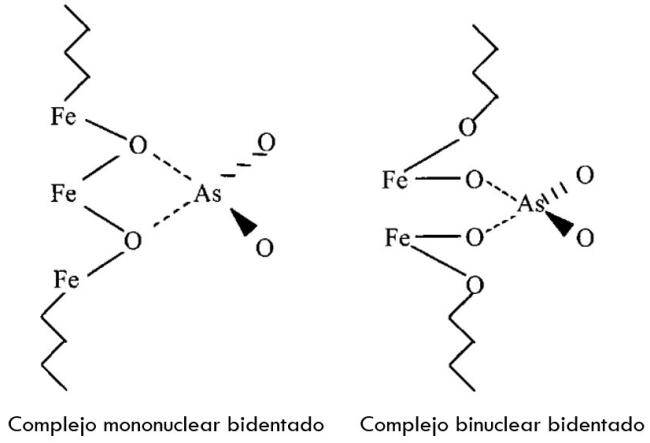


**Figura 4-34. Esquema de los complejos mononucleares bidentados y binucleares bidentados propuestos para el mecanismo de adsorción de As(V) sobre goethita (Adaptado de** [317]**).**

Los valores de capacidad máxima de adsorción de As(V) que presentan las nanopartículas de hierro metálico sintetizadas son mayores a los obtenidos en los ensayos de adsorción de As(III). La diferencia entre los valores de ambas especies de arsénico se hace más pequeña a medida que se incrementa el valor del pH de la disolución.

### 4.2.4. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO HIERRO METÁLICO

Para el tratamiento de aguas contaminadas con As(III) mediante fotocatálisis heterogénea se emplearon las partículas de hierro metálico, de tamaño micro- y nanométrico, tanto en sistemas individuales como combinados. En el sistema fotocatalítico combinado también se llevó a cabo la determinación de la cantidad óptima de ZVI. Además, en todos los experimentos se evaluó la influencia del pH de la disolución al realizar los experimentos tanto en condiciones básicas (pH 9,2) como ácidas (pH 3).

#### 4.2.4.a) SISTEMA INDIVIDUAL DE HIERRO METÁLICO (ZVI Y nZVI)

En primer lugar, se llevó a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales de hierro ZVI y nZVI para la eliminación de As(III) de la disolución. Para ello se empleó 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI o nZVI y una concentración inicial de 10 ppm de As(III) en medio básico (pH natural, 9,2) y ácido (pH 3).

En la Figura 4-35 se muestran los perfiles de las concentraciones de As(III) y As(V) en disolución frente al tiempo de reacción para estos experimentos.

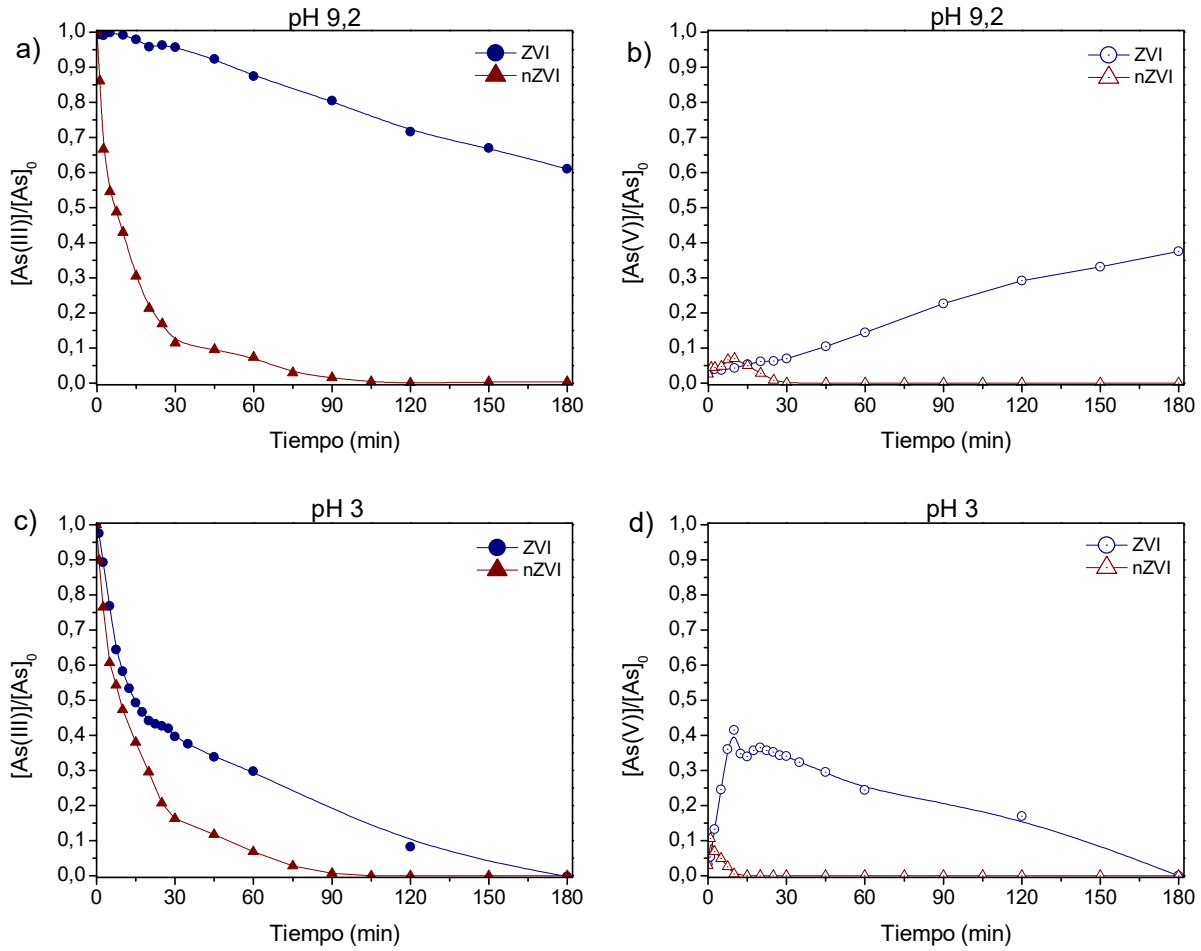


**Figura 4-35. a) y c) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) y d) formación de As(V) empleando 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI y nZVI en medio básico (a y b) y ácido (c y d).**

Como puede observarse en la figura anterior, la velocidad de eliminación de As(III) es mayor cuando se emplean las nanopartículas de hierro sintetizadas en comparación con las de hierro micrométrico comercial, tanto en condiciones ácidas como básicas. Cuando el pH del medio es 9,2, la eliminación de As(III) únicamente se completa cuando se emplea nZVI, siendo necesarios 120 min para que la concentración de As(III) en la disolución sea inferior al límite de detección. A diferencia de este resultado, con solo ZVI se consigue una eliminación correspondiente al 40% de la concentración inicial de As(III) en 180 min. Por otra parte, en las reacciones realizadas en medio ácido con nZVI y ZVI son necesarios 105 y 180 min, respectivamente, para conseguir la eliminación de As(III) de la disolución.

En medio básico, el perfil de eliminación de As(III) en presencia de ZVI es muy similar al observado en el experimento de fotooxidación realizado en condiciones similares. No obstante, la eliminación de As(III) alcanzada mediante fotooxidación no superó el 20% de la concentración inicial (Figura 4-15), mientras que en presencia de ZVI se elimina el 40% de As(III) en el mismo

tiempo de irradiación. Esto indica, por tanto, que la presencia de ZVI también contribuye a la eliminación de As(III) del medio. Por otra parte, el perfil de decaimiento de la concentración de As(III) cuando se emplean las partículas de nZVI es muy similar al observado durante los primeros 45 min en el experimento de adsorción realizado con el mismo material para condiciones análogas (Figura 4-27a). En los primeros 5 min se observa una eliminación del 25% de la concentración inicial de As(III) presente en la disolución, lo cual puede ser debido en su mayor parte a la adsorción de As(III) sobre los óxidos/hidróxidos de hierro preexistentes en las partículas de nZVI los cuales presentan una elevada afinidad por el arsénico. Hasta el minuto 30, se produce el decaimiento constante de la concentración de As(III) llegando a eliminar el 88% de la concentración inicial de As(III). A partir de ese momento, de los 30 min, se produce una reducción de la velocidad de eliminación de As(III) alcanzando en presencia de nZVI una concentración próxima a 0 ppm tras 120 min. Estos resultados son mejores que los observados en los experimentos de adsorción (Figura 4-27a), donde en las mismas condiciones únicamente se consigue eliminar el 95% de la concentración de arsénico tras 180 min. La mejora observada en la eliminación de As(III) en el sistema fotocatalítico con nZVI en comparación con experimentos de adsorción en condiciones análogas puede ser resultado de la fotooxidación que sufre el As(III) al ser irradiado (Figura 4-15), la oxidación que sufre el As(III) por las diferentes especies radicalarias formadas en la disolución derivadas de la oxidación de las partículas de hierro (ROS) y/o a una adsorción sobre nZVI.

Los perfiles de disminución de la concentración de As(III) en el sistema irradiado con ZVI y nZVI en condiciones de pH ácido muestran una cinética de desaparición de As(III) más rápida que la observada mediante fotooxidación (Figura 4-15) o mediante adsorción en oscuridad (Figura 4-27). En la reacción fotocatalítica llevada a cabo con ZVI se observa que en los primeros 5 min se produce la eliminación del 23% de la concentración inicial de As(III), porcentaje significativamente mayor al observado al irradiar la disolución en ausencia de las partículas de hierro y en el experimento de adsorción llevado a cabo en las mismas condiciones. Durante el resto de reacción, se observa también que la eliminación de As(III) mejora con respecto a los experimentos de fotooxidación y adsorción, ya que la concentración de As(III) en la disolución se reduce a medida que se incrementa el tiempo de reacción, hasta aproximarse a 0 ppm tras 180 min. Cuando se emplea nZVI el perfil de concentración de As(III) de la reacción fotocatalítica es muy similar al de adsorción (Figura 4-27c). En los primeros 30 min se produce una rápida eliminación de aproximadamente el 80% de la concentración inicial de As(III) en ambos experimentos. Sin embargo, conforme aumenta el tiempo de reacción la concentración de As(III) del medio disminuye alcanzando una concentración próxima a 0 ppm trascurridos 90 min desde el comienzo de la reacción, valor que no alcanzado en los experimentos de adsorción.

Estos resultados revelan el efecto positivo de la contribución de la irradiación en la eliminación de As(III) con hierro metálico, efecto también observado por otros autores [302,319,320]. El mecanismo por el cual se elimina el arsénico del medio acuoso no está claro. Parte de la oxidación de As(III) observada puede explicarse considerando que en medio ácido el hierro sufre una mayor corrosión puesto que no solo es oxidado por el oxígeno disuelto en el agua (4-16), sino también por los protones presentes en el medio (4-17) [321].

$$2Fe^0 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + H_2 + 2OH^- \quad \textbf{[4-17]}$$

$$2Fe^0 + 4H^+ + O_2\,(ac) \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O \quad \textbf{[4-18]}$$

El hierro (II) generado como producto de la oxidación del hierro metálico puede reaccionar con el oxígeno disuelto dando lugar a la formación de especies intermedias reactivas con elevado poder oxidante (ROS, por sus siglas en inglés reactive oxygen species) como son el $H_2O_2$, $HO^\bullet$ y $O_2^{\bullet-}$, mediante las reacciones siguientes [223,312,322]:

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \quad \textbf{[4-19]}$$

$$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \quad \textbf{[4-20]}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^- \text{ (Reac. Fenton)} \quad \textbf{[4-21]}$$

$$O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{[4-22]}$$

$$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + OH^- + O_2 \quad \textbf{[4-23]}$$

A su vez, la irradiación de los óxidos e hidróxidos de hierro formados en la superficie de las partículas de nZVI pueden contribuir en la oxidación de As(III). Una posible vía es la formación de radicales $HO^\bullet$ a partir de hidro-complejos de Fe(III) [155,302], como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Fe(III)OH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet \quad \textbf{[4-24]}$$

Además, también debe tenerse en cuenta la posible contribución de los óxidos de hierro (FeOx) como semiconductores [220,321]:

$$FeOx + h\nu \rightarrow FeOx\,(e^-_{CB} + h^+_{VB}) \quad \textbf{[4-25]}$$

$$OH^- + h^+_{VB} \rightarrow HO^\bullet \quad \textbf{[4-26]}$$

$$O_2 + e^-_{CB} \rightarrow HO^\bullet \quad [4\text{-}27]$$

$$O_2 + e^-_{CB} \rightarrow HO^\bullet \quad [4\text{-}28]$$

$$H_2O_2 + e^-_{CB} + \rightarrow HO^\bullet + OH^- \quad [4\text{-}29]$$

$$Fe(III) + e^-_{CB} \rightarrow Fe(II) \quad [4\text{-}30]$$

Según estas reacciones, se produce una formación adicional de ROS al irradiar los óxidos de hierro formados en la superficie de las partículas de nZVI, pudiendo estos contribuir de forma eficaz en la oxidación de As(III).

La presencia de As(V) en la disolución confirmó la oxidación de As(III) en las reacciones llevadas a cabo con los dos materiales de hierro en presencia de irradiación (Figura 4-35b y d). En medio básico, la concentración de As(V) coincide en todo momento con la cantidad de As(III) eliminada de la disolución, lo cual indica que no se produce adsorción sino únicamente oxidación. Estos resultados están conforme con lo observado en los experimentos de adsorción (apartado 4.2.2a), donde no se observó adsorción de As(III) ni As(V) sobre ZVI a pH básico. En las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo con nZVI no se cumple el balance de materia de arsénico en disolución, sino que únicamente se detecta una pequeña cantidad de As(V) en la disolución durante los primeros 30 min de reacción, lo que indica que se produce oxidación de As(III). Por otra parte, los resultados presentados en la Figura 4-8 y las isotermas de adsorción muestran la alta capacidad de adsorción de As(III) como As(V) que tiene el material nZVI, a pH 8,1 y 9,2. Por este motivo, no es posible determinar si la eliminación total de arsénico de la disolución observada se debe únicamente a que el As(V) formado por oxidación fotocatalítica es inmediatamente adsorbido en las partículas de nZVI o hay una contribución de adsorción de As(III).

Por otra parte, en la reacción llevada a cabo con ZVI en medio ácido se observa un incremento acusado de la concentración de As(V) disuelto durante los primeros 10 min de irradiación llegando a alcanzar un 40% de la concentración inicial de arsénico en la disolución. Este hecho descarta que la eliminación de As(III) que tiene lugar durante la reacción fotocatalítica se deba exclusivamente a un proceso de adsorción. También se detectó As(V) en la reacción fotocatalítica llevada a cabo con nZVI, aumentando rápidamente hasta el 10% de la concentración inicial durante los primeros minutos de reacción para descender a valores cercanos a 0 ppm a los 15 min.

El análisis de la concentración de arsénico disuelto mediante fluorescencia atómica con generación de hidruros revela que la concentración de arsénico en el sistema acuoso al final de los experimentos realizados es inferior a 10 ppb, límite superior marcado por la OMS para aguas de consumo. La concentración de As(V) detectada al final de los experimentos fotocatalíticos con nZVI

fue de 1,1 y 3,4 ppb para medio ácido y básico, respectivamente, y para ZVI en medio ácido 5,7 ppb. Esto indica que mediante un proceso fotocatalítico con ZVI en medio ácido y nZVI en condiciones de pH básicas y ácidas es posible de reducir la concentración de arsénico del sistema acuoso de 10 ppm iniciales a 10 ppb en un tiempo de irradiación igual o inferior a 180 min.

Las partículas de ZVI recuperadas al finalizar las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo en medio básico y ácido fueron caracterizadas por TPR (Figura 4-36) con el fin de determinar la posible presencia de óxidos de hierro en su superficie.

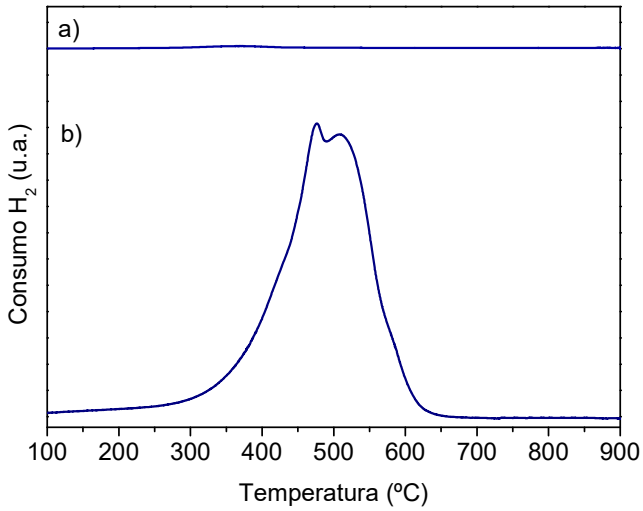


**Figura 4-36. Perfiles de TPR del ZVI recuperado tras la fotorreacción llevada a cabo en a) medio básico y b) ácido.**

El perfil TPR obtenido de las partículas de ZVI recuperadas al final de la reacción fotocatalítica llevada a cabo en medio básico no presentó ninguna señal indicativa de la presencia de óxidos/hidróxidos de hierro, lo cual indica que no sufrió oxidación durante el en ensayo. Sin embargo, el perfil que se observa para ZVI recuperado tras la reacción realizada en condiciones de pH ácido es una envolvente de una mezcla compleja de óxidos de hierro y posiblemente óxidos de hierro mixtos con arsénico, lo que confirma la oxidación que tiene lugar en las partículas de ZVI en medio ácido. Estos resultados corroboraron que, los mejores rendimientos de eliminación de arsénico observados en condiciones ácidas pueden ser debidos a la presencia de estos óxidos/hidróxidos de hierro formados por oxidación en el ZVI en el sistema de reacción, que como se ha visto actúan como buenos adsorbentes de arsénico, pero también pueden contribuir a en la generación de especies oxidantes que participan en el proceso de oxidación de As(III).

Para observar en mayor detalle el efecto que tiene la oxidación de las partículas de ZVI de recuperadas de la reacción llevada a cabo en medio ácido, estas fueron caracterizadas mediante SEM (Figura 4-37).

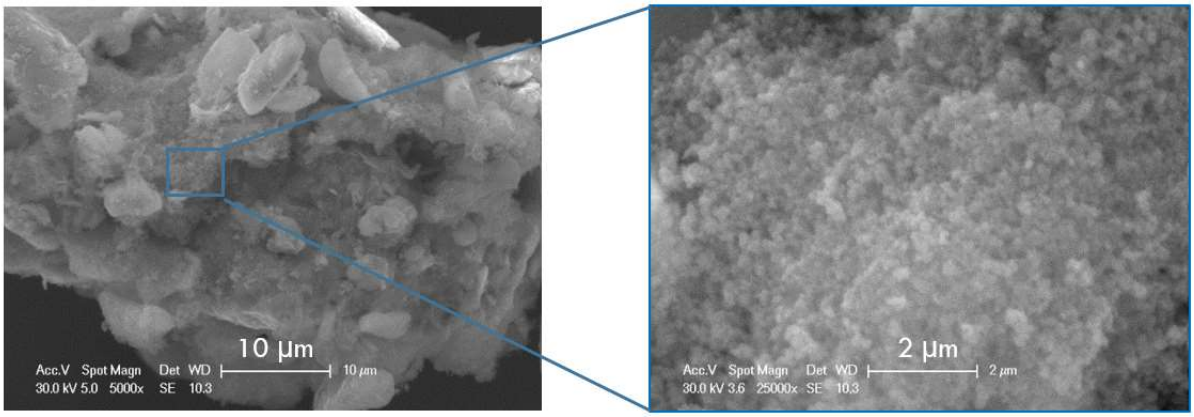


**Figura 4-37. Micrografía SEM del catalizador recuperado tras 180 minutos de irradiación en el sistema fotocatalítico con 10 ppm de As(III) y 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI en medio ácido.**

Las imágenes SEM muestran un cambio en la morfología superficial de ZVI, ya que los agregados observados presentan una superficie rugosa mientras que en el ZVI fresco (Figura 4-37a) esta es lisa y más definida. Al ampliar la imagen obtenida (Figura 4-37b) se advierten pequeños aglomerados de partículas minúsculas en forma de racimos. El microanálisis EDS-X realizado en dichas partículas indicó que están compuestas no solo por hierro sino también por oxígeno (11%), confirmando la presencia de óxidos de hierro en la superficie de las partículas de ZVI empleadas en la reacción fotocatalítica. Por tanto, las partículas de ZVI pueden exhibir la reactividad tanto del hierro metálico como de los óxidos metálicos [218]. Este análisis también reveló la presencia de arsénico en la superficie de las partículas (3%) lo que corrobora su adsorción sobre los óxidos e hidróxidos formados.

El cambio de coloración de los materiales de hierro empleados en las reacciones llevadas a cabo también fue un indicativo de su oxidación durante la reacción. Concretamente, las partículas de ZVI recuperadas tras la reacción fotocatalítica llevada a cabo a pH 3, presentaron un cambio de coloración de negro (color original) a ocre que fue perceptible tras 15 minutos de reacción, haciéndose más evidente a medida que trascurrió el tiempo de irradiación. Sin embargo, y como era de esperar, este cambio de coloración no se observó cuando la reacción se llevó a cabo en medio básico, condiciones en las que el color de ZVI se mantuvo inalterado. Por otra parte, en las partículas de nZVI este cambio en la coloración del catalizador al término de las reacciones es menos evidente.

Un aspecto importante que hay que considerar en el uso de estos materiales de hierro es la lixiviación de este elemento durante las reacciones como consecuencia de su oxidación, por lo que al término de estas se analizó la concentración de hierro disuelto. En medio básico únicamente se detectó hierro disuelto al emplear nZVI, aunque en muy baja concentración (0,1 ppm). Sin embargo,

cuando el pH de trabajo fue ácido la concentración de hierro detectada en la disolución fue 20,6 ppm con ZVI y 0,6 ppm con nZVI.

Por tanto, la eliminación fotocatalítica de As(III) en disolución acuosa presenta una gran influencia del pH del medio, debido al papel que desempeñan los óxidos e hidróxidos de hierro formados en la superficie de las partículas de hierro metálico [223]. En el caso de nZVI esta influencia no es tan significativa, probablemente debido al hecho de que las partículas están constituidas por el núcleo de hierro metálico y una capa de oxi-hidróxidos de hierro, lo que hace innecesario que tenga lugar la corrosión de la superficie para que sean activas en el proceso de adsorción y para la generación de especies reactivas.

#### 4.2.4.b) INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ZVI EMPLEADA EN EL SISTEMA COMBINADO $TiO_2$+ZVI

A vista de los resultados obtenidos con $TiO_2$ y con hierro metálico se consideró que la combinación de ambos sistemas podría ofrecer una mejora en la velocidad de oxidación de As(III) y eliminación de As(V) formado, con respecto a los sistemas individuales. En este apartado se muestran los resultados obtenidos al evaluar el empleo de forma conjunta de $TiO_2$ y ZVI en la eliminación de arsénico del medio acuoso.

Para ello, se emplearon 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ y diferentes cantidades de ZVI, 0,025, 0,05, 0,1 o 0,15 $g \cdot L^{-1}$, con el fin de determinar la carga óptima de este último para alcanzar la eliminación de arsénico disuelto a partir de una disolución de 10 ppm de As(III) tanto para medio básico (pH 9,2) como ácido (pH 3).

En la Figura 4-38, se muestra el perfil de eliminación de la concentración de As(III) y la formación de As(V) con respecto al tiempo de irradiación para los diferentes sistemas combinados de $TiO_2$+ZVI. Con fines comparativos, en las figuras se han incluido también los resultados obtenidos empleando únicamente $TiO_2$ P25 (0,25 $g \cdot L^{-1}$) o ZVI (0,1 $g \cdot L^{-1}$).

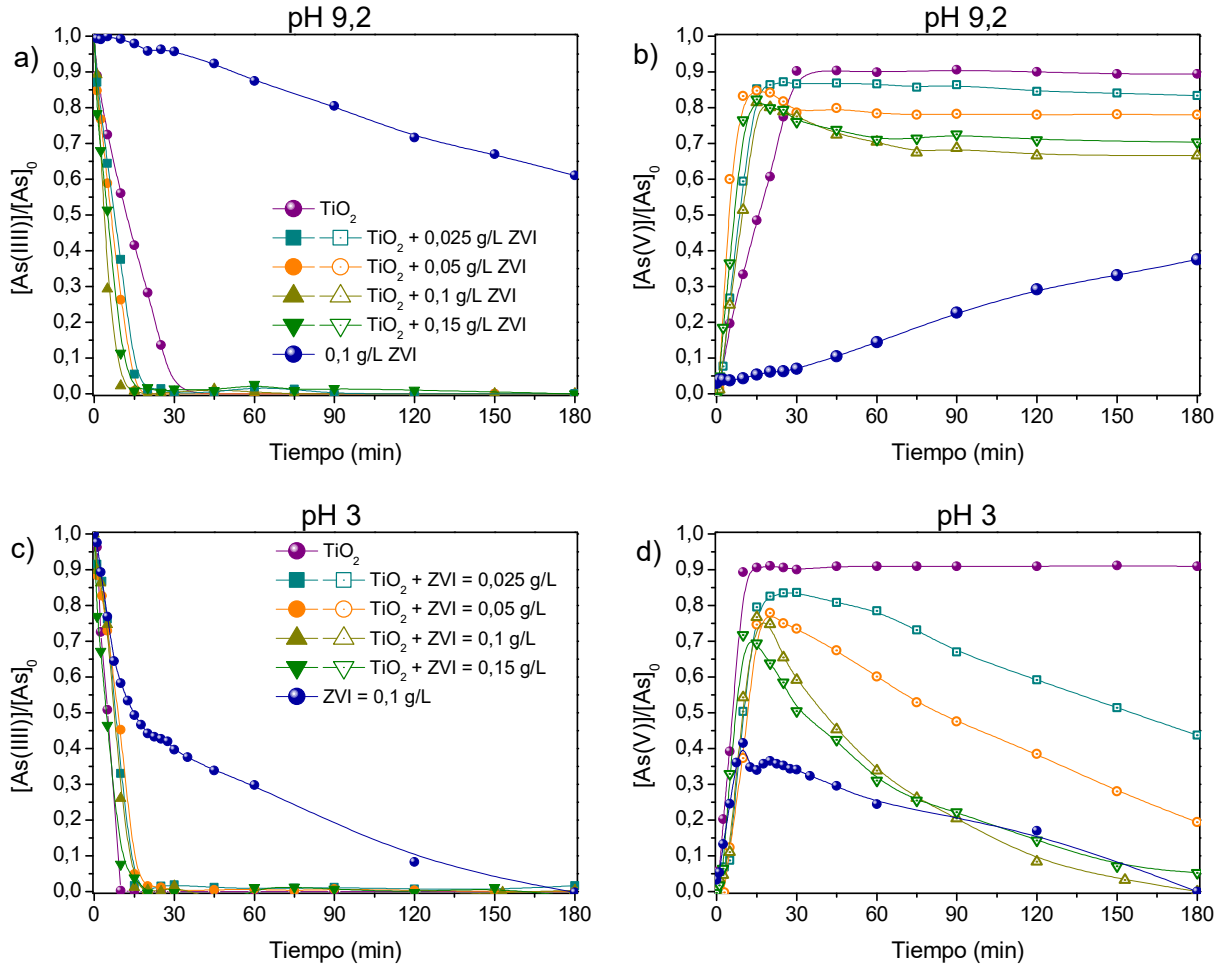


**Figura 4-38. Influencia de la cantidad de ZVI empleada en el sistema fotocatalítico combinado ($TiO_2$+ZVI) en la a) y c) oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) y d) formación de As(V) en medio básico (a y b) y ácido (c y d).**

Como se observa, en condiciones de pH básico la eliminación de As(III) tiene lugar para un tiempo de irradiación menor o igual a 20 min al emplear el sistema combinado $TiO_2$+ZVI. Esto supone una mejora con respecto el sistema individual de $TiO_2$ y ZVI donde son necesarios 30 y 180 min, respectivamente para completar la eliminación de As(III). Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de un efecto sinérgico al emplear $TiO_2$ y ZVI en el mismo sistema fotocatalítico [173]. Por el contrario, cuando estas reacciones se realizaron en medio ácido, aunque la eliminación se produce en el mismo tiempo, el empleo del sistema combinado no supone una mejora con respecto al sistema individual con $TiO_2$ aunque sí con respecto al sistema individual de ZVI, donde fueron necesarios 180 min para eliminar completamente el As(III) de la disolución.

Los resultados fotocatalíticos de oxidación de As(III) en disolución empleando el sistema combinado $TiO_2$ + ZVI se ajustaron a una cinética de orden cero, eliminando el ajuste los primeros datos debido a la gran influencia de la adsorción. En la Tabla 4-15 se presentan los valores de las velocidad de oxidación de As(III) (r) calculadas junto con sus respectivos coeficientes de regresión lineal.

**Tabla 4-15. Velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) (r) y coeficiente de regresión lineal ($R^2$) para el sistema combinado $TiO_2$ + ZVI con diferentes cantidades de ZVI en condiciones básicas y ácidas.**

| | 0,25 g·L$^{-1}$ $TiO_2$ + 0,025 g·L$^{-1}$ ZVI | | 0,25 g·L$^{-1}$ $TiO_2$ + 0,05 g·L$^{-1}$ ZVI | | 0,25 g·L$^{-1}$ $TiO_2$ + 0,1 g·L$^{-1}$ ZVI | | 0,25 g·L$^{-1}$ $TiO_2$ + 0,15 g·L$^{-1}$ ZVI | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ |
| **pH 9,2** | 0,6167 | 0,994 | 0,6341 | 0,925 | 0,7691 | 0,949 | 0,7540 | 0,9998 |
| **pH 3** | 0,6881 | 0,958 | 0,6810 | 0,993 | 0,7392 | 0,980 | 0,7752 | 0,999 |

Cuando el pH de trabajo es 9,2, la velocidad de oxidación fotocatalítica del sistema combinado $TiO_2$+ZVI presenta valores superiores a los obtenidos en el sistema individual de $TiO_2$ (0,353 ppm·min$^{-1}$; $R^2$ = 0,995) y ZVI (0,023 ppm·min$^{-1}$; $R^2$ = 0,983). Conforme se incrementa la cantidad de ZVI en el sistema combinado con $TiO_2$ se produce un aumento de la velocidad de reacción hasta llegar a una carga de ZVI de 0,1 y 0,15 g·L$^{-1}$ donde los valores son muy similares (0,7691 y 0,7540 ppm· min$^{-1}$, respectivamente).

A valores de pH ácido, la velocidad de la reacción llevada a cabo con $TiO_2$ (0,9167 ppm·min$^{-1}$) es ligeramente superior al de los sistemas combinados, que presentaron valores entre 0,6810 y 0,7752 ppm·min$^{-1}$ en todos los experimentos. Al igual que en medio básico, el valor de la velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) fue superior a medida que aumenta la cantidad de ZVI adicionada hasta 0,1 g·L$^{-1}$ (0,7691ppm·min$^{-1}$) para volver a disminuir ligeramente al emplear una carga de ZVI de 0,15 g·L$^{-1}$ (0,7540 ppm·min$^{-1}$). Pese a que no se observa una mejora destacable de la oxidación fotocatalítica de As(III) con el empleo del sistema combinado $TiO_2$+ZVI en medio ácido, estas reacciones presentan una cinética ligeramente superior a las reacciones análogas realizadas en medio básico en la mayoría de los casos.

La presencia de As(V) en la disolución (Figura 4-38b y d) confirma que la eliminación de As(III) observada en las reacciones donde se emplea el sistema combinado $TiO_2$+ZVI es debida a una

oxidación fotocatalítica, para todos los valores de pH estudiados. No se cumple el balance de materia de arsénico disuelto al final de las reacciones fotocatalíticas, lo que confirma que el arsénico es eliminado del sistema acuoso por adsorción sobre los materiales empleados.

En medio básico (Figura 4-38b), se observa que con el sistema combinado la concentración de As(V) aumenta con el tiempo de irradiación hasta llegar a un máximo de eliminación en torno al 17-22% de la concentración inicial. En las reacciones llevadas a cabo con las cargas más altas de ZVI (0,05-0,15 g ZVI·$L^{-1}$) se observa que una vez alcanzado un máximo la concentración de As(V) disminuye moderadamente hasta conseguir eliminar del sistema acuoso un 33% de la concentración inicial en la reacción llevada a cabo con una carga de 0,1 g·$L^{-1}$. Cuando el medio de reacción fue ácido, de nuevo la concentración de As(V) experimenta un incremento con el tiempo de irradiación, pero en todos los casos se produce una disminución progresiva de la concentración de arsénico mucho mayor que la observada en medio alcalino, alcanzando una concentración de 3,0 ± 1 μg·$L^{-1}$ cuando se emplea una carga de ZVI de 0,1 tras 180 min de fotorreacción.

En la Figura 4-39 se compara el porcentaje de arsénico total (As(III)+As(V)) eliminado del sistema acuoso después de 180 minutos al emplear el sistema combinado $TiO_2$+ZVI con las diferentes cargas de ZVI. Además, esta figura se han incluido los porcentajes de arsénico total eliminado con los sistemas individuales de $TiO_2$ P25 (0,25 g·$L^{-1}$) o ZVI (0,1 g·$L^{-1}$) con fines comparativos.

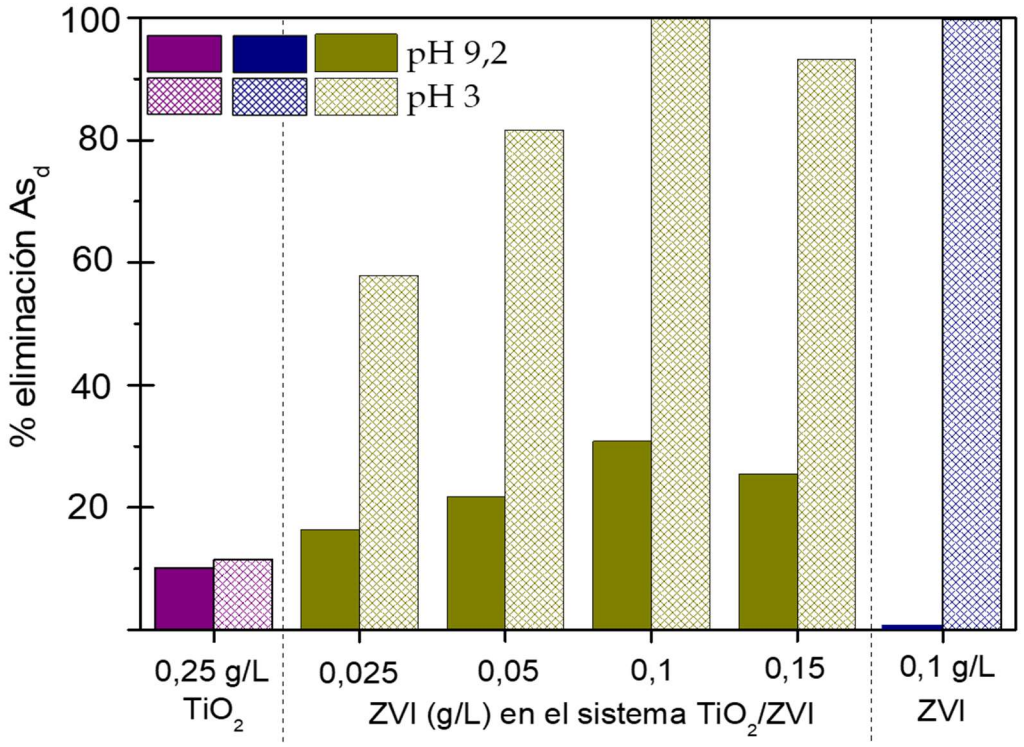


**Figura 4-39. Porcentaje de eliminación de arsénico del sistema acuoso al emplear el sistema combinado para la eliminación fotocatalítica de 10 ppm de As(III) en medio básico y ácido.**

Como puede observarse, en medio básico, el porcentaje de eliminación de arsénico total de la disolución es del 17, 22, 31 y 26% de la concentración inicial de arsénico al emplear 0,025, 0,05, 0,1 y 0,15 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI respectivamente. Esto supone una mejora con respecto a la cantidad de arsénico eliminado de la disolución cuando se emplea únicamente $TiO_2$, donde se eliminó un 10% de la concentración inicial, y las partículas ZVI, donde no se observó adsorción en medio básico, lo cual pone de manifiesto el efecto sinérgico del empleo de $TiO_2$ y ZVI en un sistema irradiado. Esta mejora en la eficiencia de eliminación de arsénico del medio acuoso especialmente notable en el caso de pH alcalino puede ser debida a que la interacción de $TiO_2$ con las partículas de hierro metálico, lo que da como resultado una oxidación parcial de la superficie de las partículas de ZVI durante el proceso fotocatalítico, dando lugar a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro donde el arsénico es adsorbido.

Por otra parte, cuando el pH del medio es ácido, la cantidad de arsénico total eliminada de la disolución es mayor para todas las cargas de ZVI empleadas en el sistema combinado en comparación con el sistema individual de $TiO_2$. Dado que con ZVI se conseguía eliminar casi completamente todo el arsénico de la disolución, en términos de arsénico total eliminado el empleo del sistema combinado no supone una mejora con respecto al sistema individual con ZVI. Sin

embargo, hay que destacar que la cinética de oxidación de As(III) sí que es en todos los casos superior a la observada con sólo ZVI. El porcentaje de arsénico eliminado mediante $TiO_2$+ZVI fue de un 58%, 82%, 100% y 96% del As(III) inicial, para las cargas 0,025, 0,05, 0,1 y 0,15 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI, respectivamente, lo que supone una mejora significativa con respecto las mismas reacciones realizadas en medio básico. Esta diferencia puede ser explicada por la oxidación que sufren las partículas de ZVI en estas condiciones de pH lo que da lugar formación de óxidos/hidróxidos en su superficie capaces de eliminar eficazmente el arsénico del medio [252]. Finalmente, hay que destacar que el efecto beneficioso que tiene el incremento de la carga de ZVI adicionada al sistema con $TiO_2$ alcanza su máximo con 0,1 $g \cdot L^{-1}$, y disminuyendo la eficiencia la eficiencia en la eliminación de arsénico al aumentar la carga de ZVI a 0,15 $g \cdot L^{-1}$. Esto puede ser debido a que al incrementar el número de partículas de ZVI se produce una mayor agregación de estas sobre el imán que se emplea para la homogeneización de la reacción, lo que restringe el acceso del arsénico a los centros activos presentes en el ZVI reduciendo así la eficacia en la eliminación de arsénico.

Actualmente, el mecanismo de oxidación fotocatalítica de As(III) con $TiO_2$ y ZVI en el medio acuoso continua siendo controvertido debido a que no se ha podido establecer inequívocamente el papel que desempeñan cada una de las posibles especies oxidantes ($h^+_{VB}$, $HO^\bullet$ y $O_2^{\bullet-}$) y a la complejidad de todas las posibles reacciones que pueden estar implicadas en el proceso, ( apartados 4.1.4a para el $TiO_2$ y 4.2.4a para los materiales de hierro). A modo de resumen, en la Figura 4-40 se presenta un esquema de las principales rutas de oxidación del As(III) propuestas cuando se emplea $TiO_2$ y hierro metálico como catalizadores en las fotorreacciones según los resultados obtenidos en el presente trabajo y los descrito por otros autores [155,158,203,222, 250,302,312,323].

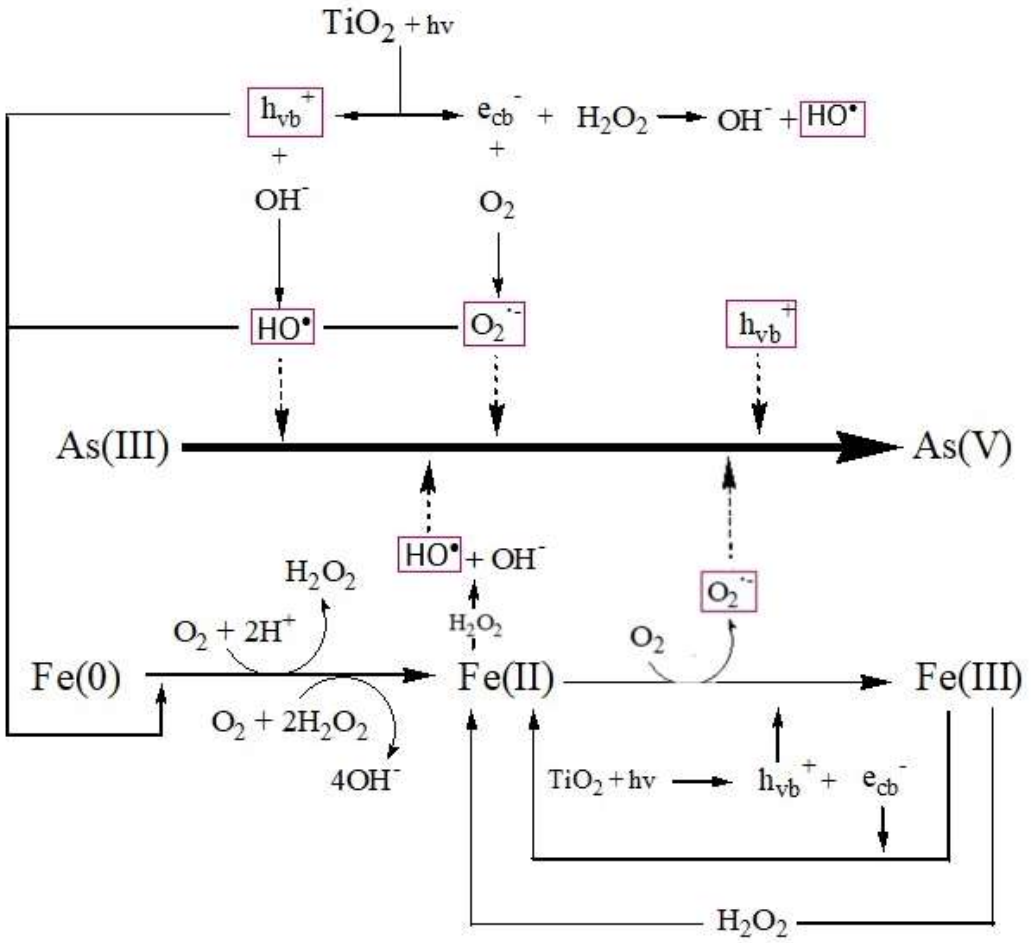


**Figura 4-40. Esquema de las principales especies y rutas de oxidación de As(III) mediante fotocatálisis heterogénea empleando $TiO_2$ y hierro metálico.**

El As(III) puede ser oxidado directamente y de forma general por los fotohuecos generados en el $TiO_2$ o los radicales $HO^{\bullet}$ y $O_2^{\bullet-}$ producidos en las diferentes reacciones químicas que tienen lugar en el medio acuoso cuando $TiO_2$ y ZVI están presentes en el medio de reacción, como se ve en el esquema. Pese a que la oxidación de las partículas de hierro se encuentra favorecida en medio ácido en el sistema $TiO_2$+ZVI el hierro también puede oxidarse mediante los fotohuecos generados en el $TiO_2$. El hierro (II) formado puede permanecer en la superficie de ZVI como un óxido o hidróxido de hierro, donde el arsénico puede ser adsorbido, o pasar a la disolución donde puede oxidarse dando lugar a $HO^{\bullet}$ y $O_2^{\bullet-}$ , entre otras especies, que pueden llevar a cabo la oxidación del As(III) [223,312,322]. Diversos autores sugieren que la mejora en la eficiencia observada en el proceso de oxidación es debida a que el hierro (III) actúa como un aceptor de los $e_{CB}^{-}$ generados en el $TiO_2$ evitando la recombinación de las cargas y, por tanto, aumentando su poder oxidativo [324,325].

Con el fin de evaluar el papel del hierro disuelto en el proceso fotocatalítico de oxidación de As(III) con $TiO_2$ se llevó a cabo una reacción empleando 0,25g·L$^{-1}$ de este catalizador y 20 ppm de hierro (II) disuelto en medio ácido, cantidad de hierro lixiviado, detectada en la reacción llevada a cabo en estas condiciones experimentales.

En la Figura 4-41 se muestras los perfiles de la evolución de las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en la disolución con el tiempo de irradiación para los sistemas fotocatalíticos con: $TiO_2$, $TiO_2$+ZVI y $TiO_2$+Fe(II) disuelto.

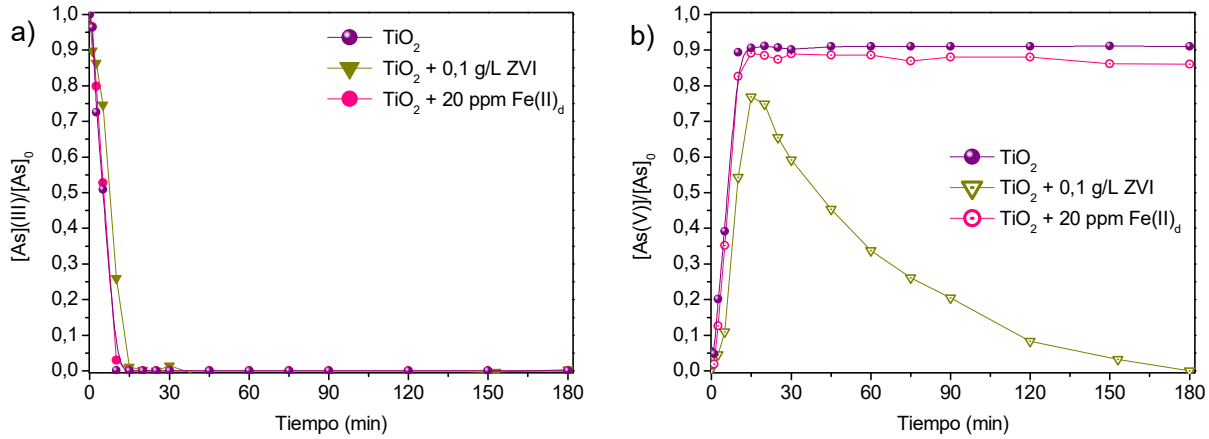


**Figura 4-41. Influencia de la presencia de ZVI o Fe(II) disuelto en la a) oxidación fotocatalítica de 10 ppm de As(III) y b) formación de As(V) empleando el sistema combinado 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ + 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI y 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ + 20 ppm de Fe(II)$_d$ en medio ácido.**

Como se observa, la presencia de hierro (II) disuelto en el sistema fotocatalítico con $TiO_2$ no da lugar a diferencias significativas en la eliminación de As(III) ni As(V) de la disolución con respecto a la reacción análoga llevada a cabo con $TiO_2$. Estos resultados indican que el de hierro (II) en la disolución no está implicado en el mecanismo de oxidación fotocatalítica de As(III) o bien que su influencia es muy pequeña y no se ha detectado.

Con el fin de evaluar la efectividad del tratamiento fotocatalítico empleando el sistema combinado de 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ P25 + 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI en medio ácido para aguas contaminadas con As(III) se llevaron a cabo dos reacciones con mayores concentraciones de arsénico en disolución, 30 y 50 ppm de As(III).

En la Figura 4-42 se muestra la evolución de la concentración de As(III) y As(V) con respecto al tiempo de irradiación, que para estos experimentos fue de 20 h.

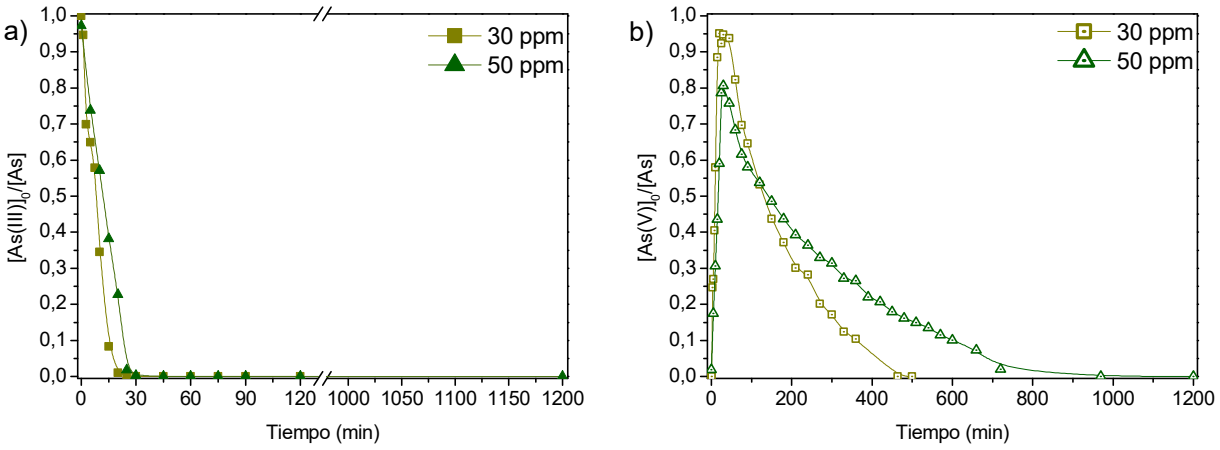


**Figura 4-42. a) Oxidación fotocatalítica de 30 y 50 ppm de As(III) y b) formación de As(V) empleando el sistema combinado 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ + 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI en medio ácido.**

Como se observa, en ambas reacciones, la eliminación fotocatalítica de As(III) se completa en 20 y 30 min, respectivamente para 30 y 50 ppm de concentración inicial. La presencia de As(V) confirma que el As(III) es oxidado fotocatalíticamente en este sistema de reacción. La concentración del As(V) detectado aumentó hasta un máximo para después decrecer progresivamente con el tiempo de irradiación, siendo necesarias 7,5 y 16 h para alcanzar concentraciones de As(V) inferiores a 10 ppb en las reacciones con 30 y 50 ppm de arsénico inicial, respectivamente. Esto demuestra que este sistema combinado puede ser efectivo para la eliminación de elevadas concentraciones de arsénico en medio acuoso, aunque para alcanzar concentraciones de arsénico en el agua por debajo del límite de 10 ppb de arsénico marcado por la OMS para aguas de consumo, sería necesario modificar el sistema para poder emplear mayores cargas de ZVI de manera más efectiva en el proceso de adsorción.

### 4.2.4.c) SISTEMA COMBINADO DE $TiO_2$ Y NANOPARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO ($TiO_2$+nZVI)

Una vez realizados los experimentos antes descritos con TiO2 y hierro comercial, se llevó a cabo el estudio de la eliminación de As(III) del sistema acuoso empleando un sistema fotocatalítico combinado con $TiO_2$ y nZVI. Para ello, se realizaron diferentes experimentos donde se emplearon 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ P25 y 0,1 g·L$^{-1}$ de nZVI y una concentración inicial de 10 ppm de As(III) en condiciones de pH natural (pH 9,2) y ácido (pH 3).

En la Figura 4-43 se muestran los perfiles de concentración de As(III) y As(V) obtenidos del empleo de los sistemas combinados para los dos valores de pHs estudiados. Con fines comparativos se incluyen los perfiles obtenidos en las reacciones fotocatalíticas con 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ y 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI para las condiciones análogas de pH y concentración inicial de As(III).

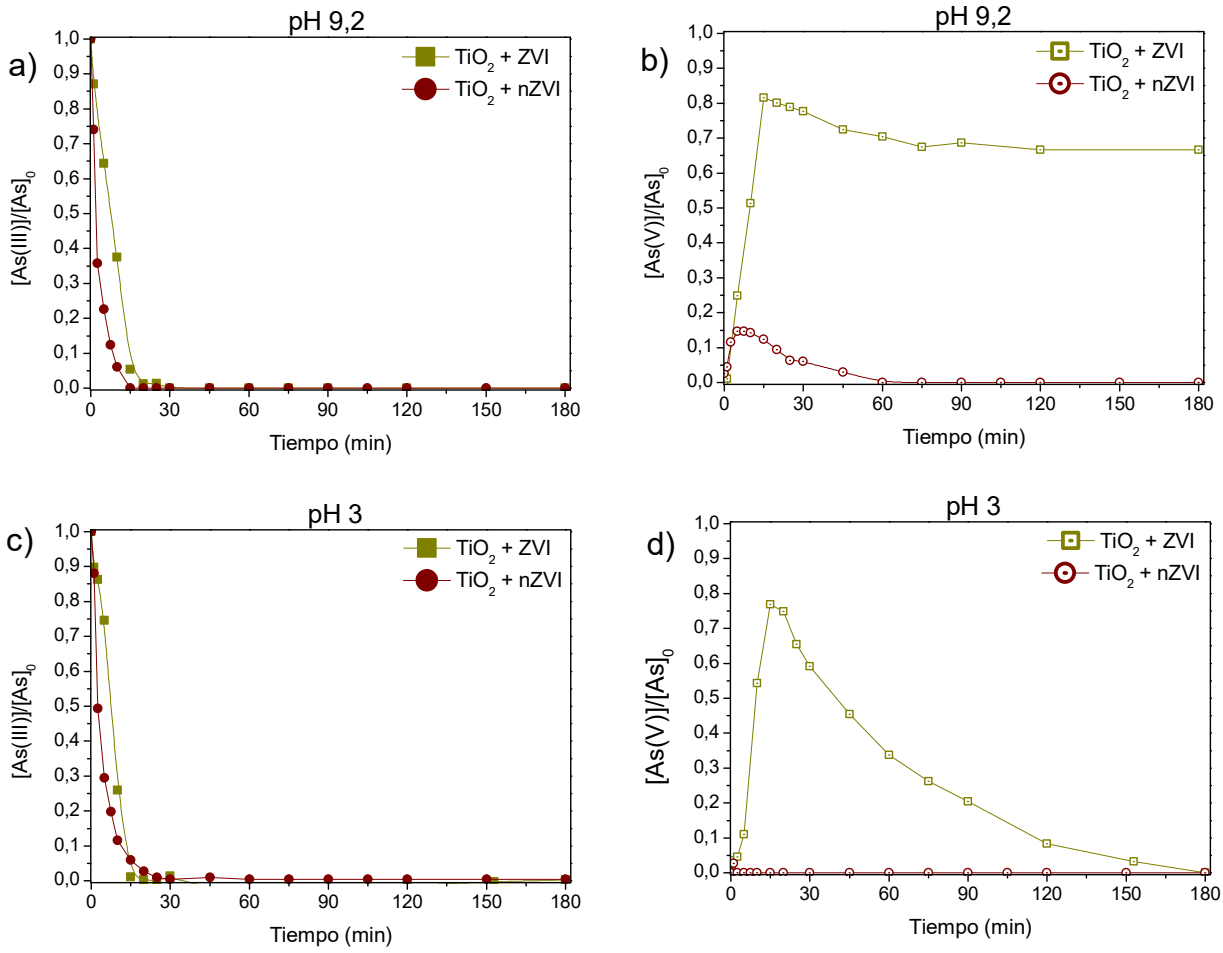


**Figura 4-43. a) y c) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) y d) formación de As(V) empleando el sistema combinado de 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ y 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI o nZVI en medio básico (a y b) y ácido (c y d).**

Se observa, que, tanto en condiciones de pH básico como ácido, el empleo del sistema combinado $TiO_2$+nZVI consigue la eliminación de As(III) disuelto entre los primeros 15-25 min de irradiación, siendo ligeramente superior la velocidad de eliminación en condiciones básicas con respecto a las ácidas. Esto supone una mejora en la velocidad de oxidación de As(III) se observa en los sistemas irradiados con nZVI donde eran necesarios 120 y 90 min para completar la eliminación de As(III) en medio básico y ácido respectivamente (apartado 4.2.4a). También se produce una mejora con respecto al sistema con $TiO_2$ (4.1.4a) donde son necesarios 30 min para completar la eliminación de As(III), pero no en medio ácido donde se alcanzan concentraciones próximas a 0 ppm a los 10 min del comienzo de la fotorreacción.

La oxidación de As(III) en las reacciones fotocatalíticas realizadas con el sistema combinado $TiO_2$+nZVI se confirma por la presencia de As(V) en la disolución en condiciones de pH básicas. Como se observa en esta reacción, la concentración de As(V) aumenta con el tiempo de irradiación

hasta un 15% de la concentración inicial durante los primeros 10 min para descender de forma progresiva y alcanzar un valor de concentración inferior a 0 ppm tras 60 min. Sin embargo, en la reacción llevada a cabo en medio ácido no se detectó As(V) en la disolución, lo que indica que el As(V) formado es adsorbido rápidamente sobre las partículas de nZVI.

La oxidación fotocatalítica del As(III) mediante el sistema $TiO_2$+nZVI presenta una cinética de orden 0 al comienzo del tiempo de irradiación y luego, al disminuir la concentración cambia a orden 1. Los valores de velocidad de oxidación de As(III) y su coeficiente de regresión lineal se presentan en la Tabla 4-16.

**Tabla 4-16. Velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) (r) y coeficiente de regresión lineal ($R^2$) empleando el sistema combinado de 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ + 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI/nZVI en condiciones básicas y ácidas.**

| | $TiO_2$ + ZVI | | $TiO_2$ + nZVI | |
|---|---|---|---|---|
| | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ |
| **pH básico** | 0,7691 | 0,949 | 0,9632 | 0,872 |
| **pH ácido** | 0,8392 | 0,980 | 0,8146 | 0,863 |

El valor determinado de la velocidad de oxidación cuando se emplea el sistema combinado en medio básico es ligeramente superior cuando en el sistema combinado se emplean nZVI (0,9632 ppm·min$^{-1}$) en comparación con el sistema combinado con ZVI (0,7691 ppm·min$^{-1}$). Ambos sistemas presentan un valor de velocidad mayor a la observada en el sistema individual de $TiO_2$ (0,3534 ppm·min$^{-1}$) visto en el apartado 4.1.4b), evidenciando de nuevo el efecto sinérgico positivo del empleo de ambos materiales. Sin embargo, cuando estas reacciones tuvieron lugar en condiciones de pH ácido (pH 3) la velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) cuando se emplean el sistema individual de $TiO_2$ (0,9167 min$^{-1}$) es ligeramente superior al obtenido para los sistemas combinados.

Mediante el análisis mediante fluorescencia atómica con generación de hidruros de las alícuotas tomadas de las fotorreacciones se determinó que la concentración de arsénico disuelto en los sistemas combinados, tanto $TiO_2$+ZVI como $TiO_2$+nZVI, fue menor de 10 ppb, concentración máxima recomendada por la OMS para aguas de consumo. La concentración de As(V) detectada en el sistema combinado con nZVI a pH 9,2 fue de 1 ppb tras 90 min. La concentración de As(V) alcanzando en las reacciones realizadas en medio ácido fue de 1,2 y 1 ppb tras 180 y 60 min en los sistemas combinados donde se emplearon ZVI y nZVI respectivamente. Esta diferencia

observada puede ser debida al menor tamaño de partícula que presenta nZVI con respecto a ZVI, lo que les atribuye una mayor área superficial y, por tanto, una mayor cantidad de centros de adsorción donde poder adsorber el arsénico del sistema acuoso, además de una mayor reactividad [249,305,306], como ya se comentó anteriormente en los experimentos tanto de adsorción como fotocatalíticos con ZVI y nZVI.

## 4.3. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS ($TiO_2$/NZVI)

Una estrategia para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es el empleo de catalizadores compuestos, los cuales pueden mejorar su rendimiento al establecer sinergias entre ellos. Partiendo de los resultados obtenidos en el apartado anterior, donde el empleo de forma combinada de $TiO_2$ y nZVI consiguió no solo llevar a cabo la oxidación fotocatalítica del As(III) de forma satisfactoria en pocos minutos sino reducir la concentración de arsénico total de la disolución a concentraciones menores a 10 ppb en condiciones de pH tanto ácidas como básicas, se llevó a cabo el estudio de la eliminación de As(III) en un sistema fotocatalítico empleando 5 materiales compuestos de $TiO_2$ y nZVI ($TiO_2$/nZVI). Estos materiales fueron sintetizados adicionando diferentes cantidades de $TiO_2$ P25 en la síntesis de nZVI, descrita en el apartado 3.2.2, lo que permitió obtener diferentes catalizadores con relaciones másicas teóricas de $TiO_2$/nZVI de: 0,5:1, 1,5:1, 2,5:1 3,5:1 y 5:1.

En este apartado, en primer lugar, se presenta la determinación de la relación real de dióxido de titanio y nZVI de estos materiales compuestos y su caracterización mediante de DRX, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, TPR, TEM y reflectancia difusa.

A continuación, muestra el estudio del equilibrio de adsorción de los catalizadores compuestos $TiO_2$/nZVI con la menor y mayor relación de nZVI (0,5:1 y 5:1) para un intervalo de concentración 1-150 ppm de As(III) y As(V), empleando 1 $g \cdot L^{-1}$ de adsorbente, a valores de pH 5, 7 y natural (9,2 para As(III) y 8,1 para As(V)).

Por último, incluyen los resultados de las reacciones llevadas a cabo para evaluar la actividad fotocatalítica para la oxidación de As(III) y la eliminación del As(V) formado de los materiales compuestos, empleando diferentes cargas para condiciones de pH natural (9,2).

### 4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Para verificar la relación $TiO_2$ y nZVI presente en los materiales compuestos se llevó a cabo la digestión de estos y se determinó la concentración presente de Ti y Fe mediante ICP-AES. A partir de los datos obtenidos mediante esta técnica es posible calcular la proporción de dióxido de titanio y el hierro presente en cada uno de los catalizadores sintetizados, tal y como se presenta la Tabla 4-17, donde puede observase una gran similitud entre los valores teóricos y experimentales.

**Tabla 4-17. Proporciones teóricas y reales de dióxido de titanio y hierro en los diferentes materiales compuestos.**

| | $TiO_2$ | Fe | $TiO_2$ | Fe | $TiO_2$ | Fe | $TiO_2$ | Fe | $TiO_2$ | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Proporción teórica** | 0,5 | 1 | 1,5 | 1 | 2,5 | 1 | 3,5 | 1 | 5 | 1 |
| **Proporción real** | 0,55 | 1 | 1,80 | 1 | 2,35 | 1 | 3,82 | 1 | 5,21 | 1 |

Para verificar la presencia de $TiO_2$ y hierro metálico en las estructuras de los materiales compuestos se llevó a cabo el análisis de DRX de los materiales sintetizados con las diferentes relaciones $TiO_2$:Fe. En la Figura 4-44 se presentan los difractogramas obtenidos para estos materiales y el del $TiO_2$ y nZVI para su comparación.

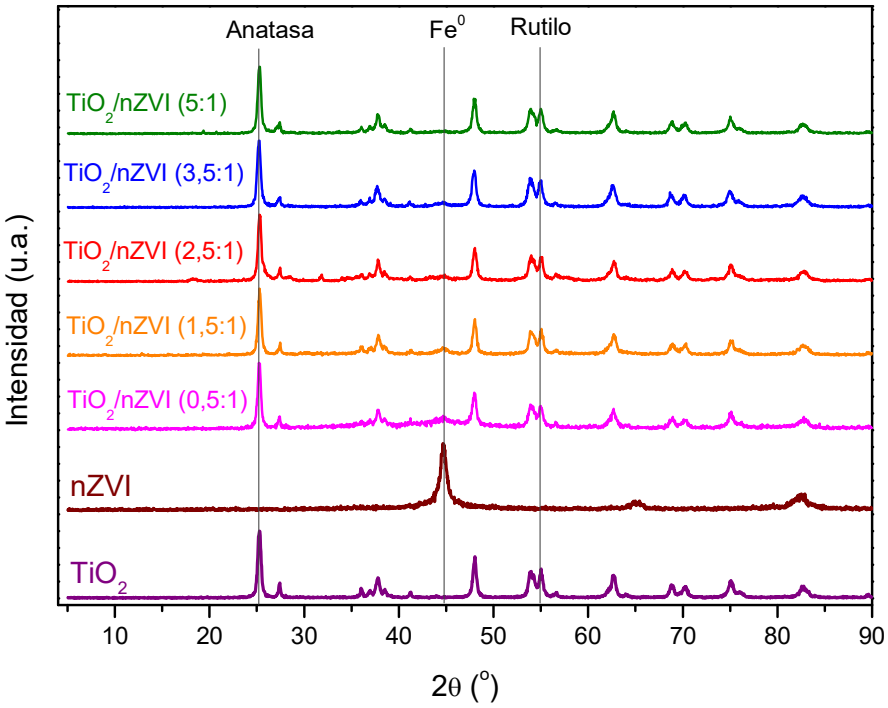


**Figura 4-44. Difractogramas de los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI, nZVI y $TiO_2$ (normalizado).**

Como puede observarse, todos los materiales compuestos presentan en sus estructuras cristalinas las fases anatasa y rutilo correspondientes a $TiO_2$ P25. La señal localizada en el ángulo 2θ = 44,6° (110) indica la presencia de hierro metálico en los catalizadores compuestos. La intensidad de esta señal disminuye a medida que la proporción de nZVI en los catalizadores es menor, dejando de apreciarse en los compuestos de $TiO_2$/nZVI(3,5:1) y (5:1) al estar en muy baja proporción [326].

En la Figura 4-45 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales compuestos sintetizados.

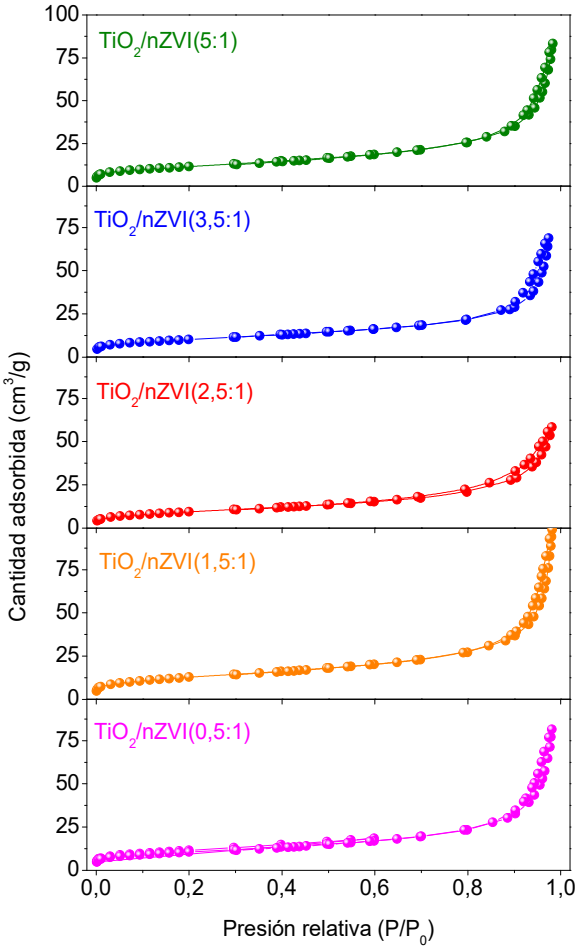


**Figura 4-45. Isoterma de adsorción-desorción de $N_2$ a 77K de los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI con diferente proporción $TiO_2$:Fe.**

Las isotermas de todos los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI son de tipo II según la clasificación de la IUPAC. Esto indica que los materiales compuestos no son porosos, sino que su única porosidad es la interpartícular. Este resultado está de acuerdo con la caracterización de $TiO_2$ (apartado 4.1.1) y nZVI (apartado 4.2.1), ya que ambos materiales también son clasificados como no porosos.

En la Tabla 4-18 se muestran los valores de superficie BET de los materiales compuestos obtenida a partir del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno.

**Tabla 4-18. Valores de superficie específica ($m^2 \cdot g^{-1}$) de los materiales compuestos.**

| $TiO_2$/nZVI (0,5:1) | $TiO_2$/nZVI (1,5:1) | $TiO_2$/nZVI (2,5:1) | $TiO_2$/nZVI (3,5:1) | $TiO_2$/nZVI (5:1) |
|---|---|---|---|---|
| 37,41 | 45,67 | 33,98 | 36,71 | 40,89 |

La superficie BET de los materiales compuestos presentó unos valores en el intervalo de 34 a 46 $m^2 \cdot g^{-}1$. Estos valores son inferiores a los del $TiO_2$ y nZVI por separado, con 51 y 87 $m^2 \cdot g^{-1}$ respectivamente. Lo cual puede ser debido al taponamiento de la porosidad interpartícula al sintetizar directamente las nanopartículas de hierro sobre las de dióxido de titanio.

Para obtener un mayor grado de detalle de la disposición y estructura de las partículas de los materiales compuestos se llevó a cabo el análisis TEM de los materiales $TiO_2$/nZVI con relación $TiO_2$/Fe (1:5) y (5:1) (Figura 4-46).

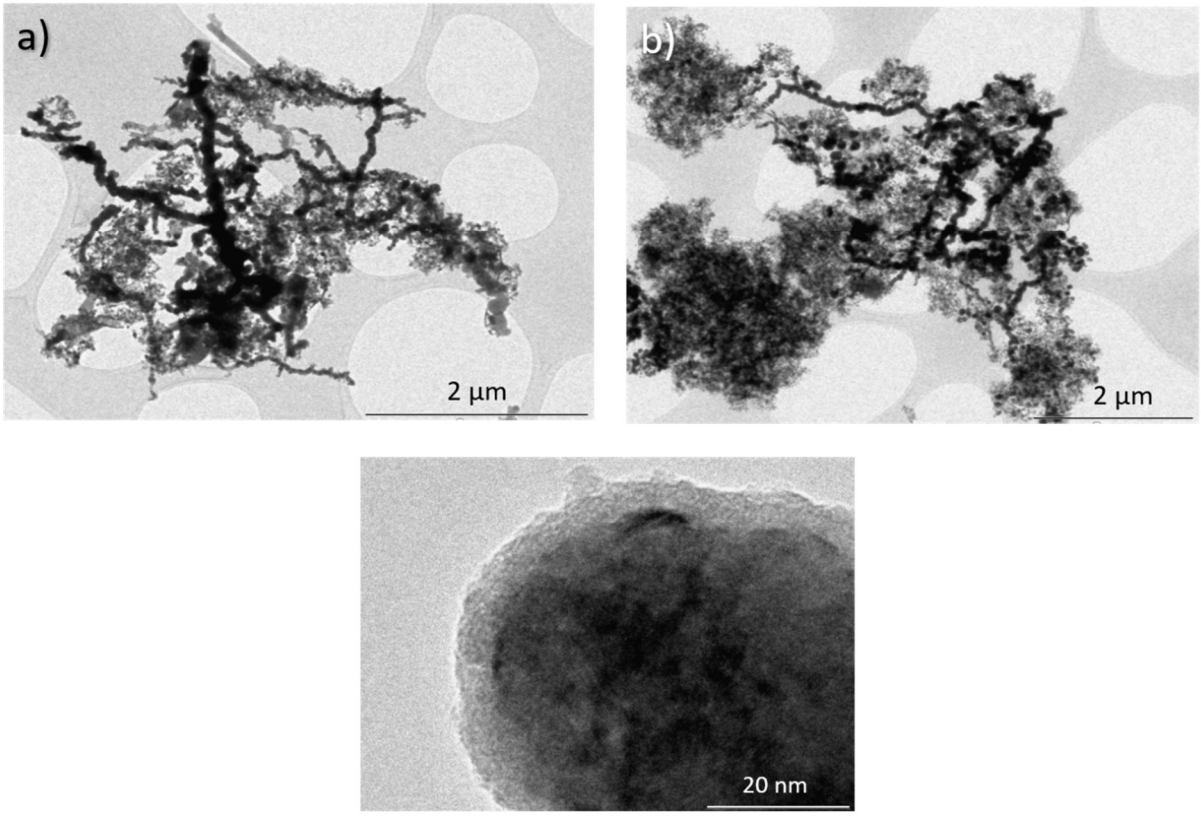


**Figura 4-46. Imágenes TEM de los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI a) (1,5:1) y b) (5:1) y c) nanopartícula de hierro presente en el material compuesto $TiO_2$/nZVI (1,5:1).**

En las micrografías de TEM se puede observar que las nanopartículas de hierro metálico (partículas de menor tamaño y color más oscuro) están unidas entre sí formando cadenas, estructura que se ha descrito característica de este material y que también se determinó en las micrografías realizadas a las partículas de nZVI (Figura 4-22). En los materiales compuestos, estas cadenas de partículas de hierro están mezcladas entre partículas aglomeradas de $TiO_2$. A simple vista, se

aprecia que el catalizador $TiO_2$/nZVI(5:1) presenta menor cantidad de partículas de hierro que el $TiO_2$/nZVI(0,5:1).

Las nanopartículas de hierro presentes en los catalizadores compuestos (Figura 4-46c) presentan una estructura *core-shell*, típico de las nano-partículas de hierro metálico, con un núcleo compuesto por hierro recubierto por una capa superficial de óxidos e hidróxidos de hierro, según confirmó el análisis EDS-X.

En la Figura 4-47 se presentan los perfiles obtenidos del análisis mediante reducción a temperatura programada que se llevó a cabo para los materiales $TiO_2$/nZVI(1,5:1) y $TiO_2$/nZVI (5:1) junto con su deconvolución.

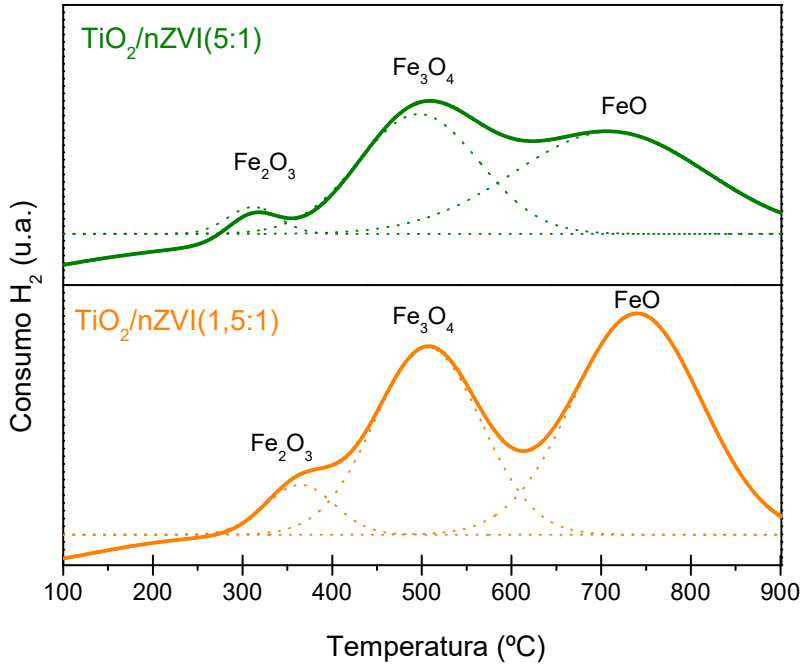


**Figura 4-47. Perfiles de TPR de los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI (1,5:1) y (5:1).**

Los dos perfiles de los materiales compuestos presentaron tres picos de reducción, lo que confirma la presencia de óxidos de hierro en las nanopartículas de hierro sintetizadas que forman parte de los materiales compuestos. Estos perfiles son muy similares al observado en las nanopartículas de hierro metálico (Figura 4-25). El primer pico, localizado en torno a 325°C, se asocia a la reducción de $Fe_2O_3$, el segundo, centrado en 500 °C, a $Fe_3O_4$ en ambos materiales y el último, a 750 °C, a FeO.

El material $TiO_2$/nZVI(1,5:1) presenta una mayor intensidad en los picos en comparación con el material $TiO_2$/nZVI(5:1). Esto puede ser debido a la mayor cantidad de nanopartículas de hierro

metálico presentes en $TiO_2$/nZVI(1,5:1), lo que hace que sea necesaria una mayor cantidad de hidrógeno para llevar a cabo la reducción completa de sus óxidos de hierro.

En la Figura 4-48 se muestran los espectros de reflectancia difusa en ultravioleta-visible obtenidos para los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI sintetizados. En esta figura también se ha incluido el espectro del $TiO_2$ una mejor comparación.

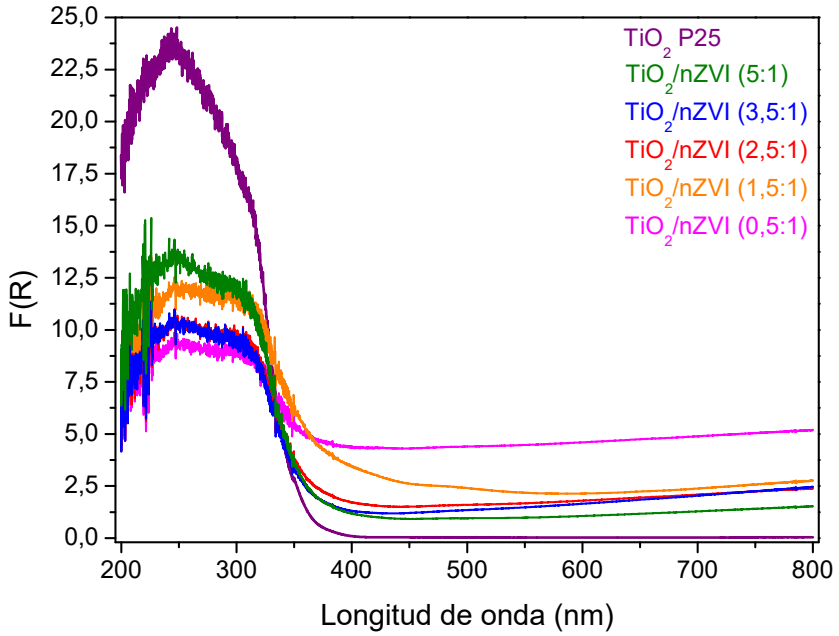


**Figura 4-48. Espectros de reflectancia difusa en UV-visible de los fotocatalizadores compuestos $TiO_2$/nZVI sintetizados.**

Como puede observarse, todos los materiales compuestos absorben radiación en todo el intervalo de longitud de onda estudiado (200-800 nm). Comparado con $TiO_2$ P25, la absorción de los materiales compuestos en la franja del espectro electromagnético del ultravioleta es mucho menor. Sin embargo, estos materiales presentan una mayor absorbancia de luz visible en comparación con $TiO_2$, lo que es debido a la deposición de las partículas de nZVI ya que estas presentan un color oscuro [327]. La absorción en la franja del visible se incrementa conforme aumenta la cantidad de hierro nZVI en los materiales compuestos, siendo el catalizador $TiO_2$/nZVI (0,5:1) el que presenta la mayor absorción de luz.

En la Tabla 4-19 se presentan los valores de la anchura de banda de energía prohibida junto con la longitud de onda a la que corresponde para los cinco catalizadores compuestos sintetizados y de $TiO_2$ P25 para su comparación.

**Tabla 4-19. Valores de band gap y longitud de onda de los materiales compuestos.**

| | *Band gap* (eV) | Longitud de onda (nm) |
|---|---|---|
| **$TiO_2$/nZVI (0,5:1)** | 3,31 | 374 |
| **$TiO_2$/nZVI (1,5:1)** | 3,41 | 363 |
| **$TiO_2$/nZVI (2,5:1)** | 3,51 | 353 |
| **$TiO_2$/nZVI (3,5:1)** | 3,52 | 352 |
| **$TiO_2$/nZVI (5:1)** | 3,54 | 350 |
| **$TiO_2$ P25** | 3,62 | 343 |

A medida que decrece la proporción de $TiO_2$ en el material compuesto el valor del *band gap* disminuye ligeramente, siendo de 3,31 eV el valor que presenta el catalizador con menor proporción de titanio, $TiO_2$/nZVI(0,5:1), y 3,54 eV del catalizador con mayor proporción, $TiO_2$/nZVI(5:1). Estos resultados indican que la presencia de nZVI desplaza el valor del band gap hacia valores más pequeños [328].

### 4.3.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS

Para evaluar el proceso de adsorción de As(III) y As(V) sobre los materiales compuestos y su eficacia se llevaron a cabo diferentes experimentos de equilibrio de adsorción para dichas especies de arsénico empleando los catalizadores compuestos con mayor y menor proporción de titanio, $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y $TiO_2$/nZVI(5:1) a temperatura ambiente (25 °C). Las isotermas de adsorción fueron determinadas para una carga de adsorbente de 1 $g \cdot L^{-1}$ y concentraciones iniciales de arsénico comprendidas entre 1 y 150 ppm. Con el fin de evaluar la influencia del pH en el proceso de adsorción estos ensayos se llevaron a cabo a diferentes valores de pH: 5, 7 y 8,1 para As(V) (pH natural) o 9,2 para As(III) (pH natural). Los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips fueron empleados para el análisis de las isotermas obtenidas a partir de los datos de equilibrio experimentales, determinando con ellos el valor de la capacidad máxima de adsorción teórica.

#### 4.3.3.a) ADSORCIÓN DE AS(III) SOBRE $TiO_2$/nZVI

En la Figura 4-49 se recogen datos de adsorción experimentales de As(III) sobre los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI(0,5:1) (Figura 4-49a), b) y c) y $TiO_2$/nZVI(5:1) (Figura 4-49d) e) y f), así como los ajustes obtenidos con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips.

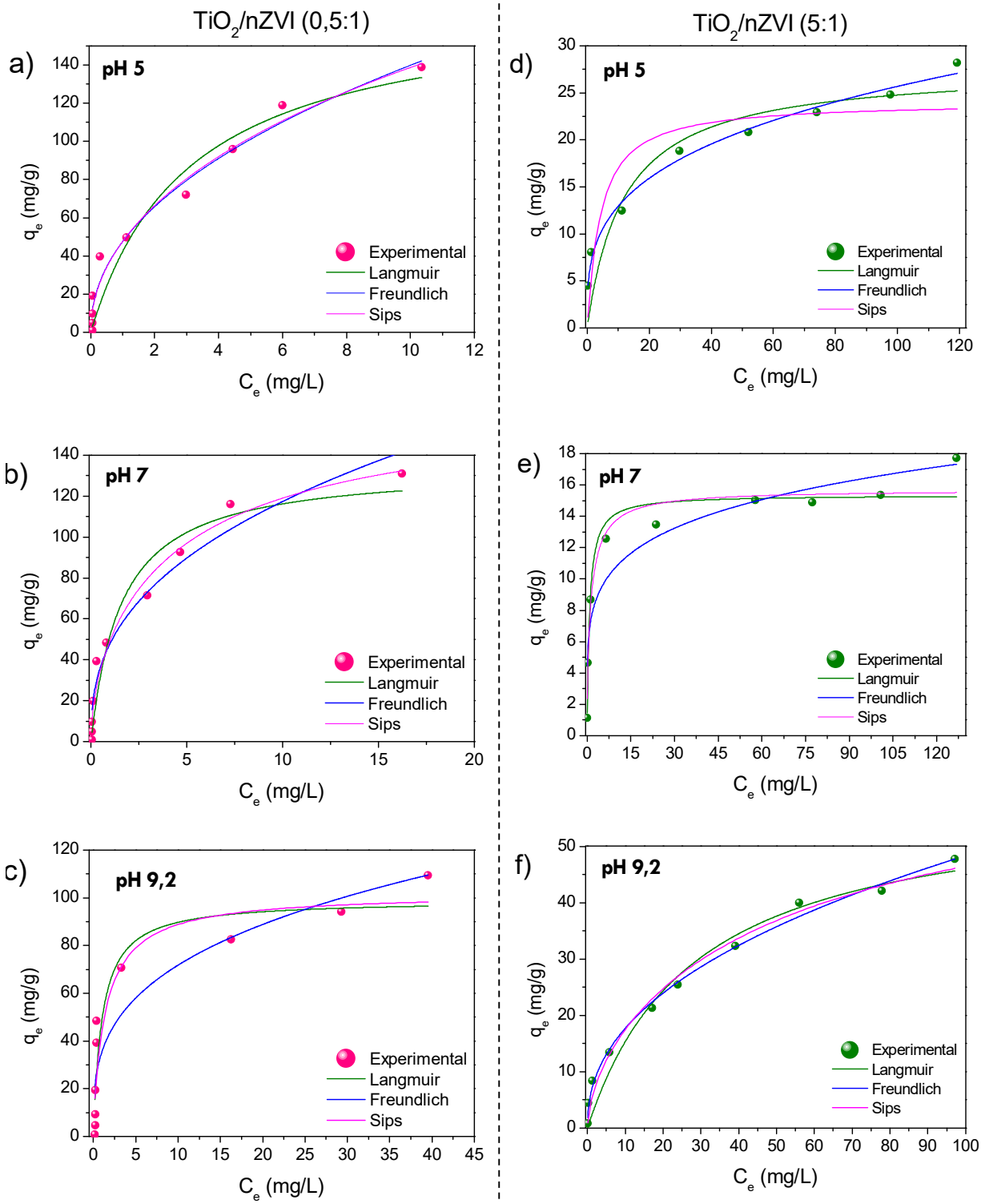


**Figura 4-49. Isotermas experimentales de adsorción y ajustes de los mismos mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips de As(III) sobre $TiO_2$/nZVI(0,5:1) para a) pH 5, b) pH 7 y c) pH 9,2 y $TiO_2$/nZVI(5:1) para d) pH 5, e) pH 7 y f) pH 9,2.**

Las isotermas que se obtuvieron son de tipo L1 según la clasificación de Giles [193], lo que indica que a medida que se produce la adsorción es más difícil que el soluto pueda adsorberse. Sin

embargo, teniendo en cuenta la diferencia de escala entre los dos materiales, las isotermas del material $TiO_2$/nZVI(0,5:1) podrían asociarse con isotermas H1 o H2, puesto que a concentraciones bajas la pendiente es aún más acusada. En las isotermas de adsorción puede observarse que tanto el efecto del pH como la relación $TiO_2$:nZVI tienen un efecto significativo en el proceso de adsorción. Para los valores más bajos de concentración las isotermas presentan una mayor pendiente que va suavizándose a medida que se aumenta la concentración de arsénico en la disolución en la mayoría de los casos.

En ningún caso parece alcanzarse la meseta de saturación de la isoterma de adsorción, lo que puede afectar a la reproducibilidad del comportamiento de adsorción mediante el ajuste de esos datos a los modelos teóricos.

En la Tabla 4-20 se presentan los parámetros de ajuste de las isotermas obtenidos a partir de los datos experimentales con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips.

**Tabla 4-20. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a las isotermas de adsorción experimentales de As(III) sobre $TiO_2$/nZVI, junto con los correspondientes coeficientes de regresión.**

| | | Langmuir | | | Freundlich | | | Sips | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **pH** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **$R^2$** | **$K_f$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** | **$Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$)** | **b ($L \cdot mg^{-1}$)** | **1/n** | **$R^2$** |
| **$TiO_2$/nZVI (0,5:1)** | **5** | 143 | 0,32 | 0,95 | 177 | 0,47 | 0,98 | 172 | 0,01 | 0,49 | 0,98 |
| | **7** | 134 | 0,63 | 0,95 | 167 | 0,39 | 0,96 | 148 | 0,11 | 0,53 | 0,97 |
| | **9,2** | 99 | 0,96 | 0,90 | 135 | 0,30 | 0,85 | 101 | 0,5 | 0,75 | 0,92 |
| **$TiO_2$/nZVI (5:1)** | **5** | 27 | 0,08 | 0,88 | 36 | 0,30 | 0,99 | 24 | 0,30 | 1,21 | 0,93 |
| | **7** | 15 | 1,18 | 0,95 | 27 | 0,18 | 0,90 | 15 | 0,36 | 0,55 | 0,96 |
| | **9,2** | 59 | 0,03 | 0,97 | 66 | 0,43 | 0,99 | 69 | 0,1 | 0,57 | 0,99 |

Los datos experimentales de adsorción se ajustan bien con los modelos teóricos, siendo el modelo de Sips el que presenta mejores valores del coeficiente de regresión ($R^2 \geq 0,92$) para el material $TiO_2$/nZVI(0,5:1). Sin embargo, excepto para pH 9,2, la isoterma determinada para el material $TiO_2$/nZVI (5:1), el modelo de Freundlich da un mejor ajuste, siendo este muy parecido a Sips. Debido al buen ajuste al modelo de Sips y que este es el empleado para el resto de los materiales empleados en el presente trabajo, este modelo de empleará para la descripción también del

material $TiO_2$/nZVI (5:1). El ajuste de los datos al modelo de Sips indica que la adsorción de arsénico tiene lugar en forma de monocapa sobre la superficie de los materiales.

Con el fin de evaluar en más detalle el efecto del pH en la adsorción de los dos materiales compuestos, en la Figura 4-50 se presentan globalmente las isotermas de adsorción de As(III) sobre ambos materiales ajustadas mediante el modelo teórico de Sips para los valores de pH de la disolución 5, 7 y 9,2.

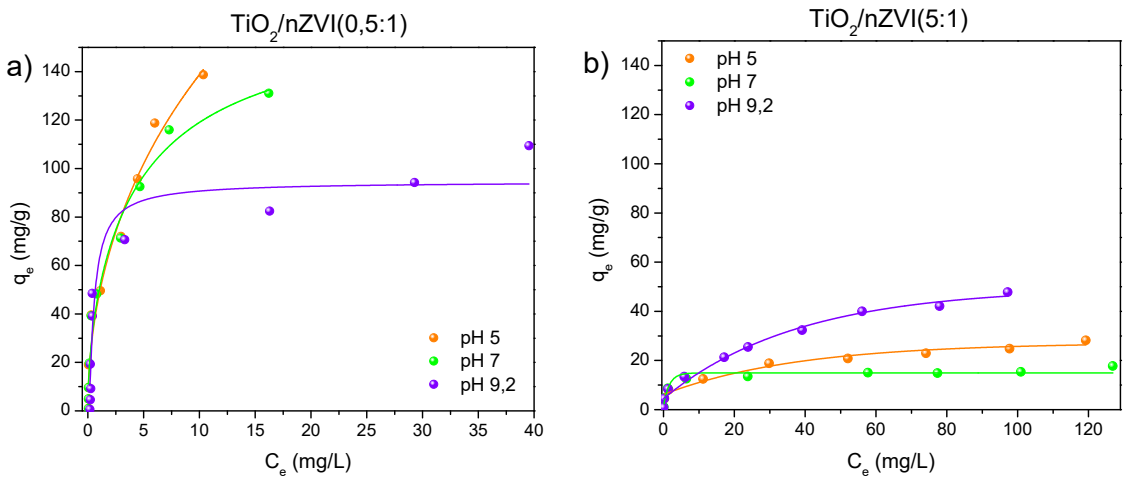


**Figura 4-50. Isotermas experimentales de adsorción de As(III) y ajuste al modelo teórico de Sips de los materiales compuestos a) $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y b) $TiO_2$/nZVI(5:1) a diferentes valores de pH.**

Como puede observarse en la figura y se ha comentado antes, el material compuesto $TiO_2$/nZVI(0,5:1) presenta una capacidad de adsorción de As(III) significativamente mayor a todos los valores de pH estudiados en comparación con los resultados obtenidos para experimentos análogos realizados con el material $TiO_2$/nZVI(5:1). Este comportamiento puede ser explicado considerando que $TiO_2$/nZVI(0,5:1) está compuesto en su mayor parte por nZVI, material que presenta mayores valores de capacidad de adsorción que el $TiO_2$, como se ha visto anteriormente en los apartados 4.1.3 y 4.2.3. Los valores de capacidad máxima del material $TiO_2$/nZVI(0,5:1), material compuesto por dos partes de nZVI y una de $TiO_2$, presentó valores muy similares a los que se obtuvieron en experimentos análogos con nZVI puro, lo cual indica que la adsorción de As(III) tiene lugar preferentemente sobre las partículas de hierro metálico.

El pH de la disolución también tiene un importante efecto en el proceso de adsorción de As(III) sobre estos materiales. La capacidad de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$/nZVI(0,5:1) aumenta a medida que disminuye el pH del medio, siendo esto consecuencia de la mayor capacidad de adsorción que presentan las partículas de nZVI al acidificarse la disolución, debido a la generación de un mayor número de óxidos/hidróxidos de hierro donde el arsénico es adsorbido. Sin embargo,

la capacidad máxima de adsorción del material compuesto $TiO_2$/nZVI(5:1) decrece al disminuir el valor de pH del medio, lo que coincide con el comportamiento observado previamente para el $TiO_2$ en los experimentos de adsorción (apartado 4.1.3a) derivado de la especiación de As(III) en la disolución y la carga neta superficial de $TiO_2$, ambos parámetros dependientes del pH.

En general, las isotermas de adsorción de As(III) sobre $TiO_2$/nZVI presentan un aspecto intermedio a las obtenidas para los catalizadores puros, $TiO_2$ y nZVI, por separado. Además, la capacidad de adsorción de los materiales compuestos disminuye drásticamente cuando se reduce la proporción de nZVI en el material compuesto.

#### 4.3.3.b) ADSORCIÓN DE As(V) SOBRE $TiO_2$/nZVI

Las isotermas de experimentales de adsorción de As(V) sobre los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y $TiO_2$/nZVI(5:1) se presentan en la Figura 4-51 para los valores de pH: 3, 5 y 8,1 (natural para una disolución acuosa de arseniato). De nuevo los puntos indican los valores experimentales y las líneas continuas representan los mejores ajustes obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

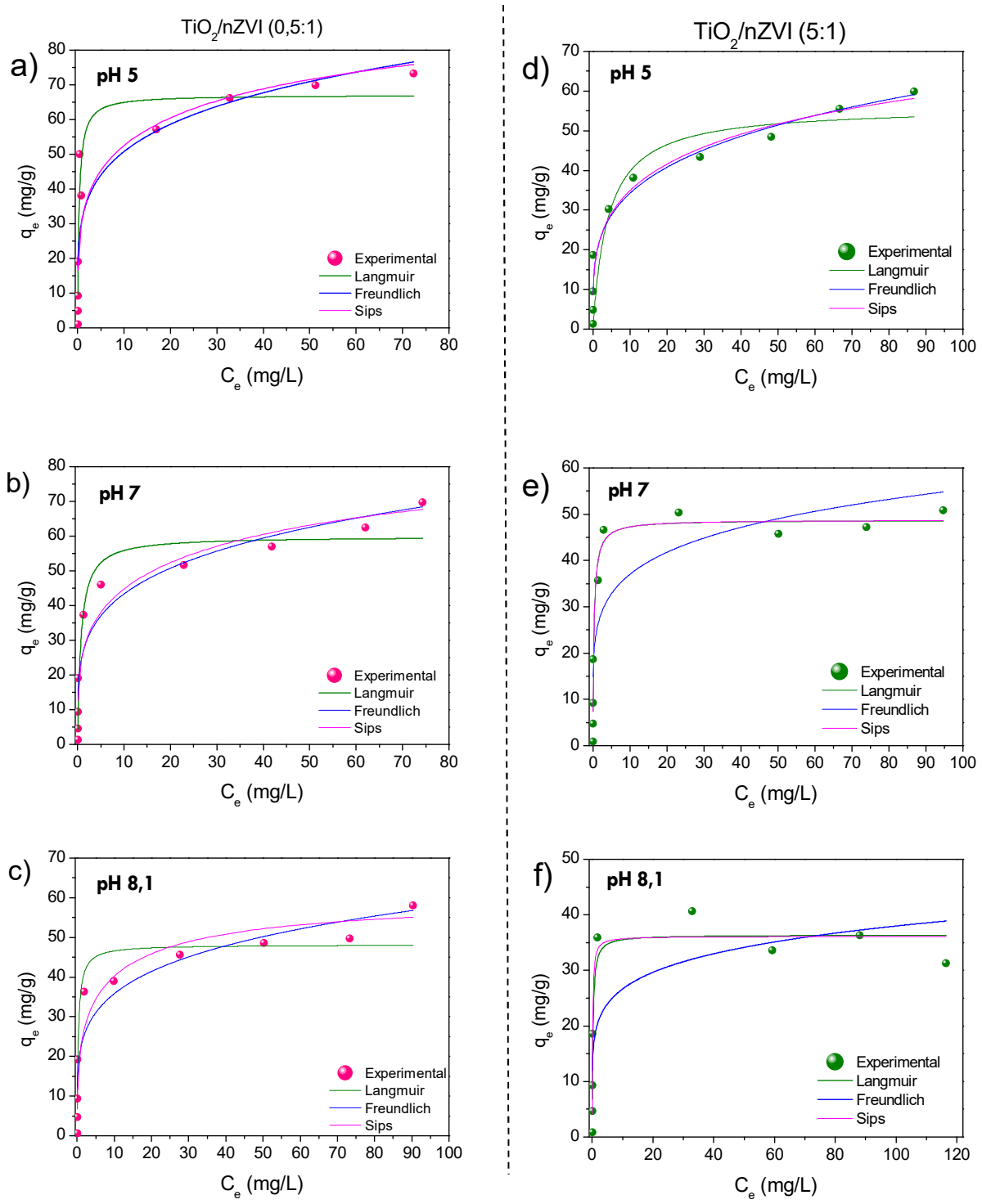


**Figura 4-51. Isotermas experimentales de adsorción de y ajustes de los mismos mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips de As(V) sobre $TiO_2$/nZVI(0,5:1) para a) pH 5, b) pH 7 y c) pH 8,1 y $TiO_2$/nZVI(5:1) para d) pH 5, e) pH 7 y f) pH 8,1.**

Como en todos los sistemas estudiados anteriormente, en las isotermas la pendiente es mayor se observa a bajas concentraciones de arsénico en la disolución. Conforme aumenta la concentración

de arsénico en la disolución la pendiente se reduce progresivamente pudiéndose observar en algún caso la meseta de saturación para los experimentos realizados a mayores valores de pH del medio. El comportamiento de estas isotermas puede asociarse a isotermas de tipo H1 y L1, según la clasificación de Giles [193], siendo como las de tipo H1 todas las del material $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y la de pH 7 y 8,1 del $TiO_2$/nZVI(5:1).

A partir de los valores experimentales se determinaron los mejores parámetros de ajuste a los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y Sips. En la Tabla 4-21 se recogen los valores de dichos parámetros junto con los correspondientes coeficientes de regresión ($R^2$).

**Tabla 4-21. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a las isotermas de adsorción experimentales de As(V) sobre $TiO_2$/nZVI, junto con los correspondientes coeficientes de regresión.**

| | | Langmuir | | | Freundlich | | | Sips | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH | $Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$) | b ($L \cdot mg^{-1}$) | $R^2$ | $K_f$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$) | 1/n | $R^2$ | $Q_0$ ($mg \cdot g^{-1}$) | b ($L \cdot mg^{-1}$) | 1/n | $R^2$ |
| $TiO_2$/nZVI (0,5:1) | 5 | 67 | 3,05 | 0,93 | 101 | 0,20 | 0,84 | 97 | 0,16 | 0,22 | 0,91 |
| | 7 | 59 | 1,38 | 0,91 | 25 | 0,23 | 0,92 | 89 | 0,06 | 0,33 | 0,93 |
| | 8,1 | 48 | 2,99 | 0,90 | 22 | 0,21 | 0,90 | 60 | 0,05 | 0,28 | 0,93 |
| $TiO_2$/nZVI (5:1) | 5 | 55 | 0,24 | 0,88 | 76 | 0,02 | 0,96 | 74 | 0,01 | 0,27 | 0,96 |
| | 7 | 48 | 3,25 | 0,96 | 64 | 0,17 | 0,78 | 48 | 0,03 | 0,97 | 0,96 |
| | 8,1 | 36 | 4,20 | 0,92 | 44 | 0,15 | 0,69 | 36 | 0,03 | 0,64 | 0,96 |

En general, los modelos teóricos de Langmuir y Sips son los que mejor describen el comportamiento de la adsorción. De nuevo, se escogió trabajar con el modelo de Sips por analogía con los experimentos de adsorción realizados con los mismos materiales, $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y el $TiO_2$/nZVI(5:1), para As(III).

La intensidad de la interacción entre el adsorbato y adsorbente (parámetro b del modelo de Sips) es mayor para $TiO_2$/nZVI(0,5:1) frente a $TiO_2$/nZVI(5:1), lo que indica que el As(V) tiene mayor afinidad por el material con mayor contenido de hierro metálico con relación al de $TiO_2$, $TiO_2$/nZVI(0,5:1).

La capacidad máxima de adsorción de As(V) según el parámetro $Q_0$ de la ecuación de Sips presentó valores comparables para ambos materiales. En la Figura 4-52 se presentan

conjuntamente las isotermas de adsorción y su ajuste al modelo teórico de Sips para la adsorción de As(V) sobre los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y $TiO_2$/nZVI(5:1) a los tres valores de pH estudiados para poder comparar mejor su capacidad de adsorción.

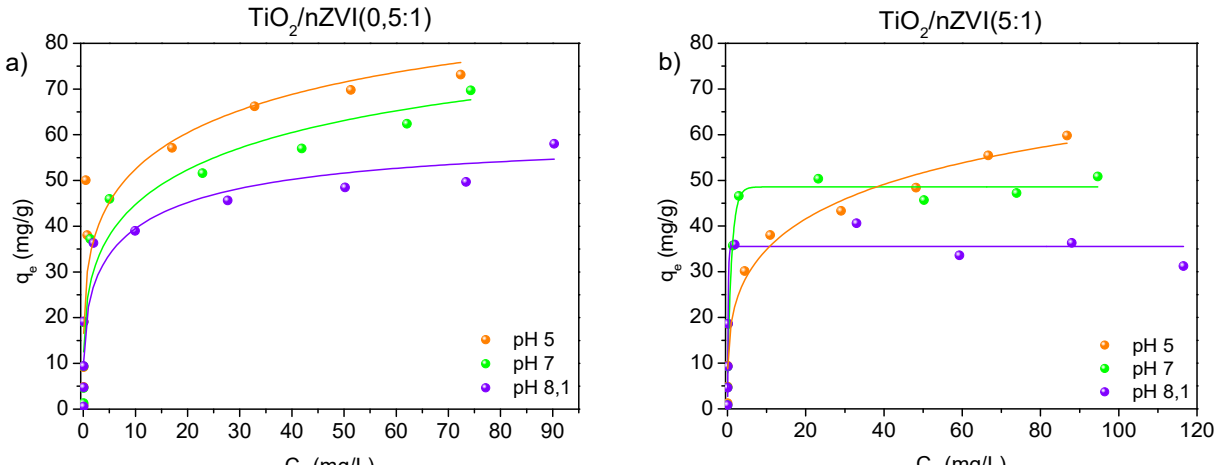


**Figura 4-52. Isotermas experimentales de adsorción de As(V) y ajuste al modelo teórico de Sips de los materiales compuestos a) $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y b) $TiO_2$/nZVI(5:1) a diferentes valores de pH.**

Según se observa en la figura, el material compuesto $TiO_2$/nZVI(0,5:1) presenta una capacidad de adsorción de As(V) ligeramente superior que $TiO_2$/nZVI(5:1) a todos los valores de pH estudiados. Esto es debido a que este material tiene una mayor proporción de nZVI, el cual tiene una elevada capacidad de adsorción de arsénico como ya se vio en apartados anteriores (4.1.3 y 4.2.3). La capacidad de adsorción del material $TiO_2$/nZVI(0,5:1) a pH natural es de 60 $mg \cdot g^{-1}$. Puesto que dos tercios de este material corresponde a partículas de nZVI, cuya capacidad de adsorción de As(V) sobre nZVI a pH 8,1 es 166 $mg \cdot g^{-1}$, y el otro tercio es $TiO_2$, con capacidad de adsorción 6,1 $mg \cdot g^{-1}$, el material compuesto presenta una capacidad de adsorción similar a lo esperado en estas condiciones.

Ambos materiales, $TiO_2$/nZVI(0,5:1) y $TiO_2$/nZVI(5:1), parece que presentan una tendencia similar en la adsorción de As(V) según varía el pH de la disolución, pues a medida que se incrementa el valor del pH disminuye la adsorción de arsénico. Este es un resultado esperable, puesto que tanto $TiO_2$ como nZVI puros se comportan así en cuanto a su capacidad de adsorción de As(V) en función del pH del medio. Esto es probablemente debido a las interacciones electrostáticas de repulsión entre las especies aniónicas de As(V) presentes en el medio y $TiO_2$ y nZVI que conforman los materiales compuestos que tienen una carga neta positiva cuando el pH del medio es superior al $pH_{pzc}$ (6,8 y 7,5-8,3, para el $TiO_2$ y nZVI, respectivamente). También hay que tener en cuenta la

mayor adsorción de arsénico se produce en medio ácido como consecuencia de la generación de nuevos centros activos de adsorción por la corrosión que sufren las partículas de nZVI.

Es interesante destacar que el material compuesto presenta un comportamiento de adsorción intermedio puesto que adsorbe mucho menos eficazmente As(V) que el nZVI puro, pero es muy superior en comparación con el $TiO_2$ P25.

A diferencia del As(III), las isotermas de adsorción de As(V) de los materiales compuestos indican que la capacidad de adsorción se reduce poco cuando disminuye la proporción de nZVI.

### 4.3.3. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y HIERRO METÁLICO

El este apartado se evalúa la efectividad del tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas con arsénico mediante el empleo de los materiales sintetizados compuestos de $TiO_2$/nZVI con relación TiO:Fe 0,5:1, 1,5:1, 2,5:1 3,5:1 y 5:1 y diferentes cargas de estos catalizadores: 0,2 0,5 y 1 $g \cdot L^{-1}$. Para ello, se realizaron diferentes ensayos fotocatalíticos con una concentración inicial de 10 ppm de As(III) en condiciones de pH naturales (pH 9,2).

En la Figura 4-53 se muestran los perfiles de la evolución de las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en la disolución con el tiempo de irradiación al emplear diferentes cargas de materiales compuestos.

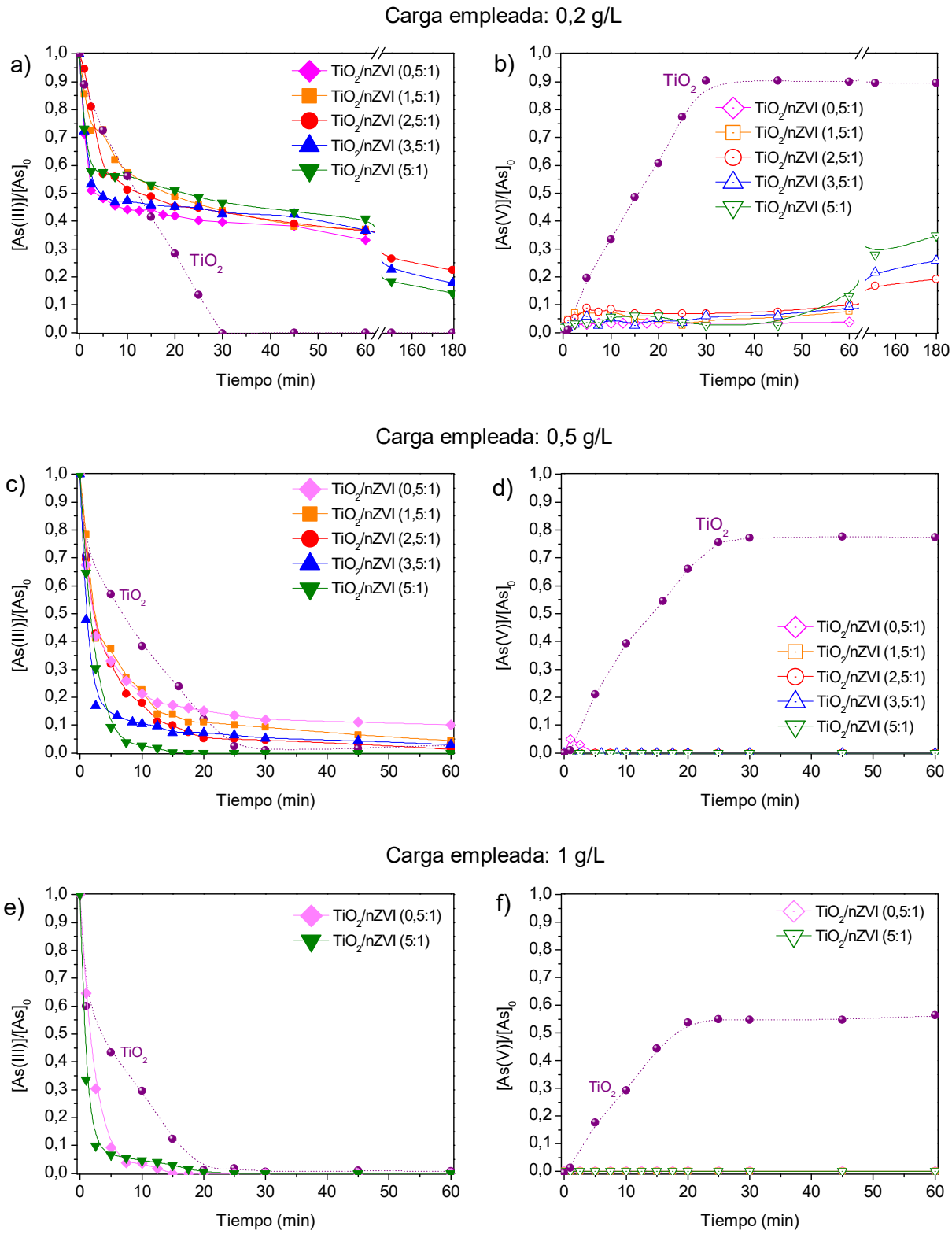


**Figura 4-53. a), c) y e) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b), d) y f) formación de As(V) empleando los materiales compuestos en carga: 0,2 (a y b), 0,5 (c y d) y 1 g·L$^{-1}$ (e y f) en medio básico.**

En las reacciones fotocatalíticas donde se emplea una carga de catalizador de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ en los primeros minutos se produce la eliminación de aproximadamente el 40-50% de la concentración inicial de As(III). La comparación del perfil de concentración de As(III) obtenido al irradiar en presencia de $TiO_2$ indica que esta eliminación debe estar principalmente asociada a la adsorción de arsénico sobre las partículas de nZVI presentes en los materiales compuestos. La presencia de As(V) en la disolución al comienzo de la reacción confirma que también tiene lugar la oxidación fotocatalítica de As(III). Trascurridos los primeros minutos de irradiación se produce una disminución progresiva y mucho más lenta de la concentración de As(III) que puede asociarse en su mayor parte a una eliminación fotocatalítica. No obstante, la actividad fotocatalítica de estos materiales compuestos cuando se emplea una carga de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ fue muy inferior a la observada para el $TiO_2$ P25 en las mismas condiciones, puesto que consigue la eliminación completa de 10 ppm de As(III) tras 30 min de irradiación, mientras que con ninguno de los materiales compuestos se consigue la completa eliminación de As(III) tras 180 min de reacción. La concentración de As(V) en la disolución se mantuvo por debajo del 10% de la inicial de As(III) durante los 60 min de irradiación, para aumentar progresivamente a partir de dicho durante el resto de la reacción.

El incrementar de la carga de catalizador de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ a 0,5 $g \cdot L^{-1}$ aumenta la eficacia de la eliminación de As(III) para todos los materiales estudiados. A medida que la relación de $TiO_2$ en los materiales compuestos es mayor se produce una mejora en la eliminación de As(III) llegando incluso a superar la eficiencia de $TiO_2$ P25 cuando se emplea el material $TiO_2$/nZVI(5:1). Apenas se detecta As(V) en la disolución cuando se emplean los materiales compuestos, posiblemente por su rápida adsorción sobre los óxidos e hidróxidos de hierro formados sobre las partículas de nZVI [250]. A diferencia de estos resultados, en la reacción llevada a cabo con $TiO_2$ P25 la concentración de As(V) remanente en la disolución al término del experimento fue de aproximadamente el 76% de la concentración inicial de As(III) empleado, presentando los peores resultados de eliminación de arsénico del medio acuoso. Por tanto, el empleo de 0,5 $g \cdot L^{-1}$ de los materiales compuestos permite, no solo aumentar la velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) en comparación con $TiO_2$, sino que consigue eliminar de manera eficaz de la disolución el As(V) formado en el proceso.

Al emplear una cantidad de 1 $g \cdot L^{-1}$, de nuevo se observa una mejora en la eliminación de As(III) de la disolución tanto para los materiales compuestos como para el $TiO_2$. Los materiales compuestos presentaron una mayor eficiencia en la eliminación de As(III) en comparación con el $TiO_2$ P25, independientemente de su relación de nZVI. Cuando se emplearon los materiales compuestos la eliminación de la mayor parte del As(III) tuvo lugar en los primeros 5 min de reacción sin que durante ese tiempo se detectaran una concentración de As(V) mayor que 0,3 ppm (límite de detección cuando se emplea el método colorimétrico para la determinación de arsénico), lo que indicó que la eliminación observada pudo llevarse a cabo principalmente por adsorción y no por oxidación

fotocatalítica o que esta última era despreciable en comparación con la adsorción de los materiales compuestos empleados con 1 $g \cdot L^{-1}$ de carga.

Estos resultados ponen de manifiesto que el aumento de la carga de catalizador empleada en las reacciones fotocatalíticas es más significativo en los composites en comparación con $TiO_2$, lo cual puede ser debido la mayor adsorción arsénico que se produce sobre las partículas de nZVI presentes en estos materiales, por lo que al aumenta la carga de estos en la reacción se incrementan los centros activos de adsorción y produciéndose la adsorción de una mayor cantidad de arsénico, como se ha visto que ocurría en el apartado 4.1.2a.

Al finalizar las reacciones fotocatalíticas se observó un cambio en la coloración de todos los materiales compuestos de color gris a ocre, con una tonalidad más clara a medida que disminuyó la relación de nZVI. Este cambio en la coloración de los materiales es indicativo de la oxidación del hierro presente en ellos. Esta oxidación también fue confirmada por la presencia de hierro disuelto en la disolución al térmico de las reacciones, en las que se detectó una concentración media de hierro en el sistema acuoso de 2,5, 5,5 y 10,25 ppm cuando se emplearon 0,2, 0,5 y 1 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador, respectivamente.

En resumen, la incorporación de partículas de nZVI al $TiO_2$ consiguió mejorar la retirada por atracción magnética del catalizador de hierro de la disolución una vez terminada la reacción, pero no se mejoró la eliminación de $TiO_2$ puesto que este permanece suspendido en la disolución. A raíz de esto, se planteó la posibilidad de llevar a cabo la inmovilización de los materiales empleados sobre un soporte.

**BLOQUE II.** ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y DE ADSORCIÓN EMPLEANDO CATALIZADORES INMOVILIZADOS Y CON FÁCILES PROPIEDADES DE RECUPERACIÓN.

Una desventaja que presenta el empleo de los procesos fotocatalíticos en el tratamiento de aguas es la dificultad de retirada del catalizador empleado del efluente tratado una vez se ha terminado la reacción, lo que no solo conlleva una inversión económica sino también de tiempo. La inmovilización de fotocatalizadores sobre soportes transparentes a la radiación mediante técnicas sencillas y de bajo coste puede ser una solución viable mediante la cual se incremente el empleo de este tipo de tratamientos. Además, la inmovilización de los catalizadores ofrece la posibilidad de la fácil reutilización de los catalizadores reduciendo los costes operacionales.

En este bloque se presenta el estudio de la inmovilización de $TiO_2$ sobre un soporte cilíndrico de borosilicato mediante tres sencillos métodos. La actividad fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado se evaluó para la oxidación de As(III) en sistemas acuosos, estudiando, además, la viabilidad de la reutilización del catalizador hasta en 5 ciclos consecutivos de reacciones. Por último, se llevó a cabo el estudio de la adición de ZVI y nZVI al sistema con $TiO_2$ inmovilizado para la eliminación de arsénico total de la disolución en diferentes condiciones experimentales.

## 4.4. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO

En el presente apartado se detallan las características presentadas por el $TiO_2$ P25 inmovilizado sobre un soporte cilíndrico de vidrio borosilicato, transparente a la radiación UV, mediante tres métodos de inmovilización diferentes: inmersión vertical, inmersión rotacional y aplicación con esponja o esponjado. El método de inmersión vertical consiste en introducir el soporte verticalmente en la suspensión de $TiO_2$ y extraerlo a velocidad controlada. En la inmersión rotacional el soporte se coloca de forma horizontal y se sumerge una octava parte en la suspensión donde está el catalizador, posteriormente se rota sobre su eje a velocidad controlada durante 2 min. El método de esponjado consiste en aplicar la suspensión de inmersión de $TiO_2$ sobre el cilindro con ayuda de una esponja porosa.

La actividad fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado se evaluó en la oxidación de As(III) en disolución acuosa, estudiando el efecto del número de recubrimientos en cada uno de los métodos de inmovilización probados. Por último, se llevaron a cabo pruebas de la efectividad de la reutilización del catalizador inmovilizado en ciclos sucesivos de fotorreacción.

### 4.4.1. INMOVILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

En primer lugar, se estudiaron las características de las inmovilizaciones de $TiO_2$ al emplear los métodos de inmersión vertical, inmersión rotacional y esponjado, para 1, 2 y 3 ciclos de recubrimientos.

Cuando la inmovilización se lleva a cabo mediante inmersión vertical y rotacional la capa resultante de $TiO_2$ soportado presenta una apariencia suave y homogénea y cubre totalmente la superficie del soporte (Figura 4-54a y b, respectivamente). Por el contrario, cuando la inmovilización se realiza mediante el método de esponjado, aunque la capa resultante fue de nuevo homogénea y resistente al tacto se observaron pequeñas aglomeraciones de $TiO_2$ en la superficie del soporte (Figura 4-54c)) no apreciables cuando la inmovilización se llevó a cabo por cualquiera de los métodos de inmersión.

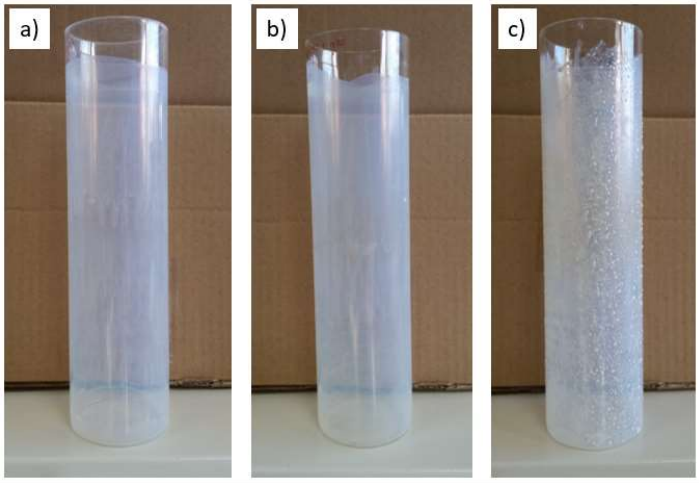


**Figura 4-54. Capa de $TiO_2$ soportado resultante en los soportes de borosilicato mediante el método: a) Inmersión vertical, b) inmersión rotacional y c) esponjado tras 1 recubrimiento.**

A medida que se aumenta el número de recubrimientos de $TiO_2$ sobre el soporte, la superficie de la capa inmovilizada de $TiO_2$ se vuelve ligeramente rugosa, especialmente con el esponjado, siendo más perceptible con el método de inmovilización fue el de inmersión rotacional en comparación con el de inmersión vertical.

En la Tabla 4-22 se presenta la cantidad media de $TiO_2$ inmovilizada en cada procedimiento después de 1, 2 y 3 recubrimientos tras realizar un mínimo de 5 medidas para cada uno de los métodos y recubrimientos. También, se presenta la cantidad total depositada y el porcentaje de la masa de $TiO_2$ inmovilizada en comparación con el primer recubrimiento de cada uno de los métodos.

**Tabla 4-22. Cantidad de $TiO_2$ inmovilizada por inmersión vertical, rotacional y esponjado para 1, 2 y 3 recubrimientos empleando 200 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ en la suspensión de inmersión.**

| | Número de recubrimientos | Cantidad de $TiO_2$ total inmovilizada ($mg \cdot cm^{-2}$) | Cantidad de $TiO_2$ inmovilizada en cada recubrimiento ($mg \cdot cm^{2}$) | % de $TiO_2$ inmovilizada con respecto al primer recubrimiento |
|---|---|---|---|---|
| **Inmersión vertical*** | **1** | 0,272 | 0,272 | -- |
| | **2** | 0,517 | 0,245 | 90,07 |
| | **3** | 0,680 | 0,163 | 59,93 |
| **Inmersión rotacional**** | **1** | 0,512 | 0,512 | -- |
| | **2** | 0,827 | 0,315 | 61,52 |
| | **3** | 1,130 | 0,303 | 59,18 |
| **Esponjado***** | **1** | 0,569 | 0,569 | -- |
| | **2** | 1,045 | 0,476 | 83,66 |
| | **3** | 1,460 | 0,415 | 72,93 |

La cantidad de $TiO_2$ inmovilizada en el soporte para un mismo recubrimiento cambia notablemente de un método de inmovilización a otro, siendo el método de esponjado con el que obtiene la mayor cantidad de catalizador inmovilizado sobre el soporte seguido por la inmersión rotacional y, por último, inmersión vertical con 0,569, 0,512 y 0,272 mg $TiO_2 \cdot cm^{-2}$ respectivamente, para el primer recubrimiento. Las aglomeraciones observadas en la capa de $TiO_2$ adherida al soporte mediante el método de esponjado pueden ser las responsables de que la cantidad de catalizador inmovilizada mediante este método sea superior en comparación con los métodos por inmersión. Por otra parte, la mayor cantidad de $TiO_2$ soportado cuando la inmovilización se lleva a cabo mediante inmersión rotacional con respecto la inmersión vertical puede ser debida a que la exposición al aire de la capa inmovilizada, proceso que se repite durante la rotación del soporte en la solución de inmersión, permita la adhesión de una capa más ligera de $TiO_2$ sobre la anterior ya inmovilizada al perder esta humedad, lo que conduce a una mayor cantidad final de catalizador presente sobre el soporte.

Como puede observase, al incrementar el número de ciclos de inmovilización de catalizador para todos los métodos empleados se produce un aumento de la masa de $TiO_2$ soportada. La cantidad de $TiO_2$ inmovilizado tras el tercer recubrimiento fue de 1,460, 1,130 y 0,680 $mg \cdot cm^{-2}$ cuando se empleó el método de esponjado, inmersión rotacional e inmersión vertical respectivamente.

El primer recubrimiento presenta una mayor eficiencia en la cantidad de $TiO_2$ inmovilizada sobre el soporte en comparación con el resto de los recubrimientos. Esto puede ser debido a que la adhesión de $TiO_2$ sobre soporte está favorecida por la diferencia de carga que hay entre ellos, al presentar el soporte una carga neta negativa y el dióxido de titanio carga positiva (apartado 3.3). El porcentaje de $TiO_2$ inmovilizado en el segundo y tercer recubrimiento con respecto al primero es 84% y 73% para el método de esponjado, 61 y 60% para inmersión rotacional y 90% y 60% en la inmersión vertical, respectivamente. Según estos datos, la inmovilización llevada a cabo mediante inmersión vertical es la que presenta la mayor diferencia de masa inmovilizada entre sucesivos recubrimientos inmovilizando un 10% y un 30% menos de catalizador en el segundo y tercer recubrimiento en comparación con el primero. Esta diferencia fue menor en el caso de esponjado donde este porcentaje de pérdida de masa inmovilizada por recubrimiento es de 16% y 13%. Únicamente, cuando se emplea el método de inmersión rotacional, la cantidad de $TiO_2$ inmovilizada por cada recubrimiento muy similar, con apenas un 1% de diferencia entre un ciclo y otro debido posiblemente a la alta efectividad del proceso.

### 4.4.2. EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DEL DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO

La actividad fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado se evaluó para la oxidación de As(III) en medio acuoso. Además, se llevó a cabo el estudio de la influencia del pH de la disolución y se comparó la eficiencia fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado con el $TiO_2$ en suspensión.

Por último, se redujo la concentración de $TiO_2$ presente en la suspensión de inmersión, de 200 a 150 $g \cdot L^{-1}$, y se comparó la actividad fotocatalítica de $TiO_2$ inmovilizado en ambos casos.

#### 4.4.2.a) INFLUENCIA DEL MÉTODO DE INMOVILIZACIÓN EMPLEADO

En la Figura 4-55 se presentan los perfiles de concentración relativa de As(III) y As(V) en función del tiempo de irradiación para TiO2 inmovilizado mediante los procedimientos antes descritos. En estas reacciones se empleó una concentración inicial de 10 ppm de As(II) en la disolución en condiciones de pH naturales (pH 9,2) y un tiempo de irradiación de 120 min.

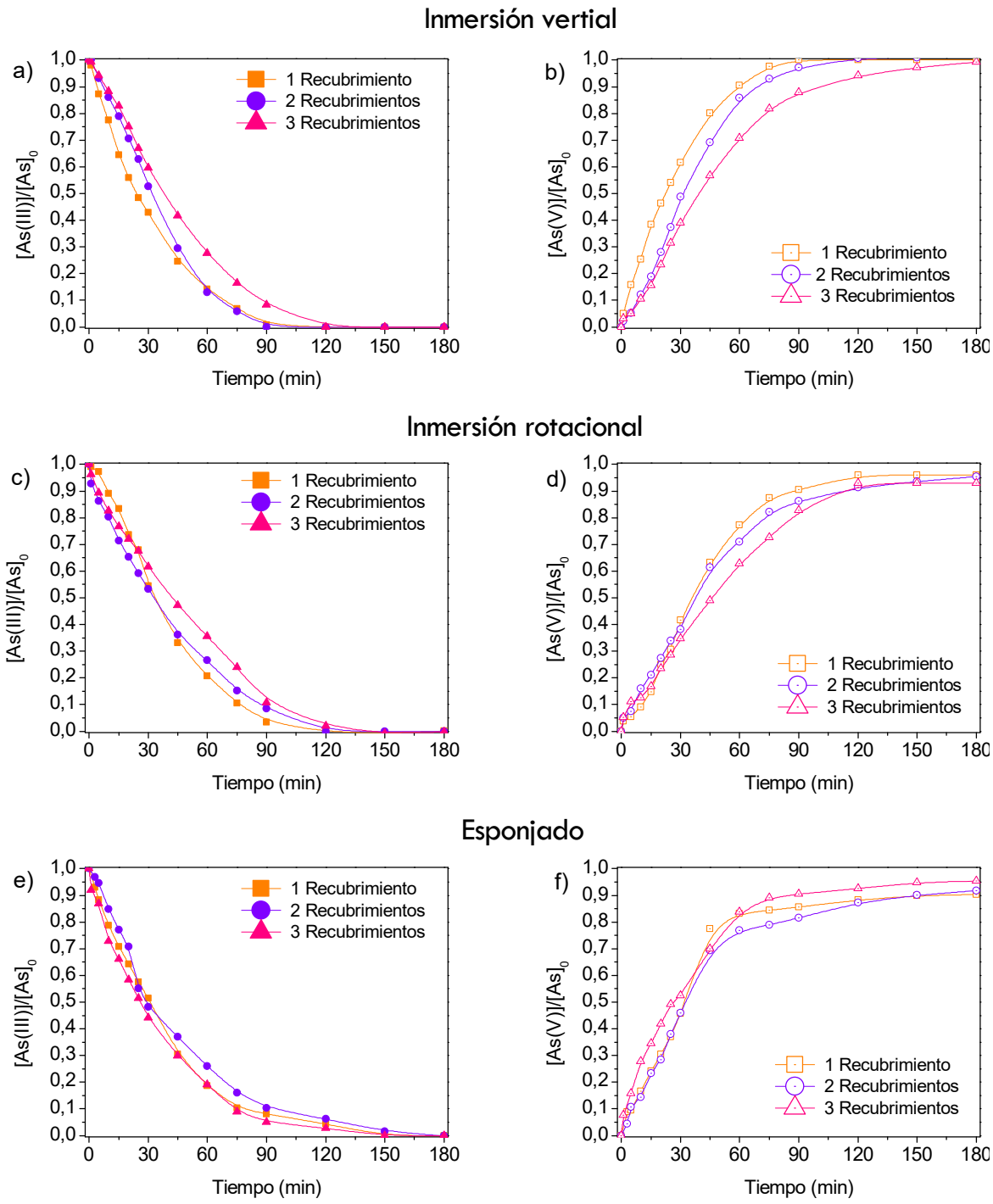


**Figura 4-55. Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y formación de As(V) en medio básico empleando $TiO_2$ inmovilizado mediante a y b) inmersión vertical, c y d) inmersión rotacional y e y f) esponjado usando una suspensión de 200 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$.**

Como puede observarse, mediante el empleo de $TiO_2$ inmovilizado es posible llevar a cabo la oxidación fotocatalítica de As(III) en disolución acuosa. Los mejores resultados de oxidación de As(III) se obtienen con el catalizador inmovilizado mediante inmersión vertical. En este caso, con 1 y 2

recubrimientos se consigue la eliminación de todo el As(III) presente en la disolución en aproximadamente 90 min. Sin embargo, la actividad fotocatalítica se ve reducida en el tercer recubrimiento de este método, siendo necesarios 120 min para completar la oxidación del As(III) presente en la disolución. Cuando la inmovilización del $TiO_2$ se lleva a cabo mediante inmersión rotacional son necesarios 120 min para completar la oxidación de As(III) para 1, 2 y 3 recubrimientos, a pesar de la diferencia de masa inmovilizada en el soporte y la similitud que hay entre el primer recubrimiento de este método con el segundo recubrimiento mediante inmersión vertical. El $TiO_2$ inmovilizado mediante el método esponjado exhibe la peor actividad fotocatalítica puesto que son necesarios 180 min para completar la oxidación de As(III) presente en la disolución.

La oxidación de As(III) con $TiO_2$ inmovilizado se puede ajustar a una cinética de pseudo-primer orden. En la Tabla 4-23 se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes y los coeficientes de regresión lineal de los ajustes matemáticos obtenidos en la representación de ln $C_{As}^{0}$ vs el tiempo de irradiación.

**Tabla 4-23. Constantes cinéticas aparentes de pseudo-primer orden (k´) y coeficientes de regresión lineal ($R^2$) para la eliminación fotocatalítica de As(III) empleando $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical, inmersión rotacional y esponjado.**

| | Inmersión vertical | | Inmersión rotacional | | Esponjado | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | k´ ($min^{-1}$) | $R^2$ | k´ ($min^{-1}$) | $R^2$ | k´ ($min^{-1}$) | $R^2$ |
| **1 recubrimiento** | 0,0334 | 0,99 | 0,0349 | 0,95 | 0,0233 | 0,95 |
| **2 recubrimientos** | 0,0327 | 0,99 | 0,0257 | 0,99 | 0,0243 | 0,99 |
| **3 recubrimientos** | 0,0265 | 0,97 | 0,0217 | 0,96 | 0,0231 | 0,99 |

Según estos datos, en general, la actividad del $TiO_2$ presenta el siguiente orden: inmersión vertical > inmersión rotacional > esponjado, siendo la única excepción la reacción llevada a cabo con un recubrimiento de $TiO_2$ mediante inmersión rotacional, que presenta un valor de constante cinética ligeramente superior al obtenido en la reacción análoga realizada con el catalizador inmovilizado mediante inmersión vertical. En todos los métodos de inmovilización empleados se produce una disminución del valor de la constante cinética aparente de oxidación fotocatalítica de As(III) a medida que se incrementa el número de recubrimientos de catalizador realizados.

Las diferencias observadas en la actividad fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado mediante los diferentes métodos pueden ser debidas a diferencias en la distribución de las partículas sobre el soporte y el espesor de la capa de catalizador resultante en función del método de inmovilización

empleado y/o el número de recubrimientos llevados a cabo. El grosor de la capa de fotocatalizador es un parámetro importante a considerar cuando el catalizador se sitúa entre la disolución y la fuente de irradiación [329], como es este sistema. Para esta configuración existe un valor óptimo de espesor de $TiO_2$ maximizándose la eficiencia fotocatalítica del sistema. Sin embargo, conforme aumenta la cantidad de catalizador inmovilizada y con ello el espesor de la capa soportada, la cantidad de luz que llega a la interfase sólido-líquido está restringido, por lo que disminuye la actividad fotocatalítica [330].Como consecuencia de ese aumento del grosor de la capa de $TiO_2$, la generación de cargas y radicales responsables de la oxidación se produce lejos de la interfaz líquido-sólido, en el interior de la capa de $TiO_2$, donde los contaminantes no pueden acceder fácilmente debido a una limitación de difusión por lo que la eficacia del sistema disminuye [133,331,332]. Para entender mejor este concepto, en la Figura 4-56 se presenta el sistema fotocatalítico empleado cuando $TiO_2$ está inmovilizado.

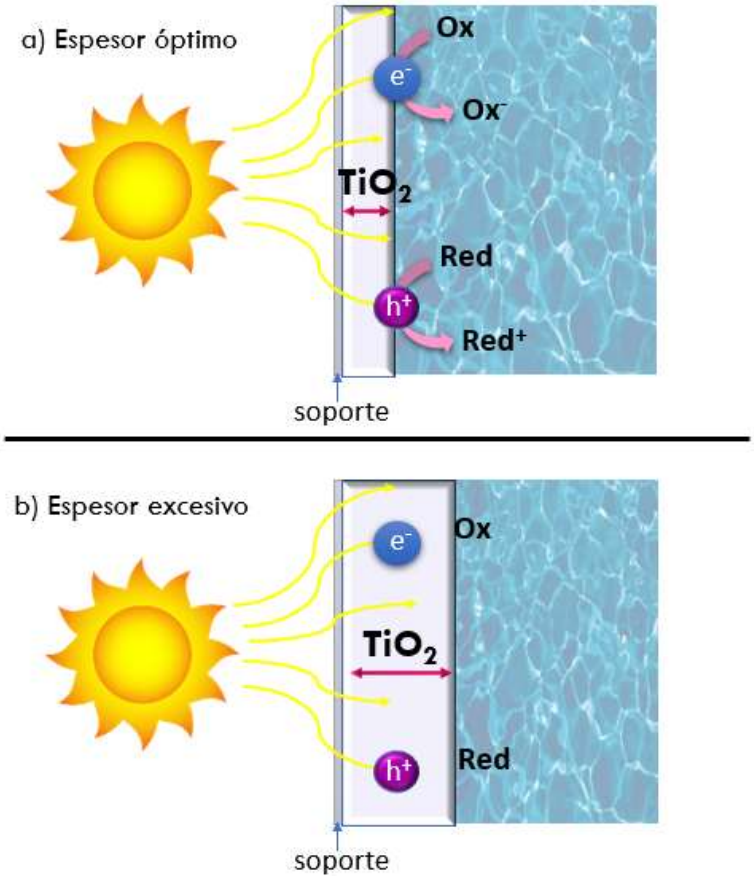


**Figura 4-56. Esquema del sistema fotocatalítico empleado con $TiO_2$ inmovilizado en un soporte con a) un espesor óptimo y b) un espesor excesivo.**

Según esto, la menor actividad fotocatalítica que presenta el $TiO_2$ inmovilizado mediante los métodos de inmersión rotacional y esponjado puede ser debida a que para el mismo número de recubrimientos se obtiene una capa de catalizador de un grosor superior, debido a la mayor cantidad de masa inmovilizada en igual superficie de soporte, lo que impide la óptima interacción entre las cargas fotogeneradas y las especies presentes en la disolución.

La presencia de As(V) en la disolución en todas las reacciones confirmó que la eliminación de As(III) es consecuencia de la oxidación fotocatalítica. El balance de materia de arsénico en disolución solamente se completó cuando se inmovilizó $TiO_2$ mediante inmersión vertical. Con el $TiO_2$ inmovilizado mediante los otros dos métodos se observó una eliminación de la concentración inicial de arsénico comprendida entre del 3 y 8% y 5 y 12% para el método de inmersión rotacional y esponjado, respectivamente. Una posible causa de la diferencia que se observa en comparación con la inmovilización por inmersión vertical es que a medida que aumenta el número de recubrimientos la eliminación de arsénico por adsorción es mayor debido a que se produce un incremento en el número de imperfecciones en la capa de catalizador soportada, lo que hace que el número de centros de adsorción expuestos a la disolución sea también mayor. Esto explicaría que el método de inmovilización del esponjado, cuya la capa resultante de $TiO_2$ presenta ciertas rugosidad o grumos desde el primer recubrimiento, presenta mejores resultados de eliminación de arsénico de la disolución por adsorción.

Con el objetivo de evaluar la resistencia de $TiO_2$ inmovilizado mediante los diferentes métodos una vez acabadas las reacciones fotocatalíticas este se deja secar al aire y se pesa el soporte. En ningún caso se observaron cambios significativos en la masa de $TiO_2$, lo que indica que no hubo pérdida del material inmovilizado y, por lo tanto, que el catalizador inmovilizado presenta una elevada estabilidad. Tampoco se observó turbidez en el agua una vez terminada la fotorreacción, lo que indica que el catalizador inmovilizado no se desprende del soporte a la disolución.

Por lo tanto, en las condiciones de estudiadas la máxima actividad fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado se consigue empleando con un solo recubrimiento para los dos métodos de inmersión. Para sucesivos experimentos se seleccionó el método de inmersión vertical puesto que es el método que menor cantidad de $TiO_2$ inmoviliza lo que permite el uso de la solución de inmersión para un mayor número de inmovilizaciones en comparación con los otros métodos.

#### 4.4.2.b) EFECTO DEL pH EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL $TiO_2$ INMOVILIZADO

La evaluación del efecto del pH de la disolución en la eliminación fotocatalítica de As(III) en disolución acuosa se llevó a cabo empleando dióxido de titanio inmovilizado mediante inmersión vertical con un recubrimiento y se evaluó la actividad fotocatalítica de $TiO_2$ para la oxidación de 10 ppm de As(III) a pH 9,2 (natural) y pH 3.

En la Figura 4-57 se muestran los perfiles de concentración relativa de As(III) (Figura 4-57a) y As(V) (Figura 4-57b) en la disolución con respecto al tiempo de irradiación.

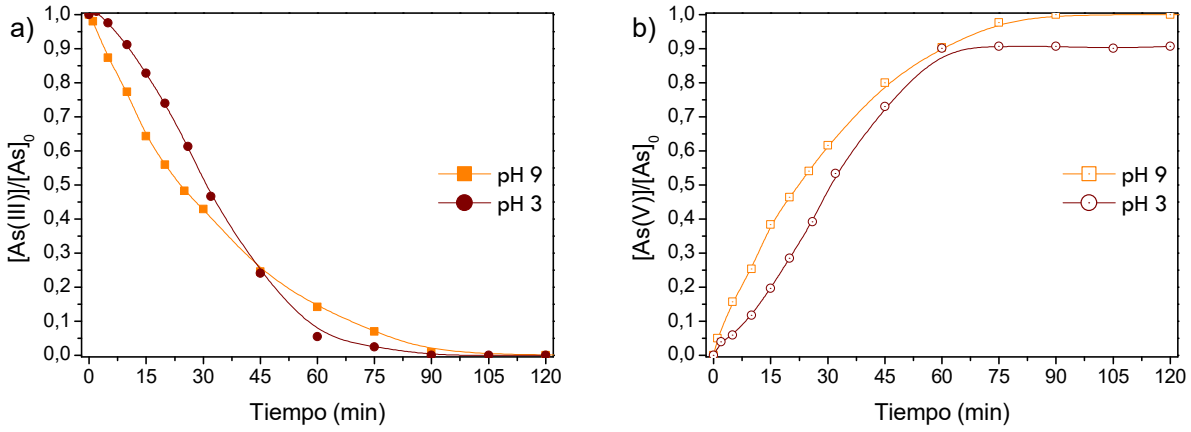


**Figura 4-57. Efecto del pH empleando $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical con un recubrimiento en a) la oxidación fotocatalítica de As(III) y b) formación de As(V).**

Como se observa, la eliminación de As(III) de la disolución se completa en 90 min de irradiación para las reacciones llevadas a cabo tanto en medio básico como en medio ácido. Sin embargo, los perfiles de decaimiento de As(III) observados son algo diferentes, siendo el valor de su constante cinética según el ajuste de pseudo-primer de los datos experimentales mayor cuando la reacción se llevó a cabo en medio básico con respecto al medio ácido ($k' = 0{,}0334$ $min^{-1}$ ($R^2 = 0{,}99$) y $k' = 0{,}0326$ $min^{-1}$ ($R^2 = 0{,}92$), respectivamente).

Con respecto a la concentración de As(V), se observa que en el ensayo realizado a pH 3 se produce una adsorción correspondiente al 10% de la concentración inicial de arsénico en disolución sobre el catalizador inmovilizado, efecto que no se observa cuando el pH de la disolución es el natural. Esto es debido a que en medio ácido la adsorción de As(V) está favorecida por la interacción de cargas entre las especies aniónicasde arsénico en disolución y la superficie cargada positivamente del $TiO_2$ [242], como ya se vio en el apartado de adsorción de arsénico sobre este catalizador (apartado 4.1.2 y 4.1.3).

### 4.4.2.c) Comparación actividad fotocatalítica del $TiO_2$ en suspensión e inmovilizado

La inmovilización del fotocatalizador sobre un soporte generalmente lleva asociado una pérdida de actividad debido a que se reduce la zona la superficie de contacto entre el contaminante y el fotocatalizador [131]. Esto queda puesto de manifiesto cuando se comparan los resultados de oxidación fotocatalítica de 10 ppm de As(III) en condiciones de pH naturales con 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$

en suspensión y una masa similar de catalizador inmovilizado (conseguida cuando se realizan 3 recubrimientos por inmersión vertical).

En la Figura 4-58, se muestra el perfil de eliminación de la concentración de As(III) y la formación de As(V) para el $TiO_2$ suspendido e inmovilizado.

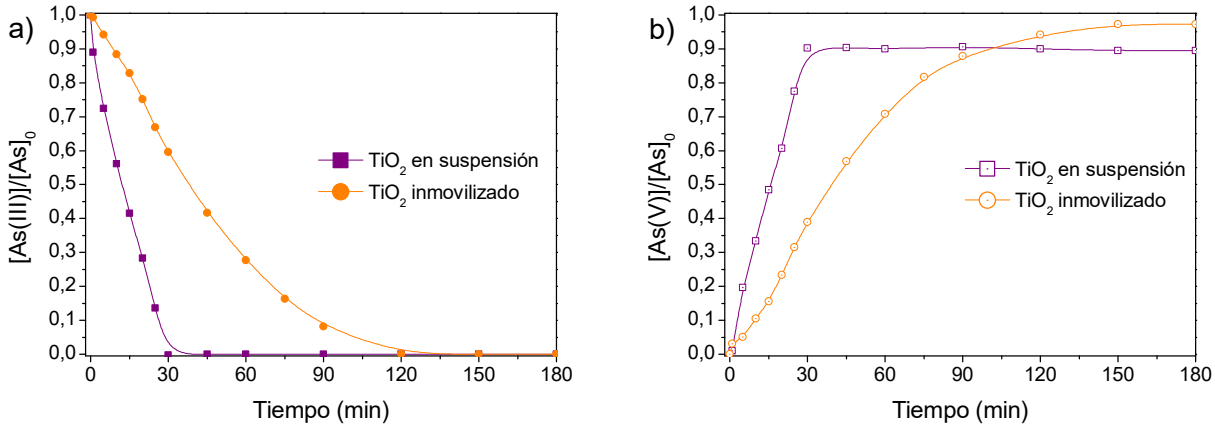


**Figura 4-58. Actividad del sistema fotocatalítico empleando dióxido de titanio en suspensión e inmovilizado para a) la oxidación de As(III) y b) formación de As(V).**

El empleo de dióxido de titanio inmovilizado produce una disminución significativa en la velocidad de la eliminación fotocatalítica de As(III) con respecto a la reacción llevada en las mismas condiciones con el material suspendido. El tiempo necesario para completar la oxidación empleando $TiO_2$ en suspensión es tres veces menor que el requerido cuando el $TiO_2$ se encuentra inmovilizado (30 y 90 min respectivamente). Ambas reacciones se ajustan a una cinética de pseudo-primer orden, cuyas constantes de velocidad son 0,0602 $min^{-1}$ ($R^2$ = 0,99) y 0,0265 $min^{-1}$ ($R^2$ = 0,98, para la reacción llevada a cabo con $TiO_2$ suspendido e inmovilizado, respectivamente. Esto es debido a la limitación en la transferencia de masa y a la menor cantidad de superficie específica disponible con el catalizador inmovilizado [131,137,149].

Cuando se emplea el catalizador suspendido se produce una adsorción de arsénico correspondiente al 10% de la concentración inicial de As(III) en la disolución, sin embargo, cuando la misma reacción se realizó con el catalizador inmovilizado la cantidad adsorbida disminuye hasta un 3%. Esto puede ser consecuencia de la menor superficie específica disponible en el caso del $TiO_2$ inmovilizado en comparación con la misma cantidad de este en suspensión, lo que hace que haya un menor número de centros de adsorción y, por tanto, la cantidad de arsénico eliminado de la disolución es inferior.

### 4.4.2.d) Efecto de la disminución de la cantidad de $TiO_2$ en la suspensión de inmersión

Según los resultados anteriores, el espesor óptimo de la capa de $TiO_2$ se consigue con un solo recubrimiento de fotocatalizador, ya que es con estas condiciones cuando se consiguen las mejores eficiencias en la actividad fotocatalítica. Por ello, en este apartado, se evalúa el efecto de la disminución de 200 a 150 $g \cdot L^{-1}$ de la cantidad de $TiO_2$ presente en la suspensión de inmersión empleada con el fin de soportar una menor cantidad de $TiO_2$ y, por tanto, obtener una capa soportada de menor espesor. Con esta nueva suspensión de inmersión, de nuevo, se llevaron a cabo 1, 2 y 3 ciclos de recubrimientos mediante inmersión vertical y rotacional.

La cantidad de $TiO_2$ inmovilizado en cada recubrimiento y el total de catalizador soportado tras cada ciclo de inmovilización se muestran en la Tabla 4-24. También se presenta en dicha tabla la reducción de la cantidad de catalizador inmovilizada cuando se empleó 150 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ en la suspensión de inmersión en comparación con la suspensión con una cantidad de este catalizador de 200 $g \cdot L^{-1}$.

**Tabla 4-24. Cantidad de $TiO_2$ inmovilizada mediante inmersión vertical, rotacional y esponjado en 1, 2 y 3 recubrimientos cuando se emplea 150 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador en la suspensión de inmersión.**

| | Número de recubrimientos | Cantidad de $TiO_2$ total inmovilizada ($mg \cdot cm^2$) | % de reducción de la cantidad inmovilizada empleando la suspensión de inmersión de 150 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ |
|---|---|---|---|
| **Inmersión vertical*** | **1** | 0,136 | 50,00 |
| | **2** | 0,202 | 39,07 |
| | **3** | 0,340 | 50,00 |
| **Inmersión rotacional*** | **1** | 0,235 | 61,52 |
| | **2** | 0,546 | 66,02 |
| | **3** | 0,773 | 68,41 |

De nuevo, se observa que el aumento del número de recubrimientos realizados produce un incremento de la cantidad de $TiO_2$ inmovilizado, siendo la cantidad inmovilizada de nuevo mayor cuando se emplea el método de inmersión rotacional en comparación con la inmersión vertical.

La cantidad de $TiO_2$ inmovilizada con un solo recubrimiento fue de 0,136 y 0,235 $mg \cdot cm^{-2}$ para inmersión vertical y rotacional respectivamente, lo que supone una reducción del 50% y 61% de la masa de fotocatalizador inmovilizada en comparación con el mismo método cuando se empleó

200 $g \cdot L^{-1}$ de este en la solución de inmersión. Para el resto de los recubrimientos la cantidad inmovilizada se redujo un 39% y 50% para el segundo y tercer recubrimiento para la inmersión vertical y 66% y 68% respectivamente para inversión rotacional. Por tanto, reduciendo un 25% la carga de catalizador presente en la suspensión de inmersión, 50 $g \cdot L^{-1}$, la cantidad inmovilizada se reduce en torno al 47% para inmersión vertical y 67% para inmersión rotacional.

La actividad fotocatalítica de $TiO_2$ inmovilizado empleando en la suspensión de inmersión con 150 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador también fue evaluada para la oxidación fotocatalítica de 10 ppm de As(III) en condiciones de pH naturales (pH 9,2).

En la Figura 4-59 se muestra el perfil de concentración relativa de As(III) y As(V) con respecto al tiempo de irradiación para estas reacciones.

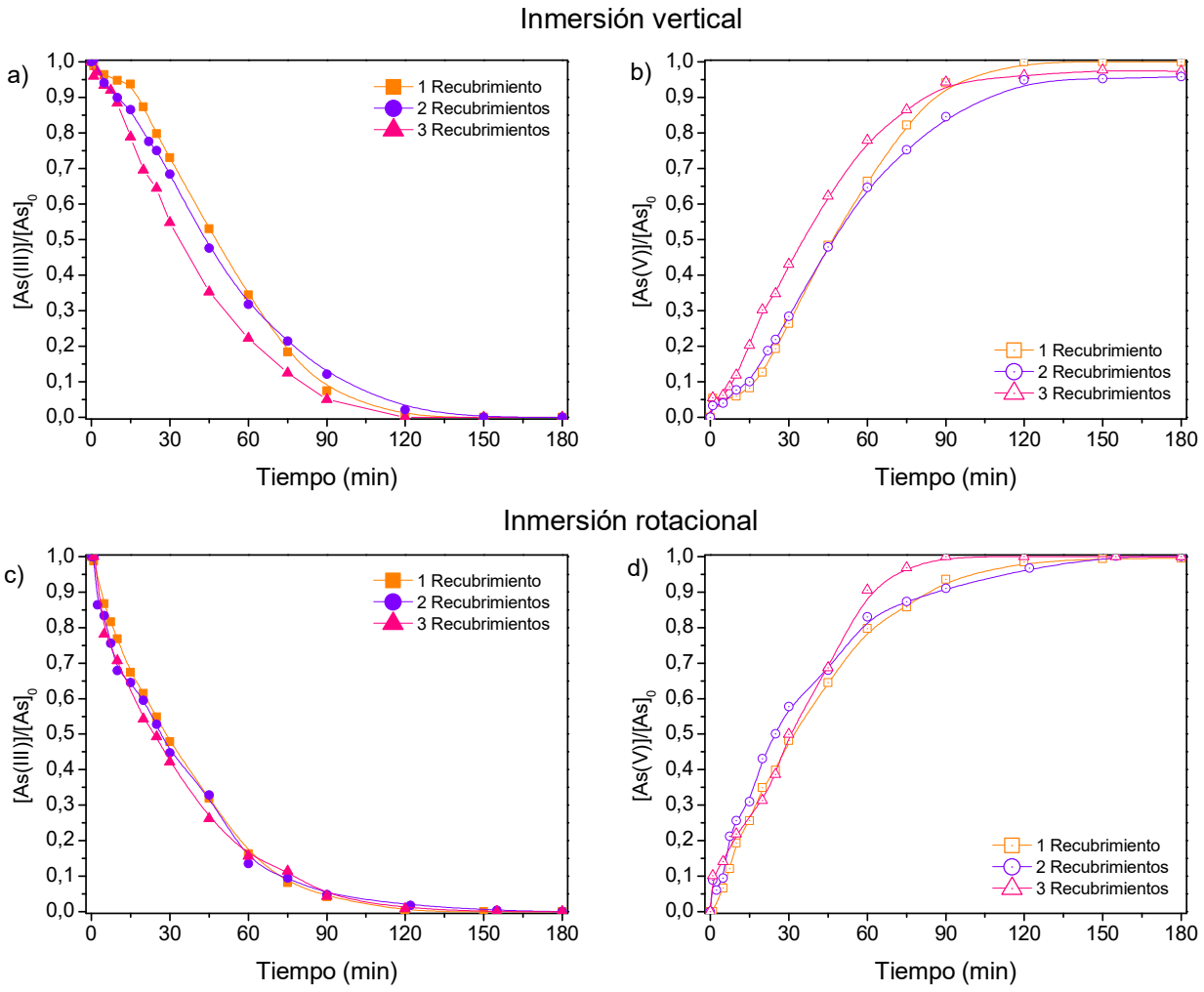


**Figura 4-59. a y c) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b y d) formación de As(V) empleando $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical (a y b) e inmersión rotacional (c y d) en una suspensión de 150 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$.**

Como se observa, la eliminación de As(III) presente en la disolución se completa en 120 min cuando se emplean 1, 2 y 3 recubrimientos de $TiO_2$ realizados tanto por inmersión vertical como rotacional. Estos resultados suponen cierto empeoramiento de la actividad de $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical, ya que cuando se inmovilizó una mayor cantidad de catalizador al emplear 200 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ en la suspensión de inmersión esta oxidación se completó en 90 min para el primer y segundo recubrimiento (apartado 4.4.2a). Esto puede ser consecuencia de la reducción de espesor de la capa inmovilizada de $TiO_2$ al depositar una menor cantidad de catalizador, por lo que la generación de cargas y radicales responsables de llevar a cabo la oxidación fotocatalítica disminuye [331]. Sin embargo, para la inmovilización mediante inmersión rotacional no se observan diferencias significativas con respecto a los experimentos anteriores con mayor masa de catalizador inmovilizada para el mismo número de recubrimientos.

### 4.4.3. REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL INMOVILIZADO

La inmovilización de los catalizadores sobre soportes como solución al problema de retirada de estos del efluente tratado permite la posibilidad de su fácil reutilización en posteriores empleos, lo cual reduciría los costes asociados a este proceso facilitando así su implantación a gran escala.

En este apartado se evalúa la posibilidad de reutilización de $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical, inmersión rotacional y esponjado cuando se emplea 200 $g \cdot L^{-1}$ de este catalizador en la suspensión de inmersión. Con este fin, se llevaron a cabo sucesivas reacciones fotocatalíticas con un recubrimiento de $TiO_2$, debido a que fueron los que presentaron resultados en la eliminación fotocatalítica de As(III) en los experimentos anteriores. Estas reacciones se realizaron empleando una concentración inicial de 10 ppm de As(III) en condiciones de pH básicas (pH 9,2, natural). Entre las sucesivas reacciones, el catalizador se dejó secar al aire durante la noche para así poder evaluar la posible pérdida de masa durante su uso.

En la Figura 4-60 se muestran los resultados de oxidación fotocatalítica de As(III) empleando el catalizador soportado durante 5 usos en el caso de inmersión vertical y 3 para inmersión rotacional y esponjado.

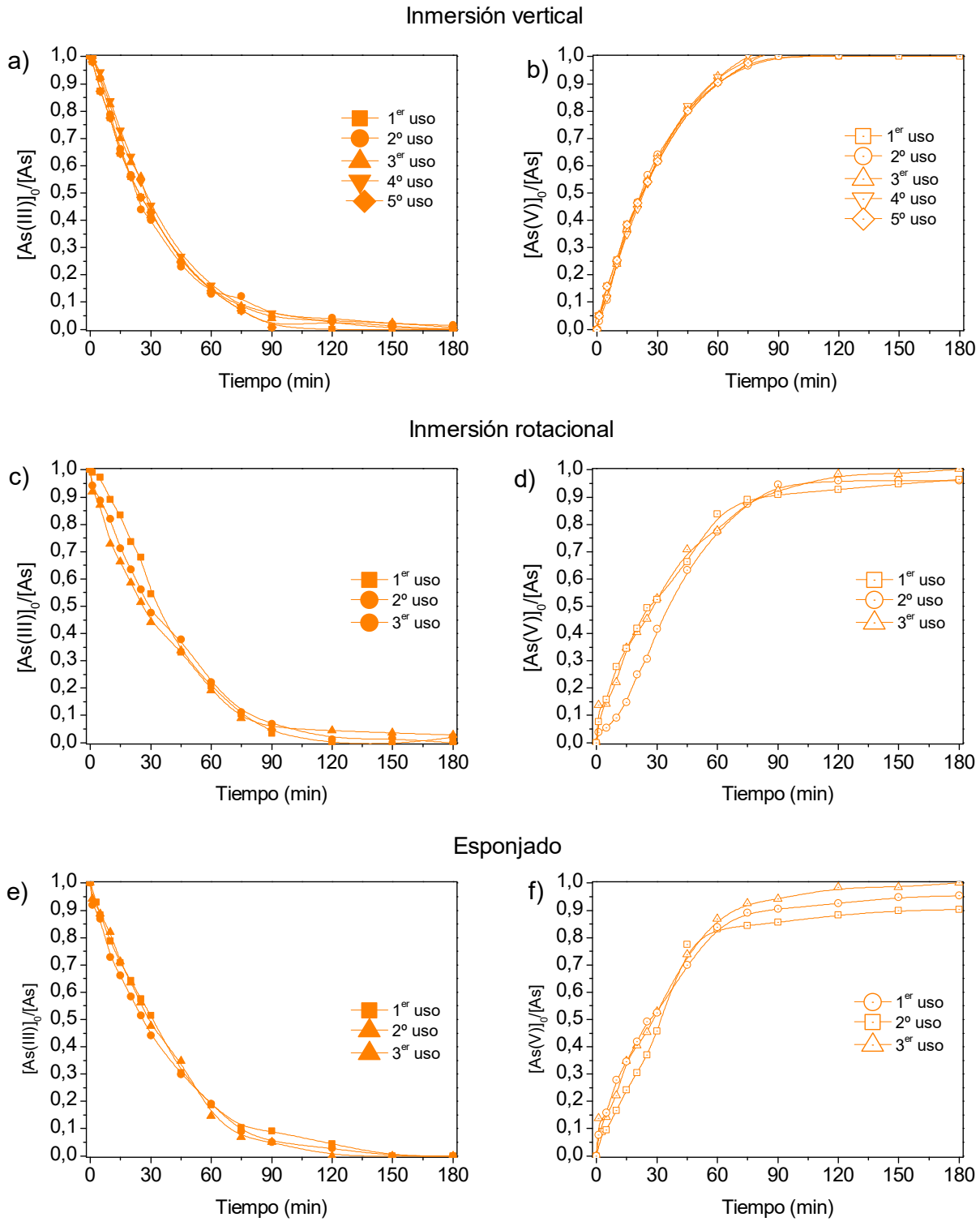


**Figura 4-60. a, c y e) Perfil de oxidación de As(III) y b, d y f) formación de As(V) reutilizando el catalizador inmovilizado mediante inmersión vertical (a y b), inmersión rotacional (c y d)y esponjado (e y f) para un ciclo de recubrimientos.**

Como puede observarse, la actividad fotocatalítica del material inmovilizado con los tres métodos se mantiene después de 3-5 reacciones fotocatalíticas consecutivas y la cinética de velocidad de oxidación del As(III) es reproducible. Hay que destacar que no se observa pérdida de masa en el $TiO_2$ inmovilizado tras estos ciclos de reacciones, lo que indica la alta estabilidad de la inmovilización del catalizador sobre el soporte al emplear estos métodos.

Con respecto a la concentración de As(V), las diferencias más significativas entre reacciones consecutivas se observan con respecto a su eliminación de la disolución por adsorción cuando el $TiO_2$ inmovilizado por el método esponjado. En este caso, el porcentaje de adsorción de arsénico fue del 12% de la concentración inicial de arsénico para la primera reacción, 6% en la segunda reutilización y 0% en la tercera. Esto puede deberse al recubrimiento de los centros de adsorción presentes en la superficie del $TiO_2$ inmovilizado conforme se emplea en sucesivas reacciones. Sin embargo, y a pesar de este efecto, la actividad fotocatalítica de oxidación de As(III) no se vio afectada.

Estos resultados muestran que la reutilización del $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical, inmersión rotacional y esponjado es viable y eficaz. Además, en estas reutilizaciones no se requieren ningún tipo de postratamiento del catalizador, como limpieza o activación, lo que hace que estos sistemas de trabajo sean opciones atractivas para su implantación a gran escala.

## 4.5. TRATAMIENTO DE AGUAS CON ARSÉNICO EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO Y HIERRO METÁLICO

Con el fin de mejorar la eficacia fotocatalítica del $TiO_2$ inmovilizado y para lograr la eliminación completa de arsénico del sistema acuoso lleva a cabo el estudio de la adición de hierro metálico (ZVI y nZVI) en el sistema con $TiO_2$ inmovilizado evaluando la influencia del pH del medio.

En primer lugar, se presentan las pruebas de inmovilización para las partículas de hierro ZVI y nZVI llevadas a cabo sin que ninguna fuese efectiva. Debido a esto y a que las partículas de hierro metálico son fácilmente recuperables por atracción magnética se decidió a emplear estos materiales en suspensión junto con el $TiO_2$ inmovilizado.

Por esto, se realizó el estudio de la efectividad de un sistema combinado de $TiO_2$ inmovilizado + ZVI o nZVI para la retirada de arsénico del sistema acuoso a diferentes valores de pH de la disolución. Además, se llevó a cabo la reutilización no solo del $TiO_2$ sino también del material de hierro al término de las reacciones fotocatalíticas.

### 4.5.1. PRUEBAS DE INMOVILIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE HIERRO METÁLICO

A continuación, se describen las pruebas realizadas para llevar a cabo la inmovilización del hierro metálico, ZVI y nZVI, junto con el $TiO_2$ soportado sobre el cilindro de borosilicato mediante inmersión vertical.

La primera prueba que se realizó consistió en adicionar directamente ZVI, 20 y 40 $g \cdot L^{-1}$, a la suspensión de inmersión de 200 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$. Sin embargo, debido a la elevada acidez de esta suspensión (pH 2) las partículas de ZVI se oxidaban, observándose un cambio el color de la suspensión de gris a pardo. A pesar de esta oxidación, se llevó a cabo la inmovilización de estos catalizadores (200 $g \cdot L^{-1}$ de $TiO_2$ y 20 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI). Aunque la capa resultante de los materiales soportados presentaba una apariencia homogénea antes y después de la calcinación (Figura 4-61 a), los materiales no poseían una gran adherencia al soporte y se desprendían fácilmente al tocarlos tras la calcinación. Además, al emplear la suspensión de inmersión con $TiO_2$ y 40 $g \cdot L^{-1}$ de ZIV, la inmovilización no era homogénea ni estable, ya que se desprende parte del material soportado tras la calcinación. Esto puede ser debido a que la adición de las partículas de ZVI aumenta copiosamente la viscosidad de la suspensión de inmersión, por lo que la masa de material inmovilizada es mayor y, por tanto, se desprende con mayor facilidad al no ser capaz de mantenerse adherida al soporte debido a su mayor peso. Por todo lo anterior, la inmovilización de ZVI de forma conjunta a la del $TiO_2$ en suspensión fue descartada.

Con el fin de evitar la oxidación de las partículas de hierro metálico debido a la acidez de la suspensión de inmersión de $TiO_2$, a continuación, se estudió la posibilidad de inmovilizar ambos catalizadores por separado. En primer lugar, se llevó a cabo la inmovilización de $TiO_2$ empleando la suspensión de 200 $g \cdot L^{-1}$ con un valor de pH de 2 y se dejó secar al aire durante dos días. Tras este tiempo, se llevó a cabo la inmovilización de ZVI sobre la capa de $TiO_2$ mediante el mismo método, en una suspensión de 20 $g \cdot L^{-1}$ de ZVI a pH natural. Como puede verse en la Figura 4-61b, la capa resultante de ZVI inmovilizada no era homogénea y, además, se oxidó durante la calcinación. Esta oxidación también fue observada en la suspensión de inmersión de ZVI empleada, observándose un cambio de la coloración de un color oscuro a pardo, lo que impedía su posible reutilización. Por esto, en las siguientes pruebas realizadas se evitó poner el hierro en contacto con el agua, ya que parecía ser el medio el responsable de la oxidación de las partículas de ZVI.

El ultimo método que se evaluó fue espolvorear directamente 0,1 g de nZVI (cantidad estudiada previamente en los experimentos fotocatalíticos para un litro de disolución de arsénico llevados a cabo en el apartado 4.2.4) sobre la capa húmeda $TiO_2$ inmediatamente después de su inmovilización. En esta ocasión, no se observó cambio de coloración en las partículas de nZVI, lo que indicaba que no habían sufrido oxidación durante la calcinación (Figura 4-61c). A continuación, se

estudia la resistencia mecánica de las inmovilizaciones al ponerlas en el medio de reacción con 1 L de agua, simulando las condiciones de las reacciones fotocatalíticas. Sin embargo, la adhesión de las partículas de nZVI fue muy pequeña y gran parte de estas pasaron a la disolución tras 2 h en contacto con la misma.

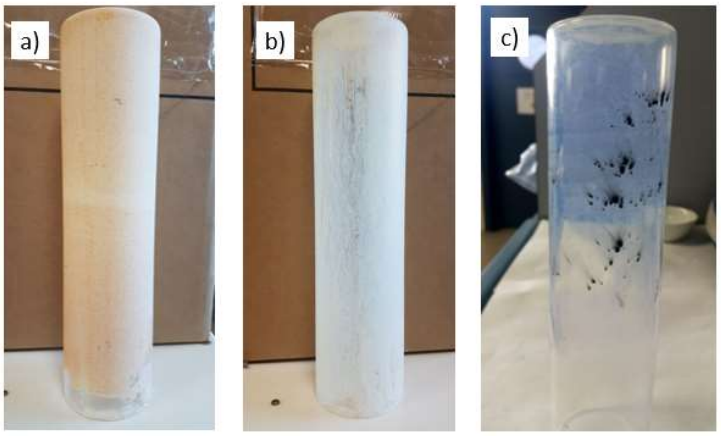


**Figura 4-61. Fotografías de los recubrimientos obtenidos en las pruebas realizadas para inmovilizar el hierro metálico junto con el $TiO_2$. a) Inmersión vertical en suspensión con 200 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$ + 20 g·L$^{-1}$ de ZVI, b) inmovilización del ZVI mediante inmersión vertical sobre un recubrimiento previo de $TiO_2$ llevado a cabo mediante ese mismo método, c) inmovilización de ZVI sobre recubrimiento de $TiO_2$ húmedo mediante espolvoreado.**

Finalmente, a la vista de los resultados anteriores se decidió usar ZVI y nZVI en suspensión ya que, como se ha mencionado anteriormente, debido a sus propiedades magnéticas de las partículas de hierro son fácilmente recuperables del sistema acuoso empleando un imán.

### 4.5.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ZVI AL SISTEMA CON $TiO_2$ INMOVILIZADO

Para estos experimentos, se empleó $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical (suspensión de inmersión de 200 g·L$^{-1}$, con un recubrimiento). Se empleó una cantidad de ZVI de 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI, tomando como referencia los resultados previos descritos en el apartado 4.2.4b) sobre el estudio de la cantidad óptima de este material en suspensión para un sistema fotocatalítico con $TiO_2$. Se empleó una concentración inicial de 10 ppm de As(III) y pH básico (pH 9,2, natural).

En la Figura 4-62 se muestran los perfiles de concentración relativa de As(III) y As(V) en función del tiempo de irradiación para el sistema inmovilizado con $TiO_2$ y $TiO_2$ + ZVI.

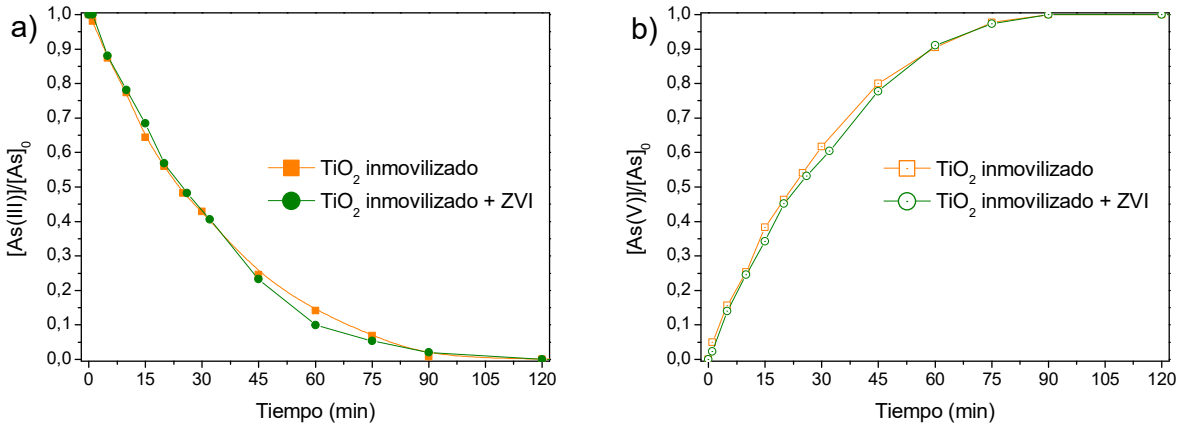


**Figura 4-62. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) en condiciones naturales empleando $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical de forma individual y combinado con 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI.**

Se observa que tanto los perfiles de concentración de As(III) como los de As(V) coinciden en ambas reacciones, por lo que la adición de ZVI al sistema fotocatalítico con $TiO_2$ inmovilizado no da lugar a una mejora ni en la oxidación fotocatalítica de As(III) ni en la eliminación de As(V) formado de la disolución cuando esta presentó un valor de pH básico.

Debido a que al importante efecto que tiene el pH sobre la actividad del ZVI [268], como se ha visto anteriormente (apartado 4.2), se realizaron experimentos análogos donde modificó el valor del pH del medio a 7, 5 y 3.

Los perfiles de concentración de As(III) y As(V) para estas reacciones junto con el resultado obtenido cuando el valor del pH es 9,2 se muestran en la Figura 4-63.

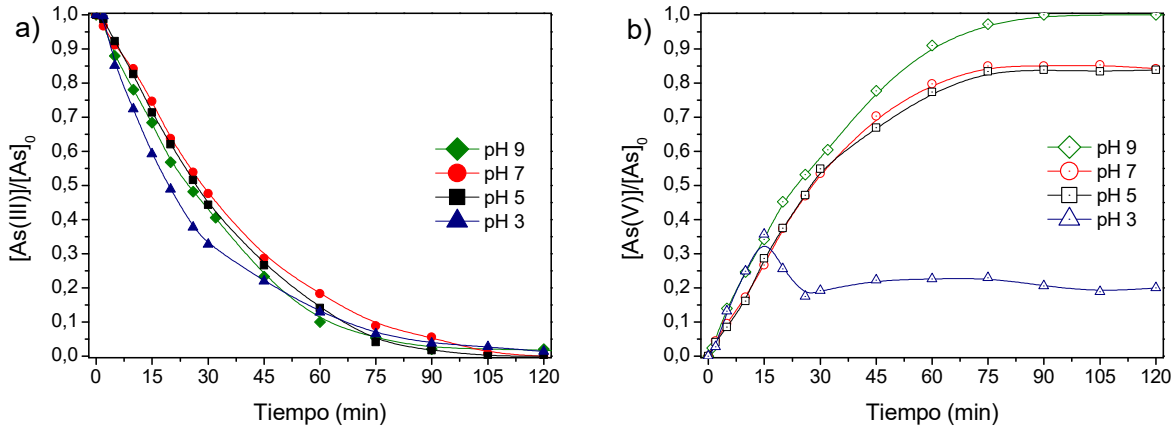


**Figura 4-63. Efecto del pH en la a) oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) en los sistemas combinados con $TiO_2$ inmovilizado + ZVI.**

Como puede observarse, con el sistema combinado $TiO_2$ inmovilizado + ZVI son necesarios en torno a 105 y 120 min para llevar a cabo la eliminación de As(III) disuelto para todos los valores de pH estudiados. No se aprecian diferencias significativas en la cinética de oxidación fotocatalítica con respecto a la misma reacción sin ZVI (Figura 4-62), efecto que tampoco se ve cuando se trabaja a diferentes valores de pH con el sistema combinado $TiO_2$ + ZVI en suspensión (4.2.4). Por lo que la adición de ZVI al sistema fotocatalítico con $TiO_2$ inmovilizado no supuso un aumento de la efectividad de la oxidación fotocatalítica de As(III) en el intervalo de valores de pH trabajado (pH 3-9,2).

Por el contrario, con respecto a la eliminación de As(V) de la disolución sí se observan diferencias significativas en función del valor del pH del medio. Cuando el pH de trabajo es 9,2, la concentración de As(V) disuelto aumenta en la misma proporción que lo hace la disminución del As(III), cumpliéndose el balance de materia respecto a arsénico al final de la fotorreacción. En condiciones de valor de pH de la disolución neutro y ligeramente ácido (pH 7), se produce una adsorción de As(V) sobre los productos de oxidación formados sobre el ZVI correspondiente a un 20% de la concentración inicial de As(III). El mayor efecto se observa cuando el pH de la disolución es 3, ya que en estas condiciones se elimina el 80% de la concentración inicial de arsénico debido a su adsorción sobre los óxidos e hidróxidos formados por la mayor oxidación del hierro que tiene lugar al aumentar la acidez del medio de reacción [308].

Se midió mediante ICP-AES la posible lixiviación de hierro, hallándose que al final de estas fotorreacciones la concentración de hierro disuelto era menor o igual a 1 mg·L$^{-1}$ en todos los casos.

### 4.5.2.a) EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES: $TiO_2$ INMOVILIZADO Y ZVI.

Debido a la fácil recuperación mediante atracción magnética de las partículas de ZVI y la sencilla retirada del soporte donde se encuentra inmovilizado el $TiO_2$, a continuación, se evaluó la posibilidad de reutilizar los catalizadores del sistema combinado de $TiO_2$ + ZVI en suspensión.

La reutilización se llevó a cabo en reacciones realizadas con una concentración inicial de 10 ppm de As(III) para los valores de pH de la disolución de: 3, 5, 7 y 9,2. Los catalizadores recuperados se dejaron secar durante 2 días a temperatura ambiente para eliminar completamente el agua antes de utilizarlos de nuevo en reacción.

En la Figura 4-64 se muestran los resultados de las reacciones fotocatalíticas en las que se emplea $TiO_2$ inmovilizado + ZVI en suspensión con un uso y dos, tras ser recuperado.

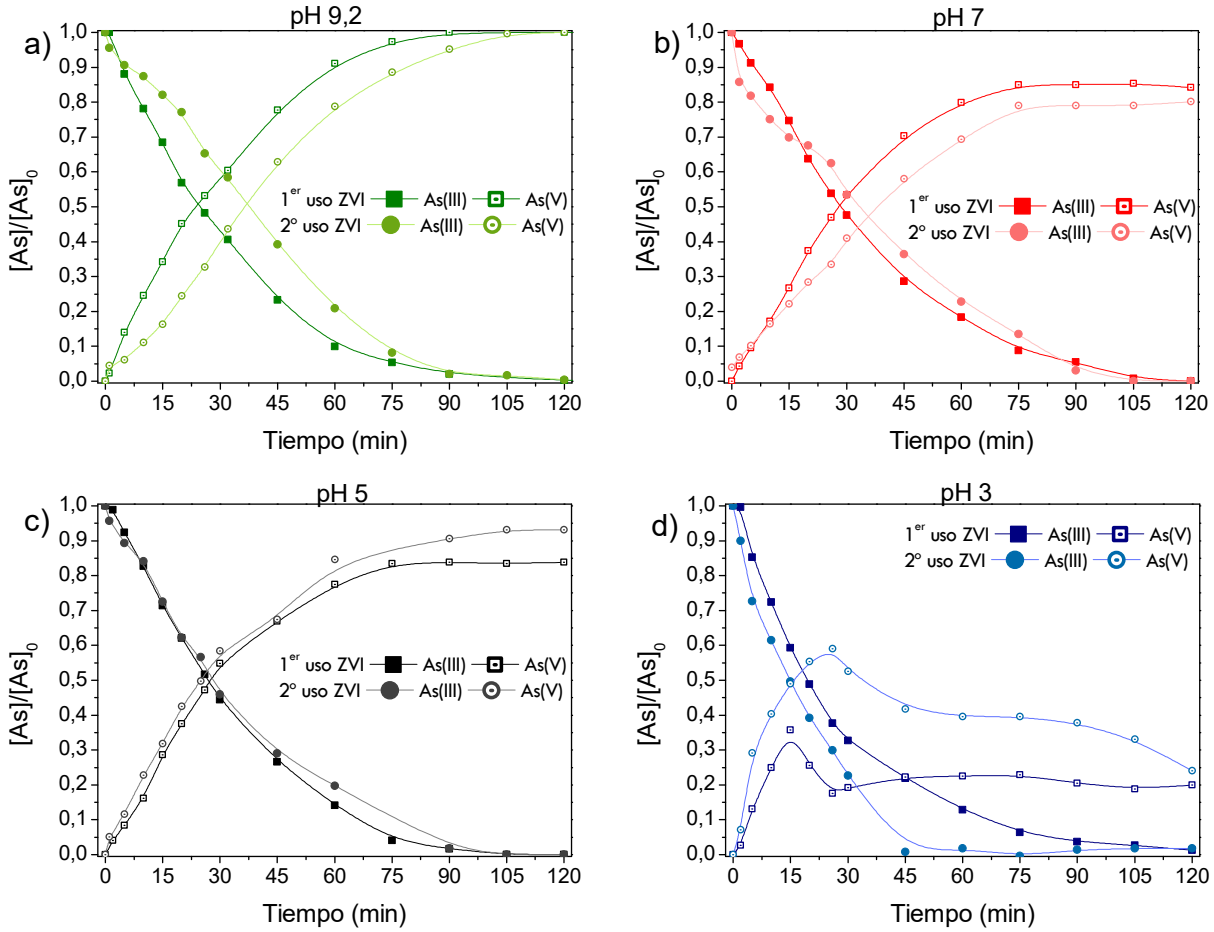


**Figura 4-64. Perfiles de concentración de As(III) y As(V) para las fotorreacciones llevadas a cabo con $TiO_2$ inmovilizado y 0,1 g·L$^{-1}$ ZVI fresco y reutilizado a diferentes valores de pH de la disolución: a) 9, b) 7, c) 5 y d) 3.**

La reutilización de los materiales empleados en el sistema combinado $TiO_2$ inmovilizado + ZVI permite alcanzar la eliminación completa del As(III) de la disolución a los 4 valores de pH estudiados en 20 min o menos. La velocidad de oxidación de As(III) fue ligeramente más lenta cuando se reutilizaron los catalizadores en medio básico, si bien, como puede observarse, a partir de 75 min de irradiación el valor de concentración de As(III) en la disolución es muy similar para la primera y segunda utilización. Al disminuir el valor del pH de la disolución a 7 y 5 se igualan progresivamente los perfiles de concentración de As(III) con el tiempo de irradiación para los dos usos consecutivos de $TiO_2$ + ZVI consiguiendo la oxidación completa de As(III) en 105 y 90 min, respectivamente. No obstante, cuando el pH de la disolución tiene un valor de 3 se observa un incremento en la velocidad de eliminación de As(III) de la disolución cuando se reutilizan los materiales, alcanzando una concentración próxima a 0 ppm en 45 min, por lo que se reduce el tiempo necesario para alcanzar esta concentración a la mitad con respecto a la reacción llevada a cabo con los materiales frescos. Esta mejora observada cuando el valor del pH es 3 puede deberse a que el ZVI recuperado de la primera reacción fotocatalítica presentó un cierto grado de oxidación superficial [250][253], lo que hace que haya centros activos para la adsorción de arsénico que el material fresco no tiene incrementando, así su eficacia en la eliminación de arsénico.

Únicamente se completa el balance de masa de arsénico en la disolución en la reacción llevada a cabo en medio básico, mientras que para el resto de los valores de pH estudiados se produce una eliminación de arsénico de la disolución mediante adsorción sobre las partículas de ZVI. En las reacciones realizadas a pH 7 se observa un ligero incremento en la cantidad de arsénico eliminada con respecto a la misma reacción con el material fresco, sin embargo, para la reacción llevada a cabo a pH 5, se produjo una ligera disminución de la cantidad de As(V) retirada del medio con respecto al primer uso de los materiales. Cuando el valor del pH de trabajo es 3, no se consigue la eliminación completa del arsénico del medio acuoso, sino que se reduce la cantidad de este en torno a un 80% tanto para el material fresco como el reutilizado. Esto supone una pérdida de eficacia en la eliminación de arsénico con respecto a las reacciones llevadas a cabo con el sistema combinado $TiO_2$+ZVI en suspensión (apartado 4.2.4b) donde con una cantidad igual de ZVI se consigue reducir la concentración de arsénico en la disolución por debajo de 10 ppb.

### 4.5.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE NZVI AL SISTEMA CON $TiO_2$ INMOVILIZADO

Debido a las diferencias observadas entre ZVI y nZVI en la eliminación de arsénico (apartado 4.2) se llevó a cabo la evaluación de la actividad de estas últimas en combinación con $TiO_2$ inmovilizado. Para estas reacciones se emplea una concentración inicial de 10 ppm de As(III) y $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical y 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de nZVI en condiciones de pH naturales (pH 9,2).

Los perfiles de concentración relativa de As(III) y As(V) con el tiempo de irradiación para el sistema inmovilizado con $TiO_2$ y $TiO_2$ + ZVI pueden verse en la Figura 4-65.

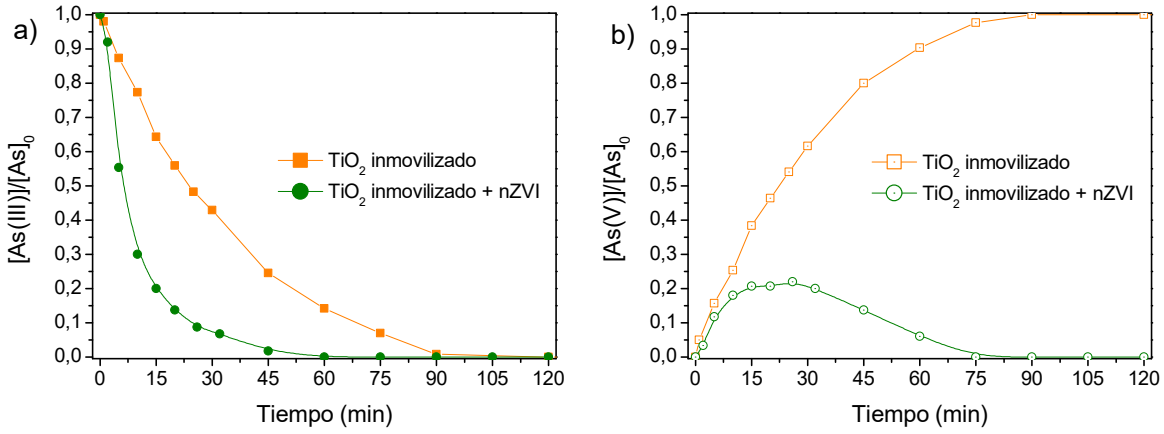


**Figura 4-65. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) en condiciones naturales empleando $TiO_2$ inmovilizado mediante inmersión vertical de forma individual y combinado con 0,1 g·L$^{-1}$ de ZVI a pH=9,2.**

La presencia de nZVI en el sistema fotocatalítico con $TiO_2$ inmovilizado reduce el tiempo necesario para llevar a cabo la eliminación del As(III) presente en la disolución de 90 a 60 min. Además, también se observan diferencias con respecto a la concentración de As(V), ya que al emplear $TiO_2$ inmovilizado no se elimina el As(V) formado del medio, sin embargo, en presencia de nZVI se produce un aumento de la concentración de As(V) hasta alcanzar un 20% de la concentración inicial de arsénico en disolución para luego descender y llegar a concentraciones cercanas a 0 ppm tras 75 min de fotorreacción. Estos resultados pueden ser explicados como se ha descrito en el capítulo 4.2.3b por la elevada capacidad de adsorción de As(V) de las partículas de nZVI incluso en medio básico.

Con el objetivo de investigar el efecto del pH en la eliminación de As(III) presente en el medio acuoso se llevaron a cabo reacciones adicionales a pH 7, 5 y 3.

En la Figura 4-66 puede verse la evolución de la concentración relativa de As(III) y As(V) con respecto al tiempo de irradiación junto con la reacción llevada a cabo a pH básico para su comparación.

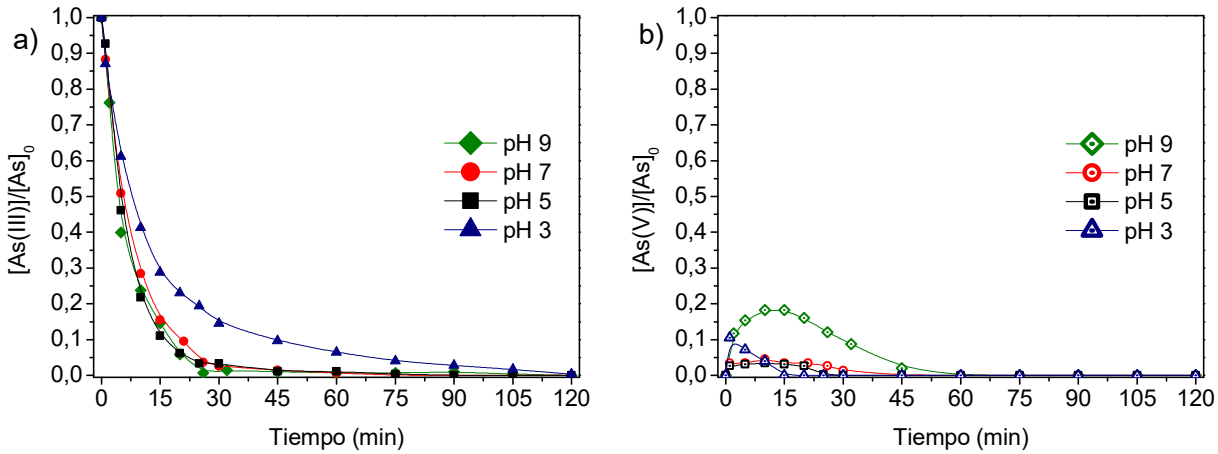


**Figura 4-66. Efecto del pH de la disolución en la a) oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando un sistema combinado con $TiO_2$ inmovilizado y nZVI.**

La cinética de oxidación fotocatalítica de As(III) con $TiO_2$ inmovilizado + nZVI no presenta diferencias significativas al modificar el pH inicial de la disolución en el intervalo 9,2-3. En todos los casos se completa la eliminación de As(III) de la disolución en 30 min. Sin embargo, cuando el valor del pH del medio fue 3 la velocidad del proceso disminuye, siendo necesarios 90 min para conseguir eliminar todo el As(III) de la disolución.

En todos los experimentos se detectó As(V) en la disolución, alcanzando una concentración máxima en torno a los primeros 15 min de irradiación para luego decrecer progresivamente hasta alcanzar valores inferiores a 10 ppb. Mediante espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de hidruros se determinó que la concentración de As(V) presente en la disolución tras 60 min fue de 4,2, 1, 5,5 y 4,2 μg·L$^{-1}$ para las reacciones realizadas a pH 9,2, 7, 5 y 3, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran, por tanto, que mediante la adición de nZVI al sistema de $TiO_2$ inmovilizado es posible, partiendo de una disolución acuosa de 10 ppm de As(III), disminuir la concentración de arsénico total en la disolución hasta valores inferiores al recomendado por la OMS para este elemento en aguas de consumo.

Las diferencias observadas en la eficiencia de eliminación de arsénico del ZVI y nZVI en el sistema con $TiO_2$ inmovilizado, pueden ser debidas a diferentes factores. La eliminación de arsénico del medio acuoso tiene lugar por adsorción sobre los óxidos e hidróxidos de hierro que se forman sobre la superficie de las partículas de hierro metálico, como se ha visto en los capítulo 4.1.2 y 4.1.3. El menor tamaño de partícula que presenta nZVI con respecto al ZVI y, por tanto, la mayor área superficial (83 y 1 m$^2$·g$^{-1}$, respectivamente) da lugar no solo a un incremento del número de centros de adsorción disponibles para llevar a cabo la adsorción, sino que también supone un aumento en la velocidad de corrosión de las partículas de hierro que da lugar a una mayor

formación de estos óxidos e hidróxidos de hierro [250]. Además, las partículas de nZVI frescas presentan ya una capa de exterior formada por óxidos e hidróxidos de hierro que no se observa sobre las partículas de ZVI [304,314,333]. Otro factor hay que tener en cuenta es que las partículas de nZVI presentan una mejor dispersión en la disolución a diferencia de las de ZVI que se quedan más fácilmente adheridas al agitador magnético, lo cual reduce la superficie de contacto entre estas y la disolución debido a su apelotonamiento.

Al finalizar estos experimentos fotocatalíticos se lleva a cabo la determinación de la concentración de hierro disuelto para evaluar la posible lixiviación de parte del hierro de nZVI. La concentración de hierro en la disolución es 0,1, 0,6, 0,9 y 1,2 $mg \cdot L^{-1}$ de hierro para las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo a valores de pH 9,2, 7, 5 y 3, respectivamente. Según el límite recomendado por la OMS como valor máximo de hierro en aguas de consumo (600 $\mu g \cdot L^{-1}$) [334], los experimentos realizados a valores de pH de 9,2 y 7 cumplen este requisito.

Aparentemente, las partículas de nZVI recuperadas no mostraron cambios significativos en el color, indicativos de la oxidación del material. Además, en la Figura 4-67 se muestra la fácil recuperación de material nZVI de la disolución al ser atraído magnéticamente por un imán.

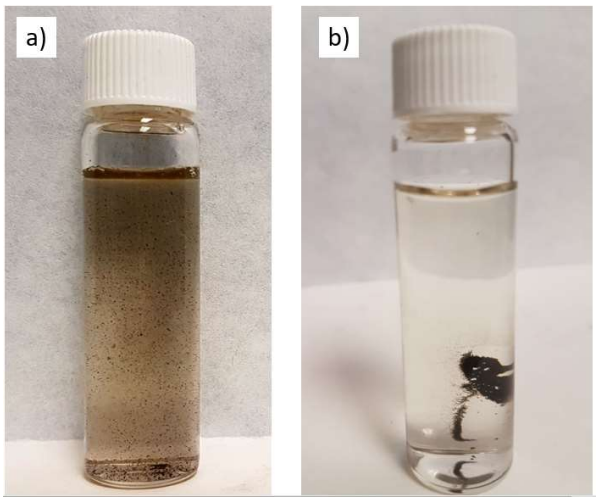


**Figura 4-67. a) Fotografía de la disolución al término de la reacción fotocatalítica de 10 $mg \cdot L^{-1}$ de As(III) empleando $TiO_2$ inmovilizado y 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de nZVI a pH 7 y b) fotografía tras emplear un imán durante 10 segundos para atraer las partículas de nZVI.**

Finalmente, se caracterizaron mediante TEM las partículas de nZVI recuperadas tras los experimentos fotocatalítico con el sistema combinado con $TiO_2$ inmovilizado. En la Figura 4-68 pueden verse las micrografías obtenidas.

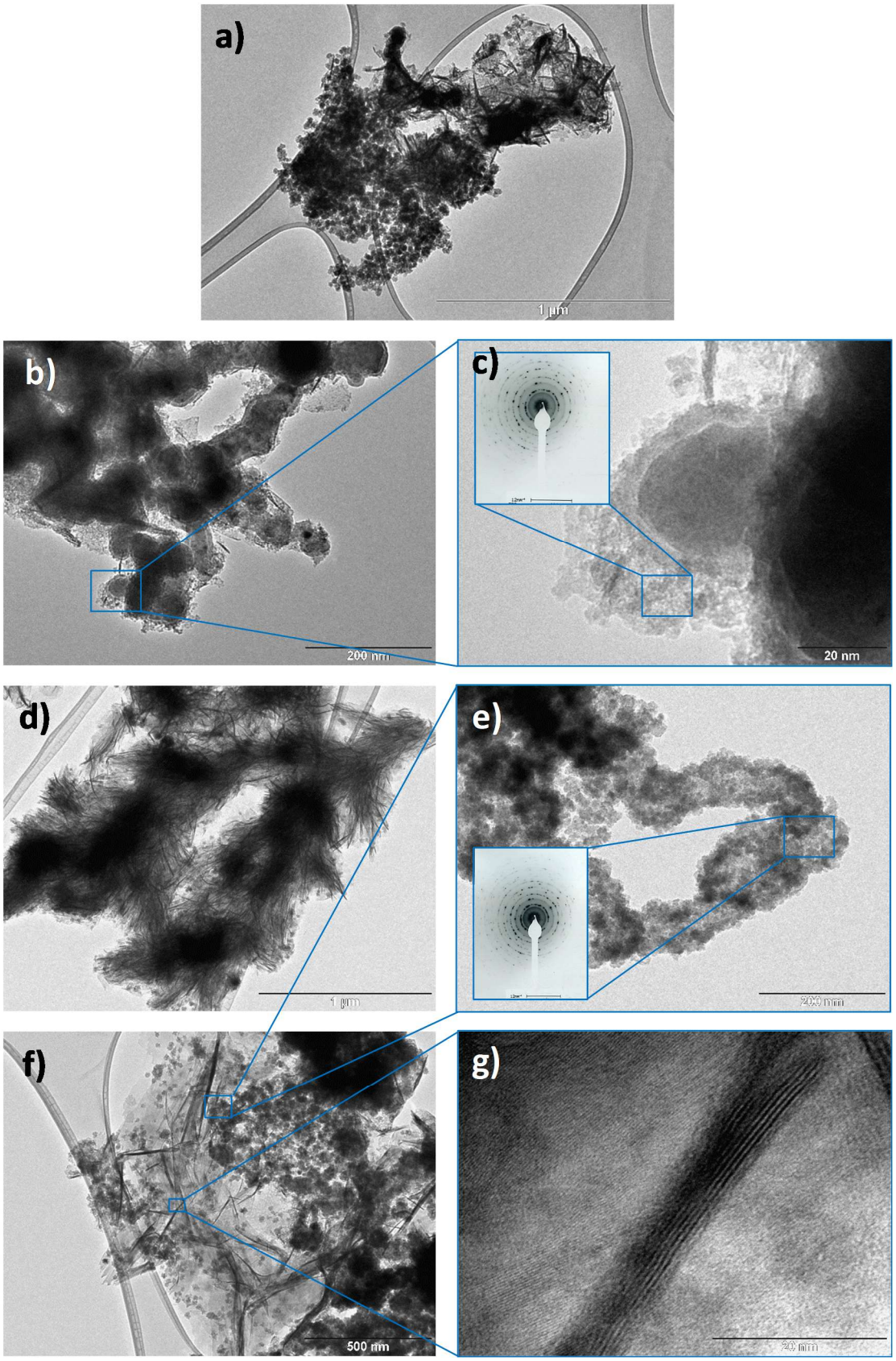


**Figura 4-68. Micrografías TEM del material nZVI recuperado tras la reacción fotocatalítica de 10 ppm de As(III) con $TiO_2$ inmovilizado + 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de nZVI a pH 7.**

Las partículas de nZVI presentan un cambio considerable en aspecto con respecto al material fresco (Figura 4-22). Estas mostraron tres estructuras diferentes: partículas esféricas rodeadas por una capa de óxido (Figura 4-22b y c), una estructura fibrosa o en forma de aguja (Figura 4-22d) y estructura con apariencia almohadillada (Figura 4-22e y f). Las partículas esféricas tienen cierto parecido a las partículas de nZVI frescas, pero la capa compuesta de óxidos de hierro que rodea al núcleo de hierro metálico presenta un mayor tamaño. Además, pueden observarse poros/canales en esos óxidos de hierro responsables del aumento de superficie específica de este material tras las reacciones. La estructura fibrosa y almohadillada también es responsable del aumento de área superficial ya se forman sobre restos de nZVI. El microanálisis semicuantitativo realizado a las tres microestructuras determinó un contenido en Fe de aproximadamente un 65-75% en peso y un 10-20% en peso de O en un 10-20% en peso, lo que indica la presencia de hierro metálico y de óxidos de hierro en las partículas recuperadas. Además, se detecta la presencia de arsénico (representando este un 8% en peso de la composición de estas partículas analizadas) lo que confirma que la eliminación de arsénico de la disolución es producida por adsorción sobre nZVI. El análisis realizado mediante difracción de electrones en una zona almohadilla y fibrosa revelaron que los cristales presentes en este material eran de wustita (FeO).

# Bloque III. Eliminación de As(III) de sistemas acuosos mediante procesos fotocatalíticos empleando materiales de carbono.

## 4.6. ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EMPLEANDO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO

En los últimos años, el interés empleo de nuevos fotocatalizadores basados en carbono y libres de metales ha crecido exponencialmente. Entre estos materiales destaca el nitruro de carbono grafítico (g-$C_3N_4$) por poseer un band gap de 2,7 eV, correspondiente a una longitud de onda de 460 nm, lo que permite que sea posible su activación mediante luz visible, alta conductividad eléctrica y su elevada resistencia térmica y química [102]. Sin embargo, este material presenta las desventajas de que posee una baja área superficial y la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas [121].

El nitruro de carbono grafítico ha sido generalmente empleado en fotocatálisis heterogénea para la producción de hidrógeno mediante disociación de las moléculas de agua, sin embargo, las posiciones de las bandas de valencia y conducción ($E^0_{BV}$ = 1,4 V y $E^0_{BC}$ = -1,3 V vs. NHE a pH 7 [121]) permite que también pueda llevarse a cabo la degradación/oxidación de diversos compuestos. En el caso concreto del arsénico, puede ser oxidado directamente por los fotohuecos generados en este material ya que su potencial es mayor que el del par As(V)/As(III) ($E^0_{(As(V)/As(III)}$ = 0,56 V [116]), sin embargo, no se han encontrado estudios sobre la aplicación de este fotocatalizador para el tratamiento de aguas contaminadas con As(III).

Por todo esto, en el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de g-$C_3N_4$ (apartado 3.2.3), mediante descomposición térmica de diciandiamida, y de g-$C_3N_4$ T500, mediante un post-tratamiento térmico a 500 °C del g-$C_3N_4$ sintetizado. En la primera parte de este bloque se presenta la caracterización de estos materiales mediante difracción de rayos X, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y reflectancia difusa. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la evaluación su efectividad fotocatalítica en la oxidación de As(III) en condiciones naturales empleando como fuente de irradiación LEDs que emiten luz centrada en 382 nm y a 417 nm, con el objetivo de evaluar la actividad de estos materiales sintetizados al irradiarlos con

luz centrada en el intervalo del espectro UV y del visible. Finalmente, se describe el estudio del mecanismo implicado en la oxidación fotocatalítica de As(III) cuando se emplea g-$C_3N_4$ T500 en el sistema de irradiación centrado en emisión de luz a 417 nm.

### 4.6.1. CARACTERIZACIÓN DEL NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO

En primer lugar, se presenta la caracterización de los catalizadores de nitruro de carbono grafítico llevada a cabo mediante el análisis de DRX (Figura 4-69).

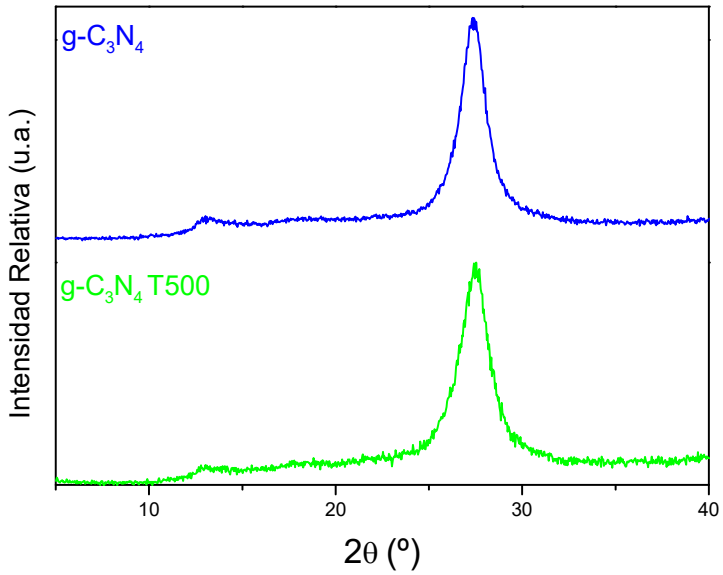


**Figura 4-69. Difractograma de g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 (normalizado).**

Los difractogramas obtenidos para g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 presentan dos picos de difracción a 13,2° y 27,5°, los cuales se pueden asignar a los planos cristalinos (100) y (002) de g-$C_3N_4$, respectivamente [335]. El pico observado en el ángulo 13° indica que los materiales sintetizados están compuestos por unidades tri-s-triazina [111].

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de ambos materiales de nitruro de carbono grafítico se presentan en la Figura 4-70.

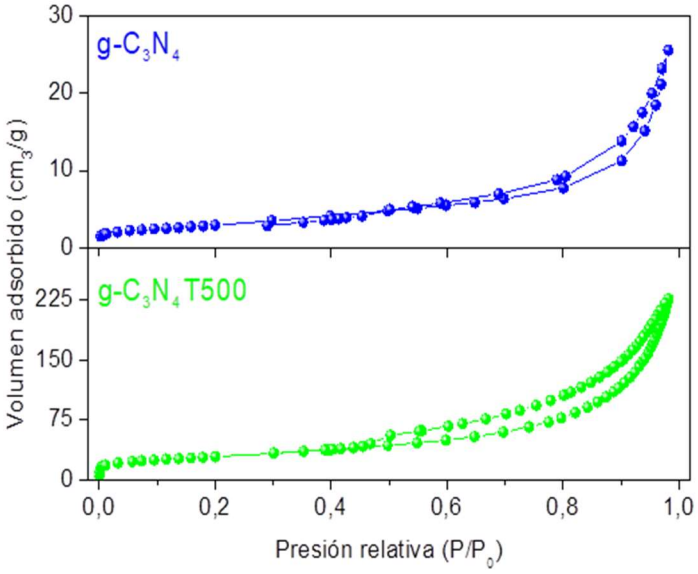


**Figura 4-70. Isoterma de adsorción-desorción de $N_2$ a 77K de g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500.**

Las isotermas del g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 se ajustan a una isoterma de tipo IV según la clasificación de la IUPAC. Ambas isotermas presentaron histéresis evidentes entre los valores de presión relativa de 0,5 a 0,95, lo que indica la presencia de mesoporos en sus estructuras [336].

El área superficial BET calculada para estos catalizadores es 10,90 y 104,66 $m^2 \cdot g^{-1}$ para el g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 respectivamente. Lo que indica, que el post-tratamiento térmico llevado a cabo con el objetivo de aumentar el área superficial del g-$C_3N_4$ es efectivo. Este aumento del área superficial es debido a que se produce la exfoliación de las capas de las que se compone el nitruro de carbono (Figura 1-9) al romperse los enlaces de hidrógeno que unen estas capas, ya que son inestables a elevadas temperaturas [106,121]

Los valores de la anchura de banda de la energía prohibida para estos catalizadores se muestran en la Tabla 4-25, junto con la longitud de onda a la que corresponden.

**Tabla 4-25. Valores de band gap y longitud de onda de corte de los materiales g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500.**

| | Band gap (eV) | Longitud de onda (nm) |
|---|---|---|
| **g-$C_3N_4$** | 2,87 | 432 |
| **g-$C_3N_4$ T500** | 2,93 | 423 |

Como se puede observar, el valor del *band gap* de g-$C_3N_4$ es 2,87 eV y 2,93 eV el de g-$C_3N_4$ T500, lo que corresponde a la parte violeta del visible del espectro electromagnético. El ligero incremento observado en el valor del *band gap* en el material exfoliado se corresponde con lo visto por otros autores al llevar a cabo un post-tratamiento térmico de g-$C_3N_4$ [121,337].

### 4.6.2. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EMPLEANDO NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO

La actividad fotocatalítica de los materiales de carbono sintetizados, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500, se evaluó para la oxidación de 10 ppm de As(III). Como fuente de irradiación de estas reacciones se emplearon dos sistemas de 4 LEDs que emitían luz centrada en 382 nm, en el intervalo del UV-A, y 417 nm, en el intervalo del visible. Además, estos resultados se compararon con la actividad de $TiO_2$ P25 para las mismas condiciones de reacción.

Apenas hay estudios sobre el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico empleando nitruros de carbono mediante fotocatálisis heterogénea por lo que se desconoce el mecanismo mediante el cual puede llevarse a cabo la oxidación de As(III). Por esto, en este trabajo se han realizado diferentes experimentos en los que se han adicionado diferentes aditivos o se han modificado las condiciones de reacción con el fin de determinar el mecanismo de oxidación fotocatalítica de As(III) cuando se emplea g-$C_3N_4$ T500 como catalizador y el sistema de irradiación a 417 nm.

Previamente a estos estudios, se realizaron dos experimentos fotocatalíticos para una concentración inicial de 10 ppm de As(III) en ausencia de catalizador con el fin de evaluar el efecto de la fotooxidación que puede tener lugar cuando se emplea irradiación LEDs a longitudes de onda de382 nm y 417 nm. Los resultados obtenidos revelaron que el empleo de los sistemas LEDs da lugar a indicios de fotooxidación de As(III) disuelto tras 120 min de irradiación.

#### 4.6.2.a) INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE ONDA EMPLEADA EN LA IRRADIACIÓN

En primer lugar, se evaluó la actividad fotocatalítica de g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 para la oxidación As(III) con el sistema de irradiación con longitud de onda centrada en 382 nm, localizado en el intervalo del ultravioleta del espectro electromagnético. Estas reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo para una concentración inicial de 10 ppm de As(III), con una carga de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de g-$C_3N_4$ o g-$C_3N_4$ T500. Con el fin de comparar la actividad fotocatalítica de los materiales de carbono se realizó el mismo experimento con $TiO_2$ P25.

En la Figura 4-71 se muestra el perfil de la evolución de las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en la disolución durante el tiempo de irradiación con luz a 382 nm.

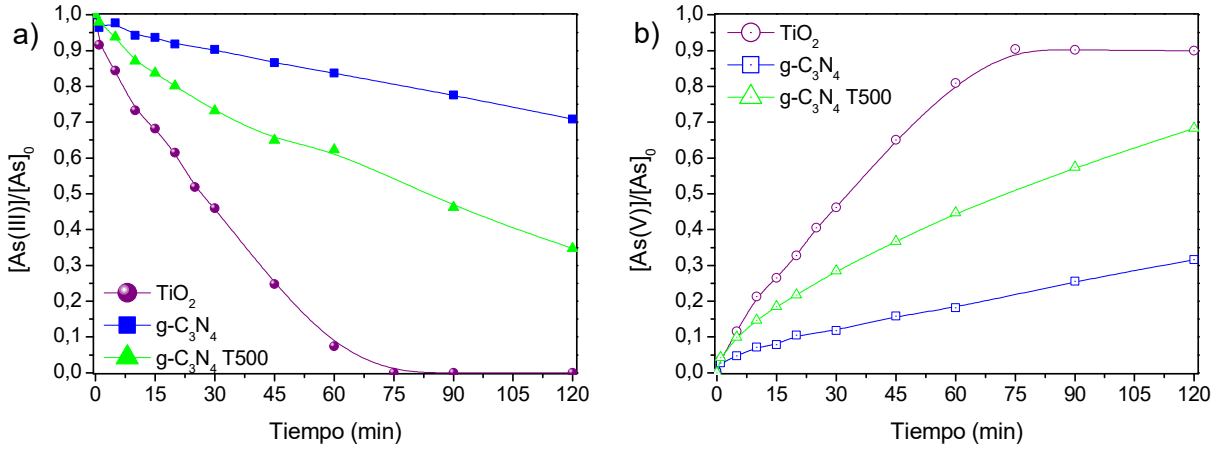


**Figura 4-71. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ $TiO_2$ P25, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 irradiado con un sistema de LEDs con luz a 382 nm.**

Los tres materiales, $TiO_2$ P25, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500, poseen actividad fotocatalítica, ya que se observa la eliminación de As(III) del medio acuoso y la formación de As(V). El $TiO_2$ es que el presenta la mejor eficiencia ya que consigue reducir la concentración de As(III) a valores cercanos a 0 ppm tras 75 min de irradiación. Sin embargo, en las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo con g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 únicamente se consigue eliminar tras 120 minutos un 29% y 65% de la concentración inicial de As(III), respectivamente.

En todas las reacciones fotocatalíticas, se detecta As(V) como producto de la oxidación del As(III) disuelto. El balance de materia únicamente se cumplió en los materiales de carbono, indicando que no se produce adsorción de arsénico sobre estos fotocatalizadores a pesar de que el área superficial de g-$C_3N_4$ T500 es muy superior a la de $TiO_2$ P25. Al emplear $TiO_2$ se produce una adsorción de parte del arsénico presente en la disolución correspondiente a un 10% de la concentración inicial de arsénico, coincidiendo con la cantidad adsorbida en los experimentos fotocatalíticos con el sistema de irradiación mediante la lámpara de ultravioleta para análogas condiciones experimentales (apartado 4.1.4).

En Figura 4-72 se presentan los resultados de las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo con los materiales $TiO_2$, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 y luz a 417 nm.

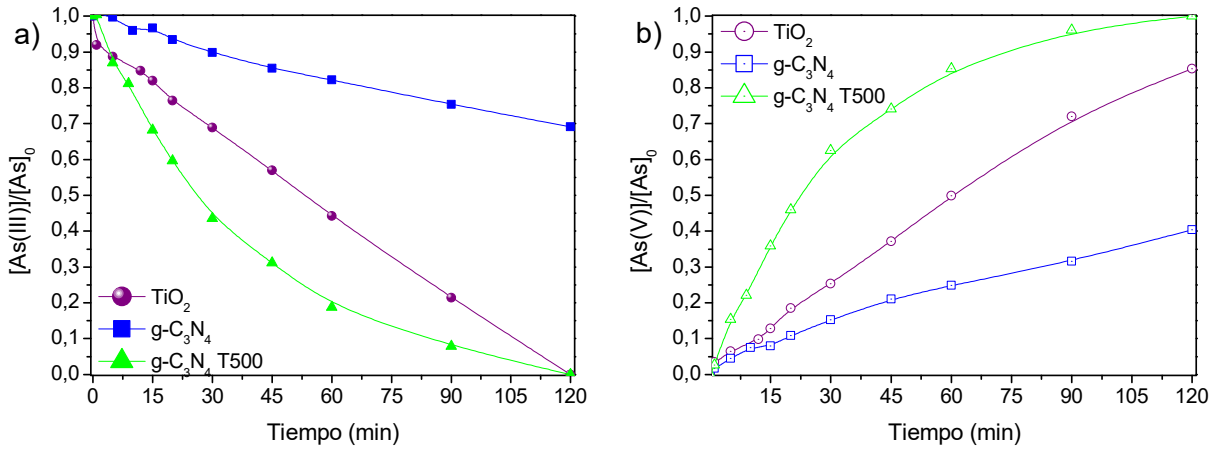


**Figura 4-72. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ $TiO_2$ P25, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500 irradiado con un sistema de LEDs con luz a 417 nm.**

Todos los catalizadores empleados mostraron actividad fotocatalítica al ser irradiados con una longitud de onda de 417 nm, no obstante, apenas se detectó variación en la velocidad de oxidación de As(III) con el material g-$C_3N_4$ al modificar la longitud de onda de irradiación de 382 a 417 nm. Como se observa en la figura, la eliminación del As(III) del sistema acuoso se completa cuando se emplea $TiO_2$ y g-$C_3N_4$ T500 tras 120 minutos de irradiación. Con el material g-$C_3N_4$ la eliminación de As(III) observada al final de la reacción fotocatalítica correspondió con un 31% de la concentración de este al comienzo de la reacción. De nuevo, se detectó As(V) en todas las reacciones, cumpliéndose el balance de materia para los dos materiales de carbono.

Los resultados experimentales de oxidación de As(III) obtenidos para $TiO_2$ y g-$C_3N_4$ se ajustaron a una cinética de orden 0, mientras que la del material g-$C_3N_4$ T500 presentan un mejor ajuste para pseudo-primer orden. Por esta razón, y para poder comparar su actividad, se calculó la velocidad inicial de oxidación de As(III) en los primeros 30 min de reacción. En la Tabla 4-26 se presentan los valores de las velocidades calculadas (r) y su coeficiente de regresión lineal ($R^2$).

**Tabla 4-26. Velocidad inicial de oxidación fotocatalítica de As(III) (r) y coeficiente de regresión lineal ($R^2$) para la eliminación fotocatalítica de As(III) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ de $TiO_2$, g-$C_3N_4$ bulk y g-$C_3N_4$ T500. Longitudes de onda de la irradiación: 382 nm y 417 nm.**

| | $TiO_2$ | | g-$C_3N_4$ bulk | | g-$C_3N_4$ T500 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ | r (ppm·min$^{-1}$) | $R^2$ |
| **382 nm** | 0,1438 | 0,993 | 0,0214 | 0,996 | 0,0877 | 0,978 |
| **417 nm** | 0,0717 | 0,995 | 0,0253 | 0,984 | 0,1276 | 0,994 |

Cuando se empleó irradiación a 382 nm, radiación ultravioleta A, el TiO2 P25 presentó una velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) notablemente mayor (0,1438 ppm·min$^{-1}$) que la que presentan los materiales de carbono g-$C_3N_4$ T500 y g-$C_3N_4$ (0,0877 y 0,0214 ppm·min$^{-1}$, respectivamente). Sin embargo, cuando se emplea radiación centrada a 417 nm, luz en la franja del visible, el valor de esta velocidad fue superior para g-$C_3N_4$ T500 que para $TiO_2$, presentando estas valores de 0,1276 y 0,0717ppm· min$^{-1}$ respectivamente. De nuevo, el g-$C_3N_4$ presentó el valor más pequeño de velocidad de oxidación (0,0253 min$^{-1}$).

El incremento de la longitud de onda de la irradiación empleada produce una variación significa en la actividad de $TiO_2$ y g-$C_3N_4$ T500. Cuando se empleó luz a longitud de onda de 417 nm la eficiencia de la oxidación fotocatalítica del material g-$C_3N_4$ T500 para la oxidación de As(III) es mayor que cuando se emplea luz UV. Esto es debido a que este fotocatalizador tiene su máxima absorbancia en la zona del espectro electromagnético que corresponde al visible [117], como se ha visto en la Tabla 4-25, y, por tanto, cuando es irradiado con luz visible presenta una mayor actividad que con luz UV. Por otra parte, al emplear la radiación centrada en el visible la eficacia de la oxidación fotocatalítica de As(III) de $TiO_2$ se ve reducida ya que su valor de *band gap* (3,6 eV) se sitúa en la región del UV-A a 344 nm. No se observan diferencias significativas con respecto al g-$C_3N_4$ para las dos longitudes de onda estudiadas a pesar de sus características ópticas, lo cual puede estar relacionado con su baja área superior.

Para las dos longitudes de onda estudiadas, el material g-$C_3N_4$ T500 presentó mejores resultados en la oxidación fotocatalítica de As(III) que g-$C_3N_4$. Esto puede ser atribuido a la mayor área superficial del material exfoliado, lo que normalmente está asociado con un incremento del número de centros donde pueden tener lugar las reacciones redox [117]. Además, el incremento de temperatura durante la exfoliación del material g-$C_3N_4$ T500 puede producir polimerización del g-$C_3N_4$, lo que conduce a la presencia de defectos estructurales, los cuales actúan como centros de recombinación de cargas, que se ha visto que aumentan considerablemente su actividad fotocatalítica [117,130].

### 4.6.2.b) Estudio del mecanismo de oxidación fotocatalítica de arsénico con g-$C_3N_4$

Como se ha visto anteriormente, se ha propuesto que la oxidación fotocatalítica de de As(III) puede producirse principalmente por oxidación directa por parte de los $h^+_{VB}$, por los radicales $HO^\bullet$ generados a partir de la oxidación de $HO^-$ por los fotohuecos (Ecuación 4-31) o por los radicales $O_2^{\bullet-}$ formados por la reducción de $O_2$ por parte de los $e^-_{CB}$ (Ecuación 4-32).

La oxidación de As(III) por parte de los huecos de la banda de valencia de g-$C_3N_4$ T500, es termodinámicamente posible puesto que su potencial redox ($E^0_{BV}$ = 1,4 V) es mayor el del par As(V)/As(III) ($E^0_{(As(V)/As(III)}$ = 0,56 V [116]).

La formación de los radicales HO• por oxidación de los grupos $OH^-$ adsorbidos está impedida ya que el potencial del par $H_2O$/ HO• es mayor ($E^0_{H_2O/\ HO\bullet}$ = 2,27 V) que el de los huecos ($E^0_{BV}$ = 1.4 V), por lo que se descarta que la oxidación fotocatalítica de As(III) tenga lugar por esta vía. Sin embargo, en presencia de $H_2O_2$ pueden formarse radicales HO• por la reducción del peróxido de hidrógeno a partir de los $e^-_{CB}$ (Ecuación 4-33), los cuales, una vez formados los radicales HO• sí pondrían oxidar las especies de As(III).

Los electrones de la banda de conducción del g-$C_3N_4$ T500 ($E^0_{BC}$ = -1,3 V) sí son capaces de reducir el oxígeno dando lugar a la formación de radicales superóxido ($E^0_{O_2/O_2^{\bullet-}}$ -0,28 V) [117], por lo que la oxidación de As(III) durante el proceso fotocatalítico puede ser debida a estos radicales.

A modo de resumen, en Figura 4-73 se muestran las posibles rutas de oxidación fotocatalíticas de As(III) empleando como catalizador nitruro de carbono grafítico según lo mencionando anteriormente.

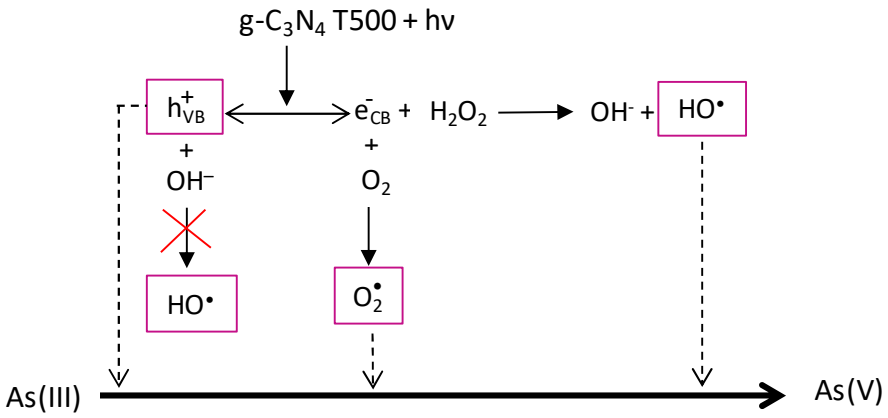


**Figura 4-73. Esquema de las rutas de oxidación fotocatalítica de As(III) para el catalizador g-$C_3N_4$ T500.**

Para el estudio del mecanismo implicado en la oxidación fotocatalítica de As(III) se llevaron a cabo diferentes experimentos fotocatalíticos con una carga de 0,25 g·$L^{-1}$ de g-$C_3N_4$ T500 y 10 ppm de As(III) empleando el sistema de irradiación LEDs a 417 nm en condiciones de pH naturales. Para la determinación de las rutas oxidativas se emplearon diferentes aditivos en las reacciones y condiciones experimentales con el fin de evaluar el papel de cada una de las especies oxidantes que pueden estar implicadas en el proceso, los fotohuecos, los radicales hidroxilo y los radicales superóxido.

En primer lugar, se adicionó 1mM de tert-butanol (t-BuOH) en concentración 1mM, como atrapador de radicales hidroxilo [68,158,167,169], para determinar la importancia de estos en la oxidación fotocatalítica de As(III). En la Figura 4-74 se muestra el perfil de la evolución de las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en la disolución en esta reacción y la llevada a cabo solamente con el catalizador g-$C_3N_4$ T500.

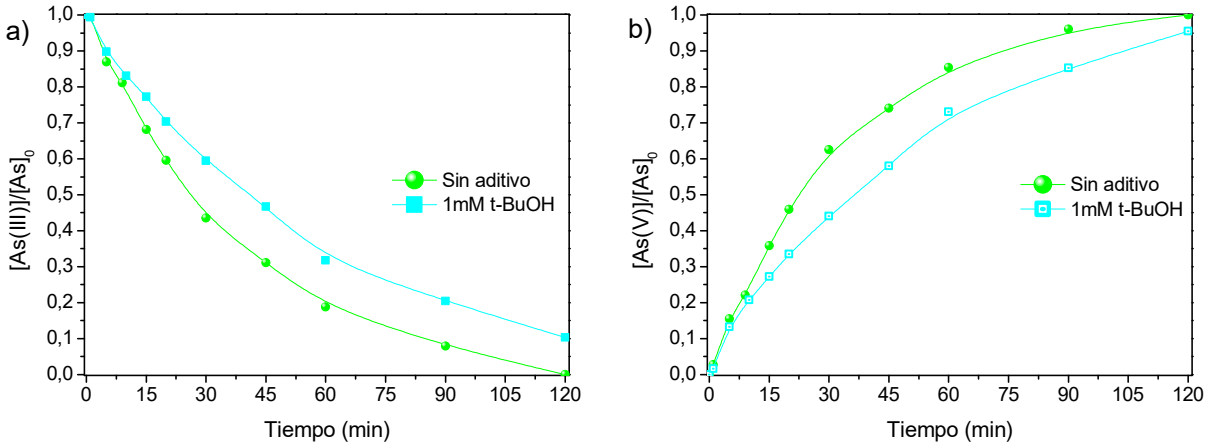


**Figura 4-74. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ de g-$C_3N_4$ T500 en presencia de $O_2$ con un sistema de LEDs con irradiación a 417 nm en ausencia y presencia de 1 mM de t-BuOH.**

Como puede observarse, la presencia de t-BuOH, atrapador de $HO^{\bullet}$, produce una ligera disminución en la velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III), indicando que la contribución de radicales hidroxilo en el proceso oxidativo del arsénico fue muy pequeña. Esto puede ser debido a que la formación de $HO^{\bullet}$ cuando se deben generar emplea nitruro de carbono como fotocatalizador no está favorecida ya que como se ha indicado anteriormente, de acuerdo a los valores de potencial de reducción únicamente se deben generar por la reducción del peróxido de hidrógeno formado en cantidades muy pequeñas en la disolución, según las siguientes reacciones [338]:

$$e^-_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \textbf{[4-34]}$$

$$e^-_{CB} + O_2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \qquad \textbf{[4-35]}$$

$$O_2^{\bullet -} + O_2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \textbf{[4-36]}$$

$$H_2O_2 + e^-_{CB} + \rightarrow OH^- + HO^{\bullet} \qquad \textbf{[4-37]}$$

Esto revela que los radicales hidroxilo no son los principales responsables de la oxidación de As(III) cuando se emplea nitruro de carbono como fotocatalizador.

En segundo lugar, se evaluó el papel que tienen los fotohuecos de la banda de conducción en la oxidación fotocatalítica de As(III), adicionando 1mM y 15 mM de trietanolamina (TEOA), aditivo comúnmente utilizado como atrapador de $h^+_{VB}$ [103,339,340]. En la Figura 4-75 se presentan los perfiles de concentración de As(III) y As(V) en función del tiempo de irradiación para estas reacciones.

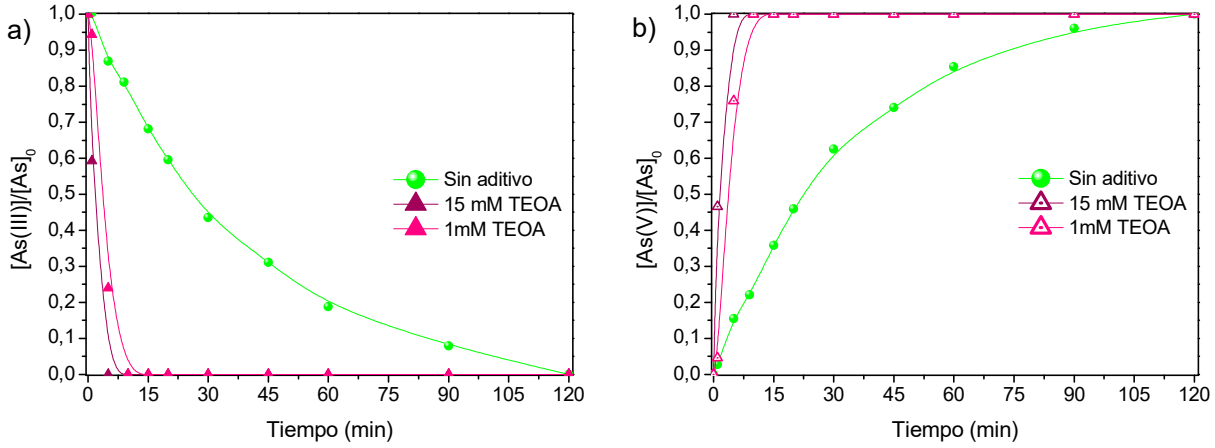


**Figura 4-75. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ de g-$C_3N_4$ T500 en presencia de $O_2$ con un sistema de LEDs con irradiación a 417 nm en ausencia y presencia de TEOA.**

La eficiencia de eliminación del As(III) presente en la disolución aumenta significativamente al adicionar al medio de reacción diferentes cantidades de TEOA, con respecto a la reacción llevada a cabo en ausencia de este aditivo. La eficacia de la eliminación fotocatalítica mejora notablemente cuando los fotohuecos son eliminados al adicionar TEOA, lo que los descarta como los responsables de la oxidación fotocatalítica del As(III) ya que en su ausencia se produce un incremento importante en la eficiencia de este proceso. El consumo de los fotohuecos por parte del TEOA conduce a una disminución notable de la recombinación de los pares $e^-_{CB}/h^+_{VB}$, lo que produce un incremento en el número de electrones disponibles los cuales pueden reaccionar con el oxígeno disuelto presente en el medio dando lugar a una mayor formación de radicales superóxido, según lo visto en la Figura 4-73 y en la ecuación 4-35.

Con el fin de determinar el papel de los $O_2^{\bullet-}$ en la oxidación de As(III) cuando se emplea g-$C_3N_4$ exfoliado, se llevó a cabo una reacción en presencia de 1 mM de benzoquinona (1,4-BQ), el cual actúa como atrapador radicales superóxido [166,339]. Los perfiles de concentración de As(III) y As(V) en función del tiempo de la reacción se muestran en la Figura 4-76.

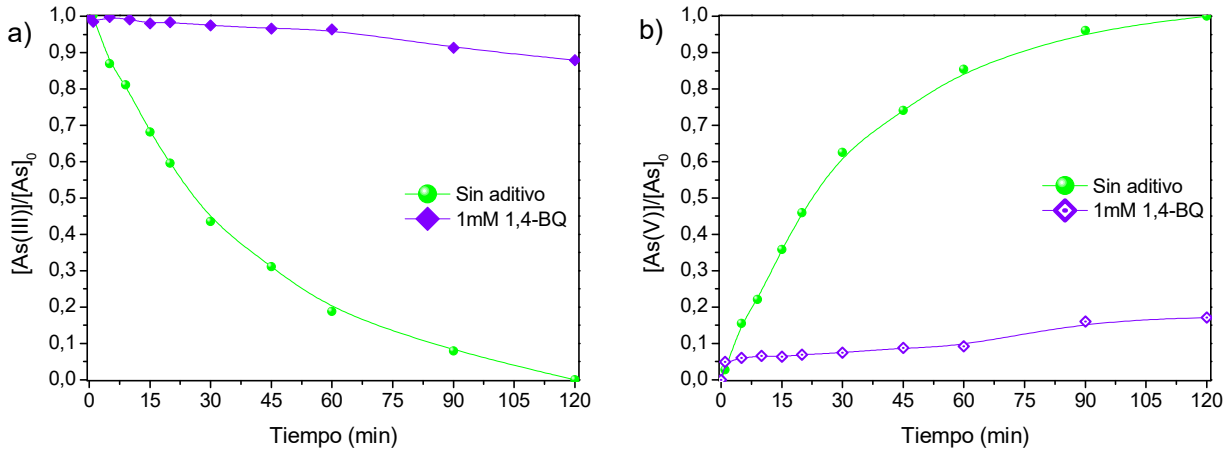


**Figura 4-76. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ de g-$C_3N_4$ T500 en presencia de $O_2$ con un sistema de LEDs con irradiación a 417 nm en ausencia y presencia de 1,4-BQ.**

Como puede observarse, la presencia de la benzoquinona en la disolución conduce a una disminución significativa de la eficiencia de oxidación fotocatalítica de As(III) con respecto a la reacción llevada a cabo únicamente con g-$C_3N_4$ T500. Esto pone de manifiesto el papel sustancial que tienen los radicales $O_2^{\bullet-}$ en la oxidación fotocatalítica del As(III) cuando se emplea este fotocatalizador.

Para estudiar con más detalle el papel que tiene el oxígeno en la oxidación fotocatalítica de As(III) con g-$C_3N_4$ T500, este se eliminó del medio al borbotear argón en la disolución antes y durante la irradiación. Para evitar la posible reducción del As(III) por los electrones de la banda de conducción se adicionaron 10 y 100 ppm de $H_2O_2$ que actúa como atrapador de electrones.

Los perfiles de concentración de As(III) y As(V) en función del tiempo de irradiación para estas reacciones junto con los perfiles de la reacción llevada a cabo sin aditivo y en presencia de oxígeno se muestran en la Figura 4-77.

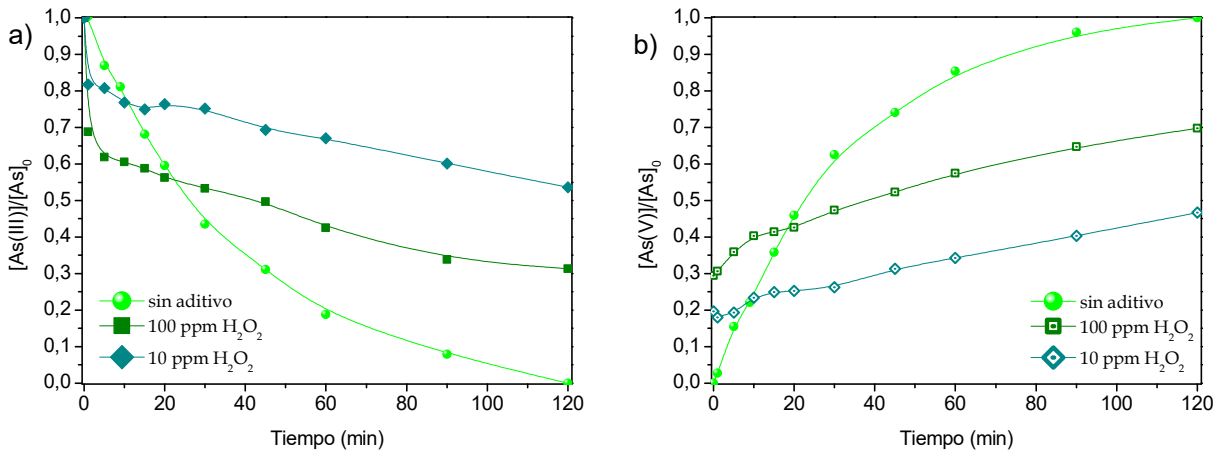


**Figura 4-77. a) Oxidación fotocatalítica de 10 mg·L$^{-1}$ de As(III) y b) formación de As(V) empleando 0,25 g·L$^{-1}$ g-$C_3N_4$ T500 en presencia de Ar con un sistema de LEDs con emisión en 417 nm en ausencia y presencia de $H_2O_2$ en diferentes concentraciones.**

En ambas reacciones se observa que se produce una rápida oxidación del As(III) al comienzo de la reacción, que corresponde con un 20 y un 38% de la concentración inicial de As(III) cuando se emplean 10 y 100 ppm de $H_2O_2$ respectivamente. Posiblemente esta oxidación del arsénico es producida por el peróxido de hidrógeno según la siguiente ecuación [157]:

$$As(OH)_3 + H_2O_2 \rightarrow AsO_4^{3-} + H_2O \qquad \textbf{[4-38]}$$

A continuación, la concentración de As(III) disuelto disminuye progresivamente, pero con una velocidad mucho más lenta, consiguiendo una eliminación en torno al 50% y 70% de As(III) disuelto en 180 minutos para 10 y 100 ppm de $H_2O_2$ respectivamente. Estos resultados revelan la importancia del papel que juega el oxígeno en el mecanismo de oxidación fotocatalítica de As(III) mediante g-$C_3N_4$.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se propone que el radical superóxido es el principal responsable de la oxidación fotocatalítica de As(III) cuando se emplea como fotocatalizador g-$C_3N_4$ T500. La adición de atrapadores de fotohuecos aumenta considerablemente la velocidad de la oxidación fotocatalítica del As(III) debido a que se impide la recombinación en superficie de los electrones y huecos fotogenerados y, por tanto, hay un mayor número de electrones disponibles incrementando la formación de radicales superóxido al reaccionar estos con el oxígeno presente en el medio. Por otro lado, la formación de radicales hidroxilo por oxidación de $HO^{\bullet}$ presentes en la superficie del catalizador está impedida termodinámicamente y su formación por otras vías es muy lenta, por lo que se descarta el papel que tienen en la oxidación fotocatalítica de As(III). Por último, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de argón no consigue eliminar de forma eficiente el arsénico de medio, lo que confirma la importancia del oxígeno en la oxidación fotocatalítica del As(III).

# CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas tras la realización del presente trabajo son las siguientes:

- La capacidad adsorción de As(III) y As(V) del material $TiO_2$ en suspensión es reducida y está fuertemente condicionada por el pH del medio que modifica tanto la carga superficial de las partículas de $TiO_2$ como la especiación del arsénico. A pH neutro o básico es mayor la adsorción de As(III), mientras que predomina la de As(V) a pH ácido.
- La velocidad de oxidación fotocatalítica de As(III) en presencia de $TiO_2$ en suspensión es más rápida a pH básico, donde basta con 20 min de tratamiento y una carga de 1 $g \cdot L^{-1}$ para eliminar una concentración inicial de 10 ppm. La producción simultánea de As(V) incumple el balance global de arsénico en disolución, dado que parte del mismo se adsorbe sobre el fotocatalizador, siendo mayor la cantidad total de arsénico retirada de la disolución a pH ácido.
- La adsorción de As(III) y As(V) sobre ZVI está muy condicionada por el pH de la disolución, siendo casi nula a pH básico; sin embargo, la formación de óxidos/hidróxidos sobre la superficie de las partículas de hierro en medio ácido induce la adsorción, que es netamente superior a la de $TiO_2$, viéndose favorecida la adsorción de As(V) frente a la de As(III).
- Las características de tamaño, texturales y naturaleza química de las partículas de nZVI sintetizadas hacen que sean idóneas para su uso como adsorbentes de arsénico, resultando mucho más efectivas que las de $TiO_2$ y ZVI. Tanto para As(III) como para As(V), la adsorción se reduce significativamente con el incremento del pH, estimándose una capacidad máxima de 317 $mg \cdot g^{-1}$ para As(V) a pH = 3, lo que se atribuye al aumento de la capacidad de adsorción con la acidez, efecto similar al observado para ZVI.
- La desaparición de As(III) con nZVI en el sistema fotocatalítico es superior a la observa en los experimentos de adsorción destacando que en el proceso ocurren simultáneamente oxidación y adsorción, obteniéndose al cabo de 180 min concentraciones finales de arsénico inferiores a las 10 ppb que recomienda la OMS.

- La adición de partículas de hierro metálico al sistema fotocatalítico con $TiO_2$ en suspensión no modifica significativamente la velocidad de desaparición de As(III), pero sí contribuye eficazmente a la retirada del arsénico total en disolución, especialmente cuando se utiliza nZVI. En la mayoría de los casos estudiados, se obtuvieron valores residuales de arsénico disuelto inferiores a 10 ppb tras 180 min de tratamiento, siendo notable que la concentración final no superó 1 ppb cuando se trató durante 60 min una disolución en medio ácido con nZVI.
- La lixiviación de hierro en los procesos de fotocatálisis y adsorción es reducida o casi nula a pH básico, pero aumenta apreciablemente con la acidez, especialmente en el caso de nZVI, habiéndose detectado alguna concentración final de hasta 20 ppm de hierro.
- La adsorción de arsénico sobre los materiales $TiO_2$/nZVI se ve influenciada por el pH del medio. La capacidad adsorción de arsénico fue mayor en los materiales con mayor carga de nZVI, sin llegar en ningún caso a superar los valores alcanzados por los materiales individuales.
- En las reacciones fotocatalíticas llevadas con $TiO_2$/nZVI en suspensión, los mejores resultados de eliminación de tanto de As(III) como de As(V) se consiguieron con cargas de catalizador de 0,5 y 1 $g \cdot L^{-1}$, siendo la carga de $TiO_2$ del material compuesto determinante en el primero de los casos. Cuando se intentó la retirada magnética post-tratamiento del catalizador se observó la permanencia en la disolución de parte del $TiO_2$.
- De los diversos métodos evaluados para la inmovilización de $TiO_2$ sobre el soporte de vidrio transparente a la luz ultravioleta, ha resultado preferible la impregnación por inmersión vertical con un recubrimiento. La adhesión del material soportado es permanente sin que se observe lixiviación ni reducción de su actividad fotocatalítica lo que permite la reutilización repetida del mismo sin necesidad de tratamientos adicionales.
- El aumento del tiempo necesario para conseguir la desaparición fotocatalítica de As(III), que se triplica cuando el óxido de titanio está soportado y no en suspensión, se ve compensada por la facilidad, limpieza y eficacia en la retirada del catalizador.
- La adición de partículas de hierro, especialmente nZVI, al medio donde se lleva a cabo el tratamiento fotocatalítico con $TiO_2$ inmovilizado, permite reducir el arsénico disuelto por debajo del valor recomendado de 10 ppb en menos de 120 min y en todas las condiciones de pH, si bien es recomendable que este no sea ácido para limitar la lixiviación de hierro.
- Cuando se compara la eficacia de $TiO_2$ y los nitruros de carbono sintetizados, g-$C_3N_4$ y g-$C_3N_4$ T500, para la oxidación fotocatalítica de As(III) se observa que con luz ultravioleta la velocidad de oxidación es mayor con $TiO_2$; pero cuando la irradiación es con luz visible, el comportamiento del g-$C_3N_4$ T500 no es inferior al de $TiO_2$.

- El estudio del mecanismo de reacción que tiene lugar en la oxidación fotocatalítica de As(III) acuoso cuando se emplea g-$C_3N_4$ T500 como catalizador ha determinado que son los radicales de tipo superóxido, $O_2^{\bullet -}$, los agentes principales que controlan el proceso.

# RECOMENDACIONES

Tras el trabajo de investigación llevado a cabo en la presente tesis doctoral para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico empleando fotocatálisis heterogénea y procesos de adsorción se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Llevar a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica de los diversos materiales ensayados, tanto comerciales como sintetizados, con un simulador solar.
- Comprobar la eficacia para la eliminación de arsénico en aguas reales de los materiales desarrollados (fotocatalizadores y adsorbentes) en las condiciones que mejor rendimiento han presentado en la experimentación.
- Optimizar el método de preparación de los materiales compuestos $TiO_2$/nZVI para conseguir la recuperación total del catalizador del medio de reacción mediante atracción magnética.
- Diseñar nuevas estrategias de síntesis que permitan conseguir la inmovilización simultánea o consecutiva sobre el mismo soporte de $TiO_2$ y nanopartículas de hierro.
- Preparar nuevos materiales compuestos con óxido de hierro y óxido de titanio evaluando su eficacia tanto fotocatalítica como de adsorción para la eliminación de arsénico en sistemas acuosos.
- Evaluar la eficacia de sistemas combinados de nitruro de carbono y nZVI para la eliminación fotocatalítica y por adsorción de arsénico empleando como fuente luz solar.

# BIBLIOGRAFÍA

[1] U.N.W.W.A.P. WWAP, The United Nations World Water Development Report 2016 - Waters and Jobs, París, 2016.

[2] UNESCO-WWAP, Agua para todos, agua para la vida, París, 2003.

[3] D. Tilman, K.G. Cassman, P.A. Matson, R. Naylor, S. Polasky, Agricultural sustainability and intensive production practices, Nature. 418 (2002) 671–677.

[4] UNESCO, El Crecimiento Insostenible Y La Creciente Demanda Mundial De Agua, 2015.

[5] J.O. Nriagu, A History of Global Metal Pollution, Science (80-. ). 272 (1996) 223–224.

[6] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, J. Environ. Manage. 166 (2016) 387–406.

[7] UNICEF/WHO, 2016 ANNUAL REPORT WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply , Sanitation and Hygiene (JMP), (2016) 20.

[8] J. Ma, M.K. Sengupta, D. Yuan, P.K. Dasgupta, Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods, Anal. Chim. Acta. 831 (2014) 1–23.

[9] E. Dopp, L.M. Hartmann, A.M. Florea, U. Von Recklinghausen, R. Pieper, B. Shokouhi, A.W. Rettenmeier, A. V. Hirner, G. Obe, Uptake of inorganic and organic derivatives of arsenic associated with induced cytotoxic and genotoxic effects in Chinese hamster ovary (CHO) cells, Toxicol. Appl. Pharmacol. 201 (2004) 156–165.

[10] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V.P. Singh, S.M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, Ecotoxicol. Environ. Saf. 112 (2015) 247–270.

[11] V.K. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, Environ. Int. 35 (2009) 743–759.

[12] C.K. Jain, I. Ali, Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques, Water Res. 34 (2000) 4304–4312.

[13] P.H. Masscheleyn, R.D. Delaune, W.H. Patrick, Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 1414–1419.

[14] World Health Organization, United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water Chapter 1. Source and behaviour of arsenic in natural waters, Geneva, 2001.

[15] S. Shankar, U. Shanker, Shikha, Arsenic contamination of groundwater: A review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation, Sci. World J. 2014 (2014) 18.

[16] A.A.L.S. Duarte, S.J.A. Cardoso, A.J. Alçada, Emerging and innovative techniques for arsenic removal applied to a small water supply system, Sustainability. 1 (2009) 1288–1304.

[17] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Appl. Geochemistry. 17 (2002) 517–568.

[18] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: A review, Talanta. 58 (2002) 201–235.

[19] D.K. Nordstrom, C.N. Alpers, Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 96 (1999) 3455–62.

[20] P. Bhattacharya, A.B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven, R. Loeppert, Arsenic in soil and groundwater environment : biogeochemical interactions, health effects and remediation, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.

[21] United Nations ACC Sub-Committee on Water, Synthesis report on arsenic in drinking water, Draft, Geneva, 2001.

[22] A. Heikens, Arsenic contamination of irrigation water, soil and crops in Bangladesh: Risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia, Bangkok, 2006.

[23] M. Amini, K.C. Abbaspour, M. Berg, L. Winkel, S.J. Hug, E. Hoehn, H. Yang, C.A. Johnson, Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater., Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 3669–75.

[24] WHO, Arsenic and arsenic compounds (Environmental Health Criteria 224), 2nd ed., International programme on chemical safety, Geneva, 2001.

[25] C.-C. Kuo, K.A. Moon, S.-L. Wang, E. Silbergeld, A. Navas-Acien, The Association of Arsenic Metabolism with Cancer, Cardiovascular Disease, and Diabetes: A Systematic Review of the Epidemiological Evidence, Environ. Health Perspect. 125 (2017).

[26] K. Jomova, Z. Jenisova, M. Feszterova, S. Baros, J. Liska, D. Hudecova, C.J. Rhodes, M. Valko, Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease, J. Appl. Toxicol. 31 (2011) 95–107.

[27] H.J. Sun, B. Rathinasabapathi, B. Wu, J. Luo, L.P. Pu, L.Q. Ma, Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans, Environ. Int. 69 (2014) 148–158.

[28] M.N. Mead, Arsenic: in search of an antidote to a global poison., Environ. Health Perspect. 113 (2005) A378-86.

[29] ATSDR, Toxicological Profile for Arsenic, 2007.

[30] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, 3a Edition, Geneva, 2008.

[31] P. Hunter, A toxic brew we cannot live without. Micronutrients give insights into the interplay between geochemistry and evolutionary biology., EMBO Rep. 9 (2008) 15–8.

[32] Organización Mundial de la Salud, Guidelines for drinking water quality - Vol. 1. Recommendations, Washington, 1984.

[33] World Health Organization, Guías para la calidad del agua potable - Apéndice I, 3th editio, WHO, Geneva, 2011.

[34] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 80/778/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1980, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, 1980.

[35] España. Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno, Real Decreto 1138/1990 por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de aguas potables, 1990.

[36] Consejo Europeo, Directiva 98/83/CE de 3 de noviembre 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, D. Of. Las Comunidades Eur. (L 330, 5.12.1998). 2 (1998) 32–54.

[37] España. Ministerio de la presidencia, Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, Boletín Of. Del Estado. (2003) 7228–7245.

[38] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, 2000.

[39] España. Cortes Generales y Juan Carlos I Rey de España, Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social, Boletín Of. Del Estado. 313 (2003) 44412–44495.

[40] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, D. Of. La Unión Eur. 2008 (N° L 348 24.12.2008). (2008) 84–97.

[41] Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente, Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, 2015.

[42] A. Basu, D. Saha, R. Saha, T. Ghosh, B. Saha, A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water, Res. Chem. Intermed. 40 (2014) 447–485.

[43] S.R. Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi, Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale Zero-Valent Iron, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1291–1298.

[44] A. Sarkar, B. Paul, The global menace of arsenic and its conventional remediation, Chemosphere. 173 (2017) 630–631.

[45] S. Tu, L.Q. Ma, A.O. Fayiga, E.J. Zillioux, Phytoremediation of arsenic-contaminated groundwater by the arsenic hyperaccumulating fern Pteris vittata L., Int. J. Phytoremediation. 6 (2004) 35–47.

[46] Y. Liu, H.B. Wang, M.H. Wong, Z.H. Ye, The role of arsenate reductase and superoxide dismutase in As accumulation in four Pteris species, Environ. Int. 35 (2009) 491–495.

[47] P. Pal, M. Sen, A. Manna, J. Pal, P. Pal, S. Roy, P. Roy, Contamination of groundwater by arsenic: a review of occurrence, causes, impacts, remedies and membrane-based purification, J. Integr. Environ. Sci. 6 (2009) 295–316.

[48] S. V. Jadhav, E. Bringas, G.D. Yadav, V.K. Rathod, I. Ortiz, K. V. Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, J. Environ. Manage. 162 (2015) 306–325.

[49] M. Walker, R.L. Seiler, M. Meinert, Effectiveness of household reverse-osmosis systems in a Western U.S. region with high arsenic in groundwater, Sci. Total Environ. 389 (2008) 245–252.

[50] S. Sorlini, F. Gialdini, Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine, Water Res. 44 (2010) 5653–5659.

[51] M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G. Hering, TiO2-photocatalyzed As(III) oxidation in

aqueous suspensions: reaction kinetics and effects of adsorption, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1880–1886.

[52] W. Choi, J. Yeo, J. Ryu, T. Tachikawa, T. Majima, Photocatalytic oxidation mechanism of As(III) on $TiO_2$: Unique role of As(III) as a charge recombinant species, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 9099–9104.

[53] S.H. Yoon, J.H. Lee, Oxidation mechanism of As(III) in the UV/$TiO_2$ system: Evidence for a direct hole oxidation mechanism, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9695–9701.

[54] M.J. López-Muñoz, A. Revilla, G. Alcalde, Brookite $TiO_2$-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions, Catal. Today. 240 (2015) 138–145.

[55] hana azmi, N. Rivera-Reyna, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, Y. Cai, K. O'Shea, A. Hernández-Ramírez, Photocatalytical removal of inorganic and organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor, Photochem. Photobiol. Sci. 12 (2013) 653–659.

[56] J. Collins, J.R. Bolton, Advanced Oxidation Handbook, American Water Works Association, 2016.

[57] L. Jie, W. Huijuan, L. Guofeng, K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, $TiO_2$ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese J. Appl. Phys. Kazuhito Hashimoto Al Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005).

[58] C. Walling, Fenton's reagent revisited, Acc. Chem. Res. 8 (1975) 125–131.

[59] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone Sci. Eng. 9 (1987) 335–352.

[60] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, Chem. Eng. J. 320 (2017) 608–633.

[61] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, Water Res. 44 (2010) 2997–3027.

[62] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, Appl. Catal. B Environ. 125 (2012) 331–349.

[63] X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, in: Miguel Blesa (Ed.), Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea, Buenos Aires, 2001: p. 316.

[64] G. Mamba, A.K. Mishra, Graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation, Appl. Catal. B Environ. 198 (2016) 347–377.

[65] A. Rodriguez Férnandez-Alba, P. Letón García, R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, J.M. Sanz García, Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales, Madrid, 2006.

[66] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, Catal. Today. 189 (2012) 2–27.

[67] R. Andreozzi, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catal. Today. 53 (1999) 51–59.

[68] S. Kim, H. Park, W. Choi, Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Redox Reactions: $PW_{12}O_{40}^{3-}$ vs $TiO_2$, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 6402–6411.

[69] M.A. Blesa, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Segunda edición, Madrid, 2004.

[70] S.A.B. y M.A.B. R. J. Candal, Semiconductores con Actividad Fotocatalítica, in: M.A. Blesa (Ed.), Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea", CYTED, Buenos Aires, 2001: pp. 97–122.

[71] H.R. Christen, Fundamentos de la química general e inorgánica, Volume 1, Reverté, 1977.

[72] J. Marugán, Desarrollo de catalizadores para la fotoxidación de cianuros en aguas residuales industriales, Universidad Rey Juan Carlos, 2003.

[73] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, $TiO_2$ photocatalysis and related surface phenomena, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515–582.

[74] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today. 53 (1999) 115–129.

[75] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, Chem. Soc. Rev. 22 (1993) 417.

[76] van Dyk AC, A. Heyns, Dispersion Stability and Photo-activity of Rutile ($TiO_2$) Powders.,

J. Colloid Interface Sci. 206 (1998) 381–391.

[77] M. Grätzel, Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic Press, New York, 1983.

[78] V.S. Protsenko, E.A. Vasil, A. V Tsurkan, A.A. Kityk, S.A. Korniy, F.I. Danilov, Fe/TiO2 composite coatings modified by ceria layer: Electrochemical synthesis using environmentally friendly methanesulfonate electrolytes and application as photocatalysts for organic dyes degradation, Biochem. Pharmacol. 5 (2017) 136–146.

[79] M.I.L. X. Doménech, W. F. Jardim, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Capítulo 1, CYTED, La Plata, 2001. http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/01titulo.pdf (accessed 18 August 2017).

[80] N. Serpone, E. Pelizzetti, Photocatalysis: fundamentals and applications, New York, 1989.

[81] K. Mun, C. Wei, K. Sing, J. Ching, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, Water Res. 88 (2016) 428–448.

[82] R.J. Barnes, R. Molina, J. Xu, P.J. Dobson, I.P. Thompson, Comparison of $TiO_2$ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria, J. Nanoparticle Res. 15 (2013) 1432.

[83] D. Channei, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, S. Ukritnukun, A. Nattestad, J. Chen, S. Phanichphant, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by $CeO_2$ and Fe–doped $CeO_2$ Films under Visible Light Irradiation, Sci. Rep. 4 (2015) 5757.

[84] M.J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, R. Pascual, Mercury removal from aqueous solutions of $HgCl_2$ by heterogeneous photcatalysis with $TiO_2$, Appl. Catal. B Environ. 104 (2011) 220–228.

[85] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on $TiO_2$ photocatalysis for $CO_2$ reduction, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 24 (2015) 16–42.

[86] D.R. Tobergte, S. Curtis, Environmentally benign photocatalysts applications of titanium oxide-based materials, Springer, London, 2013.

[87] S.Y. Lee, S.J. Park, $TiO_2$ photocatalyst for water treatment applications, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 1761–1769.

[88] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, A review on UV/$TiO_2$ photocatalytic

oxidation process (Journal Review), Korean J. Chem. Eng. 25 (2008) 64–72.

[89] B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss, Sorption materials for arsenic removal from water: A comparative study, Water Res. 38 (2004) 2948–2954.

[90] W.C. Hung, S.H. Fu, J.J. Tseng, H. Chu, T.H. Ko, Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped $TiO_2$ prepared by the sol-gel method, Chemosphere. 66 (2007) 2142–2151.

[91] P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, Surface reactivity of reduced titanium dioxide, Discuss. Faraday Soc. 52 (1971) 140.

[92] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature. 238 (1972) 37–38.

[93] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 1 (2000) 1–21.

[94] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite $TiO_2$, J. Phys. Condens. Matter. 24 (2012) 195503.

[95] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on $TiO_2$ surfaces: principles, mechanisms and selected results, Chem. Rev. 95 (1995) 735–758.

[96] J. Marugán, M.J. López-Muñoz, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, Solar photocatalysis: fundamentals, reactors and applications, in: RSC Energy Environ. Ser., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016: pp. 92–129.

[97] M. Schiavell, Heterogeneous photocatalysis, Wiley, New York, 1997.

[98] L. Collado Brunete, Fotosíntesis Artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos en la reducción fotocatalítica de $CO_2$, Universidad Rey Juan Carlos, 2015.

[99] D. Chen, A. K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 1561–1570.

[100] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems, Appl. Catal., B. 23 (1999) 89–114.

[101] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on modified $TiO_2$ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, J. Phys. Chem. A. 115 (2011) 13211–13241.

[102] Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Graphitic carbon nitride materials:

controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 6717.

[103] X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis, ACS Catal. 2 (2012) 1596–1606.

[104] Y. Yuan, L. Zhang, J. Xing, M.I.B. Utama, X. Lu, K. Du, Y. Li, X. Hu, S. Wang, A. Genç, R. Dunin-Borkowski, J. Arbiol, Q. Xiong, High-yield synthesis and optical properties of g-$C_3N_4$, Nanoscale. 7 (2015) 12343–12350.

[105] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J.M. Carlsson, Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, J. Mater. Chem. 18 (2008) 4893.

[106] W. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, Graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?, Chem. Rev. 116 (2016) 7159–7329.

[107] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, Nat. Mater. 8 (2009) 76–80.

[108] S. Cao, J. Yu, g-$C_3N_4$-based photocatalysts for hydrogen generation, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 2101–2107.

[109] M. Zelisko, Y. Hanlumyuang, S. Yang, Y. Liu, C. Lei, J. Li, P.M. Ajayan, P. Sharma, Anomalous piezoelectricity in two-dimensional graphene nitride nanosheets, Nat. Commun. 5 (2014) 1060–1061.

[110] L. Yu, X. Peng, F. Ni, J. Li, D. Wang, Z. Luan, Arsenite removal from aqueous solutions by γ-$Fe_2O_3$–$TiO_2$ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption, J. Hazard. Mater. 246 (2013) 10–17.

[111] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, A review on g-$C_3N_4$-based photocatalysts, Appl. Surf. Sci. 391 (2017) 72–123.

[112] T.S. Miller, A.B. Jorge, T.M. Suter, A. Sella, F. Corà, P.F. McMillan, Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 15613–15638.

[113] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel, M. Antonietti, Triazoles: a new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride

derivatives, Chem. Mater. 27 (2015) 5170–5179.

[114] M.J. Lima, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-$C_3N_4$ photocatalysts, Catal. Today. 287 (2017) 70–77.

[115] F. Su, S.C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, mpg-$C_3N_4$-catalyzed selective oxidation of alcohols using $O_2$ and visible light, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 16299–16301.

[116] M.I. Litter, Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by $TiO_2$-heterogeneous photocatalysis, Pure Appl. Chem. 87 (2015) 557–567.

[117] L. Svoboda, P. Praus, M.J. Lima, M.J. Sampaio, D. Matýsek, M. Ritz, R. Dvorský, J.L. Faria, C.G. Silva, Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation, Mater. Res. Bull. 100 (2018) 322–332.

[118] Photocatalytic water splitting for hydrogen production, Curr. Opin. Electrochem. (2017).

[119] S. Ye, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan, A review on g-$C_3N_4$ for photocatalytic water splitting and $CO_2$ reduction, Appl. Surf. Sci. 358 (2015) 15–27.

[120] S. Patnaik, D.P. Sahoo, K. Parida, An overview on Ag modified g-$C_3N_4$ based nanostructured materials for energy and environmental applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 1297–1312.

[121] M.J. Lima, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, Graphitic carbon nitride modified by thermal, chemical and mechanical processes as metal-free photocatalyst for the selective synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol, J. Catal. 353 (2017) 44–53.

[122] C. Miranda, H. Mansilla, J. Yáanez, S. Obregón, G. Colón, Improved photocatalytic activity of g-$C_3N_4$/$TiO_2$ composites prepared by a simple impregnation method, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 253 (2013) 16–21.

[123] J. Wang, Y. Xia, H. Zhao, G. Wang, L. Xiang, J. Xu, S. Komarneni, Oxygen defects-mediated Z-scheme charge separation in g-$C_3N_4$/ZnO photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-chlorophenol and hydrogen evolution, Appl. Catal. B Environ. 206 (2017) 406–416.

[124] J. Zhang, M. Zhang, S. Lin, X. Fu, X. Wang, Molecular doping of carbon nitride photocatalysts with tunable bandgap and enhanced activity, J. Catal. 310 (2014) 24–30.

[125] Q. Tay, X. Wang, X. Zhao, J. Hong, Q. Zhang, R. Xu, Z. Chen, Enhanced visible light hydrogen production via a multiple heterojunction structure with defect-engineered g-$C_3N_4$ and two-phase anatase/brookite $TiO_2$, J. Catal. 342 (2016) 55–62.

[126] J. Fang, H. Fan, Z. Zhu, L.B. Kong, L. Ma, "Dyed" graphitic carbon nitride with greatly extended visible-light-responsive range for hydrogen evolution, J. Catal. 339 (2016) 93–101.

[127] L. Ge, C. Han, J. Liu, Novel visible light-induced g-$C_3N_4$/$Bi_2WO_6$ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange, Appl. Catal. B Environ. 108–109 (2011) 100–107.

[128] J. Xu, L. Zhang, R. Shi, Y. Zhu, Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 14766–14772.

[129] H. Wang, C. Yang, M. Li, F. Chen, Y. Cui, Enhanced photocatalytic hydrogen production of restructured B/F codoped g-$C_3N_4$ via post-thermal treatment, Mater. Lett. 212 (2018) 319–322.

[130] F. Dong, Y. Li, Z. Wang, W.-K. Ho, Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-$C_3N_4$ nanosheets via thermal exfoliation, Appl. Surf. Sci. 358 (2015) 393–403.

[131] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, Appl. Catal. A Gen. 389 (2010) 1–8.

[132] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, Immobilization of TiO2 nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye C.I. Direct Red 23, J. Environ. Sci. Heal. Part A. 40 (2005) 1605–1617.

[133] A.S. El-Kalliny, S.F. Ahmed, L.C. Rietveld, P.W. Appel, Immobilized photocatalyst structure assuring optimal light distribution in a solar reactor, Drink. Water Eng. Sci. Discuss. 7 (2014) 59–94.

[134] S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, Appl. Catal. A Gen. 462 (2013) 178–195.

[135] M.X. Zeng, Y.J. Li, M.Y. Ma, W. Chen, L.Y. Li, Photocatalytic activity and kinetics for acid yellow degradation over surface composites of $TiO_2$-coated activated carbon under different photocatalytic conditions, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 23

(2013) 1019–1027.

[136] M.R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J.A. Navío, D. Fernández-Hevia, J.M. Doña-Rodríguez, Enhancement of stability and photoactivity of $TiO_2$ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters, Chem. Eng. J. 279 (2015) 488–497.

[137] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, C. Pablos, Comparison of the photocatalytic disinfection of E. coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, Catal. Today. 144 (2009) 48–54.

[138] D.R. Eddy, F.N. Puri, A.R. Noviyanti, Synthesis and photocatalytic activity of silica-based sand quartz as the supporting TiO2 photocatalyst, Procedia Chem. 17 (2015) 55–58.

[139] C. Andriantsiferana, E.F. Mohamed, H. Delmas, Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO2 /activated carbon composite material, Environ. Technol. 35 (2014) 355–363.

[140] V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, L. Rizzo, G. Sarno, $MoO_x/TiO_2$ immobilized on quartz support as structured catalyst for the photocatalytic oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solutions, Chem. Eng. Res. Des. 109 (2016) 190–199.

[141] A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, A.P. Newman, D.E. Lynch, Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol, Sep. Purif. Technol. 54 (2007) 117–123.

[142] M.F.J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwalda, H.J. Panneman, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers, Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation, Catal. Today. 66 (2001) 487–494.

[143] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez, Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 165 (2004) 241–246.

[144] R. Molina, Y. Segura, F. Martínez, J.A. Melero, Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems, Chem. Eng. J. 203 (2012) 212–222.

[145] C.S. Ryu, M.-S. Kim, B.-W. Kim, Photodegradation of alachlor with the $TiO_2$ film immobilised on the glass tube in aqueous solution, Chemosphere. 53 (2003) 765–771.

[146] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of $TiO_2$ photocatalysts supported

on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, Appl. Catal. B, Environ. 7 (1995) 49–63.

[147] J. Marugán, D. Hufschmidt, G. Sagawe, V. Selzer, D. Bahnemann, Optical density and photonic efficiency of silica-supported $TiO_2$ photocatalysts, Water Res. 40 (2006) 833–839.

[148] J. Yang, J. Dai, C. Chen, J. Zhao, Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with $TiO_2$-film electrodes, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 208 (2010) 66–77.

[149] D. Mukherjee, S. Barghi, A. Ray, Preparation and characterization of the $TiO_2$ immobilized polymeric photocatalyst for degradation of aspirin under UV and solar light, Processes. 2 (2013) 12–23.

[150] A.H. Fostier, M. do S.S. Pereira, S. Rath, J.R. Guimarães, Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with $TiO_2$ immobilized in PET bottles, Chemosphere. 72 (2008) 319–324.

[151] S. Ramasundaram, M.G. Seid, J.W. Choe, E.-J. Kim, Y.C. Chung, K. Cho, C. Lee, S.W. Hong, Highly reusable $TiO_2$ nanoparticle photocatalyst by direct immobilization on steel mesh via PVDF coating, electrospraying, and thermal fixation, Chem. Eng. J. 306 (2016) 344–351.

[152] R. Ahmad, Z. Ahmad, A.U. Khan, N.R. Mastoi, M. Aslam, J. Kim, Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 4143–4164.

[153] H. Yang, W.-Y. Lin, K. Rajeshwar, Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 123 (1999) 137–143.

[154] M. Bissen, M.-M. Vieillard-Baron, A.J. Schindelin, F.H. Frimmel, $TiO_2$-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples, Chemosphere. 44 (2001) 751–757.

[155] P.K. Dutta, S.O. Pehkonen, V.K. Sharma, A.K. Ray, Photocatalytic oxidation of arsenic(III): evidence of hydroxyl radicals, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1827–1834.

[156] M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, Environ. Pollut. 158 (2010) 1105–1118.

[157] V.K. Sharma, P.K. Dutta, A.K. Ray, Review of kinetics of chemical and photocatalytical oxidation of Arsenic(III) as influenced by pH, J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 42 (2007) 997–1004.

[158] H. Lee, W. Choi, Photocatalytic oxidation of arsenite in $TiO_2$ suspension: Kinetics and mechanisms, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3872–3878.

[159] P.M. Jayaweera, P.I. Godakumbura, K.A.S. Pathiratne, Photocatalytic oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solutions: A low cost pre-oxidative treatment for total removal of arsenic from water, Curr. Sci. 18 (2002) 541–543.

[160] E.S. Tsimas, K. Tyrovola, N.P. Xekoukoulotakis, N.P. Nikolaidis, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos, Simultaneous photocatalytic oxidation of As(III) and humic acid in aqueous $TiO_2$ suspensions, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 376–385.

[161] R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, R.L. Penn, P.C. Baveye, Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 1354–1359.

[162] Z. Xu, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, As(III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous $TiCl_4$ solution, Water Res. 44 (2010) 5713–5721.

[163] S.H. Yoon, S.E. Oh, J.E. Yang, J.H. Lee, M. Lee, S. Yu, D. Pak, $TiO_2$ photocatalytic oxidation mechanism of As(III), Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 864–869.

[164] H. Fei, W. Leng, X. Li, X. Cheng, Y. Xu, J. Zhang, C. Cao, Photocatalytic oxidation of arsenite over $TiO_2$: Is superoxide the main oxidant in normal air-saturated aqueous solutions?, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 4532–4539.

[165] X. Guan, J. Du, X. Meng, Y. Sun, B. Sun, Q. Hu, Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review, J. Hazard. Mater. 215–216 (2012) 1–16.

[166] T. Xu, P. V. Kamat, K.E. O'Shea, Mechanistic evaluation of arsenite oxidation in $TiO_2$ assisted photocatalysis, J. Phys. Chem. A. 109 (2005) 9070–9075.

[167] T. Xu, Y. Cai, K.E. O'Shea, Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in $TiO_2$ suspensions, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 5471–5477.

[168] Z. Xu, C. Jing, F. Li, X. Meng, Mechanisms of Photocatalytical Degradation of Monomethylarsonic and Dimethylarsinic Acids Using Nanocrystalline Titanium Dioxide, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 2349–2354.

[169] J. Ryu, W. Choi, Effects of $TiO_2$ surface modifications on photocatalytic oxidation of

arsenite: the role of superoxides, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2928–2933.

[170] J. Ryu, W. Choi, Photocatalytic oxidation of arsenite on $TiO_2$: Understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 7034–7039.

[171] S.H. Lee, K.W. Kim, H. Choi, Y. Takahashi, Simultaneous photooxidation and sorptive removal of As(III) by $TiO_2$ supported layered double hydroxide, J. Environ. Manage. 161 (2015) 228–236.

[172] T. Nakajima, Y.-H. Xu, Y. Mori, M. Kishita, H. Takanashi, S. Maeda, A. Ohki, Combined use of photocatalyst and adsorbent for the removal of inorganic arsenic(III) and organoarsenic compounds from aqueous media, J. Hazard. Mater. 120 (2005) 75–80.

[173] T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, J. Kandasamy, H.C. Choi, Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system, Sep. Purif. Technol. 61 (2008) 44–50.

[174] N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A. James McQuillan, A.M. Mills, M.J. Ryan, Characterisation and activity of sol–gel-prepared $TiO_2$ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2358–2363.

[175] S. Deng, Z. Li, J. Huang, G. Yu, Preparation, characterization and application of a Ce–Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water, J. Hazard. Mater. 179 (2010) 1014–1021.

[176] F.-S. Zhang, H. Itoh, Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-$TiO_2$ adsorbent, Chemosphere. 65 (2006) 125–131.

[177] M. D'Arcy, D. Weiss, M. Bluck, R. Vilar, Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $TiO_2$–$Fe_2O_3$ bi-composite, J. Colloid Interface Sci. 364 (2011) 205–212.

[178] B. Pant, H.R. Pant, N.A.M. Barakat, M. Park, K. Jeon, Y. Choi, H.-Y. Kim, Carbon nanofibers decorated with binary semiconductor ($TiO_2$/ZnO) nanocomposites for the effective removal of organic pollutants and the enhancement of antibacterial activities, Ceram. Int. 39 (2013) 7029–7035.

[179] H. Jézéquel, K.H. Chu, Enhanced adsorption of arsenate on titanium dioxide using Ca and Mg ions, Environ. Chem. Lett. 3 (2005) 132–135.

[180] W. Zhou, H. Fu, K. Pan, C. Tian, Y. Qu, P. Lu, C.-C. Sun, Mesoporous $TiO_2$ /α-$Fe_2O_3$ : bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through

simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19584–19589.

[181] I. Anđelković, N.R.R. Amaizah, S.B. Marković, D. Stanković, M. Marković, D. Kuzmanović, G. Roglić, Investigation of mechanism and critical parameters for removal of arsenic from water using Zr–$TiO_2$ composite, Environ. Technol. 38 (2017) 2233–2240.

[182] Y. Wang, Z. Xing, Z. Li, X. Wu, G. Wang, W. Zhou, Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous $TiO_2/SiO_2$ nanocomposites: An effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations, J. Colloid Interface Sci. 485 (2017) 32–38.

[183] S. Yao, Y. Jia, Z. Shi, S. Zhao, Photocatalytic Oxidation of Arsenite by a Composite of Titanium Dioxide and Activated Carbon Fiber, Photochem. Photobiol. 86 (2010) 1215–1221.

[184] S.M. Miller, J.B. Zimmerman, Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent: $TiO_2$-impregnated chitosan bead, Water Res. 44 (2010) 5722–5729.

[185] J. Costa López, S. Cervera, F. Cunill, C. Mans, S. Esplugas, Curso de ingeniería química: introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte, Reverté, Barcelona, 1991.

[186] G.W. Castellan, Fisicoquímica, 2ª Edición, Addison-Wesley Iberoamérica, Mexico, 1996.

[187] M. Jang, W. Chen, F.S. Cannon, Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 3369–3374.

[188] C.S. Jeon, K. Baek, J.K. Park, Y.K. Oh, S. Do Lee, Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 804–808.

[189] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, in: G. Lofrano (Ed.), Emerg. Compd. Remov. from Wastewater, Springer, Salerno, 2012: pp. 15–38.

[190] V.L. Snoeyink, R.. Summers, Adsorption of organic compounds, in: R.D. Letterman (Ed.), Water Qual. Treat., 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1999.

[191] C. Sekhararao Gulipalli, B. Prasad, K.L. Wasewar, Batch study, Equilibirum and kinetics of adsorption of selenium using rice husk ash (RHA), J. Eng. Sci. Technol. 6 (2011) 590–609.

[192] A. Adamson, G. Martín Guzmán, A. Munné Navarro, Química física, Reverté, Barcelona, 1985.

[193] B.C. H Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. (1960) 3973–3993.

[194] J.S. Piccin, T.R.S. Cadaval, L.A.A. de Pinto, G.L. Dotto, Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations, in: Adsorpt. Process. Water Treat. Purif., Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 19–51.

[195] D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, 1998.

[196] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of $Zn^{2+}$ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, IOSR J. Appl. Chem. 3 (2012) 38–45.

[197] P.Z. Ray, H.J. Shipley, Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review, RSC Adv. 5 (2015) 29885–29907.

[198] T. Liu, X. Li, T.D. Waite, Depassivation of Aged Fe0 by Inorganic Salts: Implications to Contaminant Degradation in Seawater, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 7350–7356.

[199] J. Ryu, D.J. Suh, Y.K. Park, Y.W. Suh, Effect of reduction temperature on the preparation of zero-valent iron aerogels for trichloroethylene dechlorination, Korean J. Chem. Eng. 25 (2008) 1377–1384.

[200] Ç. Üzüm, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, I. Lieberwirth, T.B. Scott, K.R. Hallam, Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous $Co^{2+}$ ions under various experimental conditions, Chem. Eng. J. 144 (2008) 213–220.

[201] S. Li, W. Wang, F. Liang, W. Zhang, Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application, J. Hazard. Mater. 322 (2017) 163–171.

[202] G.. W.M.. Z.K.. C.D.. W.Z.. Zhang J.a Zhang, Reduction of aqueous Cr(VI) using nanoscale zero-valent iron dispersed by high energy electron beam irradiation, Nanoscale. 5 (2013) 9917–9923.

[203] F. Fu, D.D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, J. Hazard. Mater. 267 (2014) 194–205.

[204] L. Li, M. Fan, R.C. Brown, J.H. Van, J. Wang, W. Wang, Y. Song, Synthesis, Properties and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review, Environ. Sci. Technol. 36 (2010) 405–431.

[205] W. Yan, H.-L. Lien, B.E. Koel, W. Zhang, Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook, Environ. Sci. Process. Impacts. 15 (2013) 63–77.

[206] S. Li, W. Yan, W. Zhang, Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling, Green Chem. 11 (2009) 1618.

[207] X. Li, D.W. Elliott, W. Zhang, Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 31 (2006) 111–122.

[208] N.R. Tao, M.L. Sui, J. Lu, K. Lua, Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening, Nanostructured Mater. 11 (1999) 433–440.

[209] S.M. Ponder, J.G. Darab, T.E. Mallouk, Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-alent Iron, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 2564–2569.

[210] P. Prema, M. Selvarani, Inactivation of Bacteria using Chemically Fabricated Zerovalent Iron Nanoparticles, Int RJ Pharm Sci. 03 (2012) 37–41.

[211] S. Bhowmick, S. Chakraborty, P. Mondal, W. Van Renterghem, S. Van den Berghe, G. Roman-Ross, D. Chatterjee, M. Iglesias, Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism, Chem. Eng. J. 243 (2014) 14–23.

[212] H. Zhu, Y. Jia, X. Wu, H. Wang, Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1591–1596.

[213] M. Valle-orta, D. Diaz, P. Santiago-jacinto, A. Va, E. Reguera, Instantaneous Synthesis of Stable Zerovalent Metal Nanoparticles under Standard Reaction Conditions, J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 14427–14434.

[214] M.R. Jamei, M.R. Khosravi, B. Anvaripour, Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics, Ultrason. Sonochem. 21 (2014) 226–233.

[215] M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, Y.S. Ok, Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, Chem. Eng. J. 287 (2016) 618–632.

[216] A. Liu, W. Zhang, Fine structural features of nanoscale zero-valent iron characterized by spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-STEM)., Analyst. 139 (2014) 4512–8.

[217] S.F. O'Hannesin, R.W. Gillham, Long-Term Performance of an In Situ 'Iron Wall' for Remediation of VOCs, Ground Water. 36 (1998) 164–170.

[218] W. Yan, A.A. Herzing, C.J. Kiely, W.X. Zhang, Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water, J. Contam. Hydrol. 118 (2010) 96–104.

[219] O. Eljamal, K. Sasaki, S. Tsuruyama, T. Hirajima, Kinetic model of arsenic sorption onto zero-valent iron (ZVI), Water Qual. Expo. Heal. 2 (2011) 125–132.

[220] Y. Mu, F. Jia, Z. Ai, L. Zhang, Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron, Environ. Sci. Nano. 4 (2017) 27–45.

[221] P.K. Tandon, R.C. Shukla, S.B. Singh, Removal of arsenic(III) from water with clay-supported zerovalent iron nanoparticles synthesized with the help of tea liquor, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 10052–10058.

[222] A. Liu, J. Liu, J. Han, W.X. Zhang, Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides, J. Hazard. Mater. 322 (2017) 129–135.

[223] I.A. Katsoyiannis, T. Ruettimann, S.J. Hug, pH dependence of fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 7424–7430.

[224] H. Zhu, Y. Jia, X. Wu, H. Wang, Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1591–1596.

[225] S. Kong, Y. Wang, H. Zhan, S. Yuan, M. Yu, M. Liu, Adsorption/Oxidation of arsenic in groundwater by nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded on zeolite., Water Environ. Res. a Res. Publ. Water Environ. Fed. 86 (2014) 147–55.

[226] A. Jain, K.P. Raven, R.H. Loeppert, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net $OH^-$ release stoichiometry, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1179–1184.

[227] J.A. Wilkie, J.G. Hering, Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes, in: Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., Elsevier, 1996: pp. 97–110.

[228] EPA, Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water, Target. Anal. Branch Stand. Risk Manag. Div. Off. Gr. Water Drink. Water United States Environ. Prot.

Agency Washington, D.C. 30 (2000) 1497–1505.

[229] T.S. Singh, K.K. Pant, Equilibrium , kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, Sep. Purif. Technol. 36 (2004) 139–147.

[230] P. Singh, T. Singh, K. Pant, Removal of arsenic from drinking water using activated alumina, Res. J. Chem. Environ. 5 (2001) 25–28.

[231] T.F. Lin, J.K. Wu, Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics, Water Res. 35 (2001) 2049–2057.

[232] Younghun Kim, Changmook Kim, Inhee Choi, A. Selvaraj Rengaraj, J. Yi, Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method, (2003).

[233] M.K. Mondal, R. Garg, A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials, Environ. Sci. Pollut. Res. 24 (2017) 13295–13306.

[234] H.E. Eguez, E.H. Cho, Adsorption of Arsenic on Activated Charcoal, JOM. 39 (1987) 38–41.

[235] B. Daus, H. Weiss, Testing of sorption materials for arsenic removal from waters, in: Chem. Prot. Environ. 4, Springer US, Boston, MA, 2005: pp. 23–28.

[236] S. Kesraoui-Ouki, C.R. Cheeseman, R. Perry, Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents, J. Chem. Technol. Biotechnol. 59 (1994) 121–126.

[237] R.M. Mohamed, A.A. Ismail, G. Kini, I.A. Ibrahim, B. Koopman, Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behavior, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 348 (2009) 87–92.

[238] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions Technical/Regulatory Guidelines, Washington, D.C., 2005.

[239] M. Khatamian, N. Khodakarampoor, M. Saket-Oskoui, Efficient removal of arsenic using graphene-zeolite based composites, J. Colloid Interface Sci. 498 (2017) 433–441.

[240] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa, Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 440–447.

[241] Y. Xu, T. Nakajima, A. Ohki, Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite., J. Hazard. Mater. 92 (2002) 275–87.

[242] P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, Adsorption of arsenate and arsenite on

titanium dioxide suspensions, J. Colloid Interface Sci. 278 (2004) 270–275.

[243] M.E. Pena, G.P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng, Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide, Water Res. 39 (2005) 2327–2337.

[244] A. Gupta, M. Yunus, N. Sankararamakrishnan, Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems, Chemosphere. 86 (2012) 150–155.

[245] N. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, G. Du Laing, Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives, Int. J. Environ. Res. Public Health. 13 (2015) 62.

[246] N.N. Nassar, Iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater: an overview, in: A. Bhatnagar (Ed.), Appl. Adsorbents Water Pollut. Control, Bentham Science Publishers, Sweden, 2012: pp. 81–118.

[247] Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, M. Roméo, Arsenic(V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility, Desalination. 281 (2011) 93–99.

[248] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 1–53.

[249] S.R. Kanel, J.M. Greneche, H. Choi, Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 2045–2050.

[250] B.A. Manning, M.L. Hunt, C. Amrhein, J.A. Yarmoff, Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 5455–5461.

[251] A. Jeffrey, Z. Iron, G.M. Dobbs, Inorganic Arsenic Removal by Zero-Valent Iron, Environ. Eng. Sci. 17 (2000) 29–39.

[252] J. Farrell, J. Wang, P. O'Day, M. Conklin, Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 2026–2032.

[253] C. Su, R.W. Puls, Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 1487–1492.

[254] Y. Zhang, M. Yang, X.M. Dou, H. He, D.S. Wang, Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal

oxide adsorbent: Role of surface properties, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 7246–7253.

[255] J.G. Parsons, M.L. López, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe3O4, Mn3O4, and MnFe3O4 nanoadsorbents, Microchem. J. 91 (2009) 100–106.

[256] S. Zhang, H. Niu, Y. Cai, X. Zhao, Y. Shi, Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$, Chem. Eng. J. 158 (2010) 599–607.

[257] K. Gupta, U.C. Ghosh, Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)–titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution, J. Hazard. Mater. 161 (2009) 884–892.

[258] Z. Ren, G. Zhang, J. Paul Chen, Adsorptive removal of arsenic from water by an iron–zirconium binary oxide adsorbent, J. Colloid Interface Sci. 358 (2011) 230–237.

[259] K. Gupta, T. Basu, U.C. Ghosh, Sorption Characteristics of Arsenic(V) for Removal from Water Using Agglomerated Nanostructure Iron(III)−Zirconium(IV) Bimetal Mixed Oxide, J. Chem. Eng. Data. 54 (2009) 2222–2228.

[260] Z. Ding, F. Fu, Z. Cheng, J. Lu, B. Tang, Novel mesoporous FeAl bimetal oxides for As(III) removal: Performance and mechanism, Chemosphere. 169 (2017) 297–307.

[261] S. Liu, S. Kang, G. Wang, H. Zhao, W. Cai, Micro/nanostructured porous Fe–Ni binary oxide and its enhanced arsenic adsorption performances, J. Colloid Interface Sci. 458 (2015) 94–102.

[262] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J.W. Lee, I.-C. Hwang, K.S. Kim, Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal, ACS Nano. 4 (2010) 3979–3986.

[263] L. Huo, X. Zeng, S. Su, L. Bai, Y. Wang, Enhanced removal of As(V) from aqueous solution using modified hydrous ferric oxide nanoparticles, Sci. Rep. 7 (2017) 40765.

[264] S. Sun, C. Ji, L. Wu, S. Chi, R. Qu, Y. Li, Y. Lu, C. Sun, Z. Xue, Facile one-pot construction of $\alpha$-$Fe_2O_3$/g-$C_3N_4$ heterojunction for arsenic removal by synchronous visible light catalysis oxidation and adsorption, Mater. Chem. Phys. 194 (2017) 1–8.

[265] S. Chi, C. Ji, S. Sun, H. Jiang, R. Qu, C. Sun, Magnetically Separated meso-g-$C_3N_4$/$Fe_3O_4$: Bifuctional Composites for Removal of Arsenite by Simultaneous Visible-Light Catalysis

and Adsorption, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 12060–12067.

[266] M.J. Sampaio, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, D.L. Baptista, M.J. Lima, ZnO structured materials for photocatalytic water treatment, Chem. Eng. J. J. 318 (2013) 95–102.

[267] K. Bourikas, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique for Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 9441–9451.

[268] M.J. López-Muñoz, A. Arencibia, Y. Segura, J.M. Raez, Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by $TiO_2$ and zero-valent iron, Catal. Today. 280 (2017) 149–154.

[269] K.A. Rubinson, J.F. Rubinson, L. Larrauri Ros, Y. Madrid Albarrán, Análisis instrumental, Prentice Hall, Madrid, 2001.

[270] J. Bermúdez-Polonio, Métodos de difracción de rayos X principios y aplicaciones, Ediciones Pirámide, Madrid, 1981.

[271] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, M. del C. Martín Gómez, Principios de análisis instrumental, 5ª Edición, McGraw-Hill Interamericana, Madrid, 2001.

[272] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.

[273] R. Horacio López, Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte, Universidad Nacional de San Luis, 2002.

[274] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.

[275] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial $TiO_2$: a comparative study, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61 (2012) 1–7.

[276] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, Phys. Status Solidi. 15 (1966) 627–637.

[277] J. Aguado, R. van Grieken, M.J. López-Muñoz, J. Marugán, Removal of cyanides in wastewater by supported $TiO_2$-based photocatalysts, Catal. Today. 75 (2002) 95–102.

[278] Y. Cai, Atomic Fluorescence in Environmental Analysis, Encycl. Anal. Chem. (2000) 2270–

2292.

[279] L. Ebdon, E.H. Evans, A. Fisher, S.J. Hil, An introduction to analytical atomic spectrometry, John Wiley & SONS, West Sussex, 1998.

[280] Y. Cai, Speciation and analysis of mercury, arsenic, and selenium by atomic fluorescence spectrometry, TrAC - Trends Anal. Chem. 19 (2000) 62–66.

[281] P. Analytical, Millennium Excalibur method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial & domestic waste waters, PS Analytical, Orpington, UK, 1997.

[282] D.C. Harris, V. Berenguer Navarro, Análisis químico cuantitativo, 3ª Edición, Reverté, 2007.

[283] M. Behnajady, S. Yavari, N. Modirshahla, Investigation on adsorption capacity of $TiO_2$-P25 nanoparticles in the removal of a mono-azo dye from aqueous solution: A comprehensive isotherm analysis, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 20 (2014) 97–107.

[284] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial $TiO_2$: A comparative study, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61 (2012) 1–7.

[285] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide, Adv. Environ. Res. 6 (2002) 471–485.

[286] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water, (1996).

[287] S. Bang, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng, Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent, Chemosphere. 60 (2005) 389–397.

[288] Z. Wei, K. Liang, Y. Wu, Y. Zou, J. Zuo, D.C. Arriagada, Z. Pan, G. Hu, The effect of pH on the adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) at the $TiO_2$ anatase [101] surface, J. Colloid Interface Sci. 462 (2016) 252–259.

[289] D. Nabi, I. Asalm, I.A. Qazi, Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal, J. Environ. Sci. 21 (2009) 402–408.

[290] H. Jézéquel, K.H. Chu, Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles, J. Environ. Sci. Heal. Part A. 41 (2006) 1519–1528.

[291] M. Pirilä, M. Martikainen, K. Ainassaari, T. Kuokkanen, R.L. Keiski, Removal of aqueous As(III) and As(V) by hydrous titanium dioxide, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 257–262.

[292] M. Kosmulski, The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase, Adv. Colloid Interface Sci. 99 (2002) 255–264.

[293] H.Y. Niu, J.M. Wang, Y.L. Shi, Y.Q. Cai, F.S. Wei, Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method, Microporous Mesoporous Mater. 122 (2009) 28–35.

[294] G. Jegadeesan, S.R. Al-Abed, V. Sundaram, H. Choi, K.G. Scheckel, D.D. Dionysiou, Arsenic sorption on $TiO_2$ nanoparticles: Size and crystallinity effects, Water Res. 44 (2010) 965–973.

[295] M. Pena, X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Jing, Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 1257–1262.

[296] G. He, M. Zhang, G. Pan, Influence of pH on initial concentration effect of arsenate adsorption on $TiO_2$ surfaces : thermodynamic, DFT, and EXAFS interpretations, J. Phys. Chem. C. 13 (2009) 21679–21686.

[297] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 7683–7696.

[298] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, $TiO_2$-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, Appl. Catal. B Environ. 49 (2004) 1–14.

[299] Y. Su, A.S. Adeleye, Y. Huang, X. Zhou, A.A. Keller, Y. Zhang, Direct Synthesis of Novel and Reactive Sulfide-modified Nano Iron through Nanoparticle Seeding for Improved Cadmium-Contaminated Water Treatment, Sci. Rep. 6 (2016) 24358.

[300] Y.-P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H.P. Wang, Characterization of zero-valent iron nanoparticles, Adv. Colloid Interface Sci. 120 (2006) 47–56.

[301] A. Zielińska-jurek, M. Walicka, A. Tadajewska, Preparation Of Ag/Cu-dopded titanium (IV) oxide nanoparticles in W/O microemulsion, Physicochem. Probl. Miner. Process. 45 (2010) 113–126.

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

[303] I. Bychko, TPR study of core-shell $Fe@Fe_3O_4$ nanoparticles supported on activated

carbon and carbon nanotubes, Adv. Mater. Phys. Chem. 02 (2012) 17–22.

[304] S. Bang, G.P. Korfiatis, X. Meng, Removal of arsenic from water by zero-valent iron, J. Hazard. Mater. 121 (2005) 61–67.

[305] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, H.-H. Yu, W.-H. Chen, Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles, J. Colloid Interface Sci. 314 (2007) 89–97.

[306] a R. Rahmani, H.R. Ghaffari, M.T. Samadi, A Comparative Study on Arsenic(III) Removal From Aqueous Solution Using Nano and Micro Sized Zero- Valent Iron, 8 (2011) 175–180.

[307] V. Tanboonchuy, J.-C. Hsu, N. Grisdanurak, C.-H. Liao, Impact of selected solution factors on arsenate and arsenite removal by nanoiron particles, Environ. Sci. Pollut. Res. 18 (2011) 857–864. doi:10.1007/s11356-011-0442-3.

[308] C. Wang, H. Luo, Z. Zhang, Y. Wu, J. Zhang, S. Chen, Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites, J. Hazard. Mater. 268 (2014) 124–131.

[309] Z. Li, L. Wang, J. Meng, X. Liu, J. Xu, F. Wang, P. Brookes, Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil, J. Hazard. Mater. 344 (2018) 1–11.

[310] Z. Wen, Y. Zhang, C. Dai, Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI), Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 457 (2014) 433–440.

[311] D. Wu, S. Peng, K. Yan, B. Shao, Y. Feng, Y. Zhang, Enhanced As(III) Sequestration Using Sulfide-Modified Nano-Scale Zero-Valent Iron with a Characteristic Core–Shell Structure: Sulfidation and As Distribution, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (2018) 3039–3048.

[312] H. Sun, L. Wang, R. Zhang, J. Sui, G. Xu, Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron, J. Hazard. Mater. 129 (2006) 297–303.

[313] M. Habuda-Stanić, M. Nujić, Arsenic removal by nanoparticles: a review, Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (2015) 8094–8123.

[314] J.M. Triszcz, A. Porta, F.S.G. Einschlag, Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal, Chem. Eng. J. 150 (2009) 431–439.

[315] Z. Wen, Y. Zhang, C. Dai, Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale

zerovalent iron (nZVI), Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 457 (2014) 433–440.

[316] S. Wang, B. Gao, Y. Li, A.E. Creamer, F. He, Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests, J. Hazard. Mater. 322 (2017) 172–181.

[317] S.E. O'Reilly, D.G. Strawn, D.L. Sparks, Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite, Soil Sci. Soc. Am. J. 65 (2001) 67.

[318] K.W. Kim, Y.J. Baek, K.Y. Lee, D.Y. Chung, J.K. Moon, Treatment of radioactive waste seawater by coagulation-flocculation method using ferric hydroxide and poly acrylamide, J. Nucl. Sci. Technol. 53 (2016) 439–450.

[319] F. Lara, L. Cornejo, J. Yanez, J. Freer, H.D. Mansilla, Solar-light assisted removal of arsenic from natural waters: effect of iron and citrate concentrations, Ournal Chem. Technol. Biotechnol. 81 (2006) 1282–1287.

[320] J. Bundschuh, M.E. Gracía, L.H. Cumbal, P. Bhattacharya, J. Matschullat, Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America, in: Taylor & Francis (Ed.), Nat. Arsen. Groundwaters Lat. Am., CRC Press, London, 2009: pp. 3–15.

[321] Y. Sun, J. Li, T. Huang, X. Guan, The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review, Water Res. 100 (2016) 277–295. doi:10.1016/J.WATRES.2016.05.031.

[322] S.H. Joo, A.J. Feitz, T.D. Waite, Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2242–2247.

[323] O.X. Leupin, S.J. Hug, Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron, Water Res. 39 (2005) 1729–1740.

[324] W.-P.P. Hsieh, J.R. Pan, C. Huang, Y.-C.C. Su, Y.-J.J. Juang, Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contaminants in water by incorporating $TiO_2$ with zero-valent iron, Sci. Total Environ. 408 (2010) 672–679.

[325] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doa Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Pea, Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/$TiO_2$ catalysts: The role of Fe3+/Fe2+ ions in the degradation mechanism, Appl. Catal. B Environ. 32 (2001) 49–61.

[326] H. Jabeen, K.C. Kemp, V. Chandra, Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles –

Graphene composite for the treatment of lead contaminated water, J. Environ. Manage. 130 (2013) 429–435.

[327] Q. Ma, H. Zhang, X. Deng, Y. Cui, X. Cheng, X. Li, M. Xie, Q. Cheng, B. Li, Electrochemical fabrication of nZVI/$TiO_2$ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic performance and mechanism for degradation of 4-chlorphenol, Sep. Purif. Technol. 182 (2017) 144–150.

[328] Z. Hua, Z. Dai, X. Bai, W. Pan, X. Zhang, W. Ma, X. Huang, L. Gu, Zero-valent nanophase iron and nitrogen co-modified titania nanotube arrays: synthesis, characterization, and enhanced visible-light photocatalytic performance, Mater. Sci. Semicond. Process. 26 (2014) 410–418.

[329] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, Photocatalytic reactors with suspended and immobilized $TiO_2$: Comparative efficiency evaluation, Chem. Eng. J. 326 (2017) 29–36.

[330] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laîné, Evaluating the activities of immobilized $TiO_2$ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, Appl. Catal. B Environ. 47 (2004) 73–84.

[331] M. Vezzoli, T. Farrell, A. Baker, S. Psaltis, W.N. Martens, J.M. Bell, Optimal catalyst thickness in titanium dioxide fixed film reactors: Mathematical modelling and experimental validation, Chem. Eng. J. 234 (2013) 57–65.

[332] D. Chen, F. Li, A.K. Ray, External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation, Catal. Today. 66 (2001) 475–485.

[333] S. Bang, M.D. Johnson, G.P. Korfiatis, X. Meng, Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water, Water Res. 39 (2005) 763–770.

[334] Organización Mundial de la Salud, Guías para la calidad del agua potable: primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones, Tercera, OMS, Suiza, 2006. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_fulll_lowsres.pdf (accessed 13 September 2018).

[335] M.Q. Wen, T. Xiong, Z.G. Zang, W. Wei, X.S. Tang, F. Dong, Synthesis of $MoS_2$/g-$C_3N_4$ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity for the removal of nitric oxide (NO), Opt. Express. 24 (2016) 10205.

[336] X. Liu, N. Chen, Y. Li, D. Deng, X. Xing, Y. Wang, A general nonaqueous sol-gel route to g-$C_3N_4$-coupling photocatalysts: the case of Z-scheme g-$C_3N_4$/$TiO_2$ with enhanced photodegradation toward RhB under visible-light, Sci. Rep. 6 (2016) 39531.

[337] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Ioannidis, N. Boukos, C.P. Athanasekou, D. Dimotikali, C. Trapalis, Chemical vs thermal exfoliation of g-$C_3N_4$ for NOx removal under visible light irradiation, Appl. Catal. B Environ. 239 (2018) 16–26.

[338] Y. Cui, Z. Ding, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang, Metal-free activation of H2O2 by g-C3N4 under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 1455–1462.

[339] L. Svoboda, P. Praus, M.J. Lima, M.J. Sampaio, D. Matýsek, M. Ritz, R. Dvorský, J.L. Faria, C.G. Silva, Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation, Mater. Res. Bull. 100 (2018) 322–332.

[340] D. Masih, Y. Ma, S. Rohani, Graphitic $C_3N_4$ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review, Appl. Catal. B Environ. 206 (2017) 556–588.

# ANEXO

## LISTADO DE ABREVIATURAS

| | |
|---|---|
| AOPs | Procesos de Oxidación Avanzada |
| As(III) | Arsénico trivalente |
| As(V) | Arsénico pentavalente |
| b | Constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) |
| BET | Ecuación de Brunauer-Emmet-Teller |
| CB | Banda de conducción |
| $C_e$ | Concentración de adsorbato remanente en la disolución tras alcanzar el equilibrio de adsorción ($mg \cdot L^{-1}$) |
| $C_0$ | Concentración inicial de adsorbato en fase líquida ($mg \cdot L^{-1}$) |
| DMA | Ácido dimetilarsónico |
| DR UV-VIS | Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| $e^-$ | Electrón |
| $e^-_{CB}$ | Electrón de la banda de conducción |
| Ee | Energía eléctrica |
| $E_F$ | Nivel de Fermi |
| $E_g$ | Región de energía prohibida o band gap |
| $Fe(OH)_2$ | Hidróxido de hierro (II) |
| $Fe(OH)_3$ | Hidróxido de hierro (III) |
| $Fe_3O_4$ | Magnetita |
| $g\text{-}C_3N_4$ | Nitruro de carbono grafítico |
| HG-AFS | Espectroscopia de fluorescencia atómica con generación de hidruros |
| $HO^\bullet$ | Radical hidroxilo |
| HPLC | Cromatografía Líquida de Alta Presión |
| $h^+_{VB}$ | Hueco fotogenerado en la banda de valencia |
| hv | Energía fotónica |

| | |
|---|---|
| $H_2$ | Hidrógeno |
| $H_2O_2$ | Peróxido de hidrogeno |
| hν | Energía de fotón |
| ICP-AES | Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente |
| $K_F$ | Constante de Freundlich ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$) |
| MMA | Ácido dimetilarsínico |
| nZVI | Nanopartículas de hierro metálico |
| $O_2$ | Oxígeno diatómico |
| $O_2^{\bullet -}$ | Radical superóxido |
| OMS | Organización Mundial de la Salud |
| OX | Especies oxidantes |
| Pares $e^-/h^+$ | Pares electrón/hueco |
| ppb | Partes por billón ($\mu g \cdot L^{-1}$) |
| ppm | Partes por millón ($mg \cdot L^{-1}$) |
| $q_e$ | Cantidad de adsorbato adsorbida sobre el adsorbente en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$) |
| $Q_0$ | Capacidad máxima teórica de adsorción de un adsorbente en la monocapa ($mg \cdot g^{-1}$) |
| Red | Especies reductoras |
| ROS | Especies de oxígeno reactivas |
| $R^2$ | Cuadrado del coeficiente de correlación lineal |
| SC | Semiconductor |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| t | Tiempo de operación |
| T | Temperatura |
| TEM | Microscopía electrónica de transición |
| TEOA | Trietanolamina |
| $TiO_2$ P25 | Dióxido de titanio P25 |
| TMAO | Óxido de trimetilarsina |

| | |
|---|---|
| TPR | Reducción a temperatura programada |
| t-BuOH | Tert-Butanol |
| UV | Ultravioleta |
| VIS | Visible |
| VB | Banda de valencia |
| ZVI | Hierro metálico |
| α-FeOOH | Goethita |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$ | Hematita |
| β-FeOOH | Akaganeita |
| λ | Longitud de onda |
| θ | Grado de recubrimiento del adsorbente |
| $\gamma$-$Fe_2O_3$ | Maghemita |
| γ-FeOOH | Lepidocrocita |
| δ-FeOOH | Feroxihita |
| 1,4-BQ | 1,4-Benzoquinona |
| 1/n | Exponente de no linealidad de la isoterma de Freundlich |