

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA
ESCUELA DE POSGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL**



**“DISEÑO DE UNA UNIDAD DE TRATAMIENTO DE AGUA
BASADA EN ELECTROSÍNTESIS DE IONES FERRATO PARA
LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO INORGÁNICO”**

Presentada por:

JAVIER MARTÍN QUINO FAVERO

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
DOCTORIS PHILOSOPHIAE EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Lima - Perú

2020

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**“DISEÑO DE UNA UNIDAD DE TRATAMIENTO DE AGUA
BASADA EN ELECTROSÍNTESIS DE IONES FERRATO PARA
LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO INORGÁNICO”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
Doctoris Philosophiae (Ph.D.)**

**Presentada por:
JAVIER MARTÍN QUINO FAVERO**

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

Ph.D. José Calle Maraví
PRESIDENTE

Ph.D. Lisveth Vilma Flores del Pino
ASESORA

Dra. Rosemary Vela Cardich
MIEMBRO

Dr. Víctor Meza Contreras
MIEMBRO

Dra. Angélica María Baena Moncada
MIEMBRO EXTERNO

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mis padres, Blanca y Miguel.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Instituto de Investigación de la Universidad de Lima, con una mención especial a su directora la doctora María Teresa Quiroz, por las facilidades y el financiamiento del proyecto que, entre otros resultados obtenidos, permitió la generación de esta investigación.

A los profesores y amigos, Raúl Eyzaguirre Pérez por su ayuda en el tratamiento estadístico de los datos, Fabricio Paredes Larroca por su ayuda en el diseño y construcción del sistema de control de pH y ORP, Erich Saettone Olschewski por su ayuda en el ensamblado de la planta y su apoyo solidario durante los percances. A las ingenieras Patricia Prieto y Karen Iparraguirre por su apoyo en la ejecución de los experimentos y la revisión del manuscrito.

Un agradecimiento y reconocimiento profundo a mi asesora, la doctora Lisveth Flores del Pino, por su paciencia, amistad y extraordinarias enseñanzas.

ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA	5
2.1.	EL ION FERRATO (VI).....	5
2.1.1.	La producción del ion ferrato	8
a.	Síntesis química húmeda.....	8
b.	Síntesis térmica	9
c.	Síntesis electroquímica.....	10
2.1.2.	Metodologías para la determinación analítica del ferrato (VI)	12
a.	Métodos volumétricos	12
b.	Métodos electroquímicos	13
b.1.	Voltamperometría cíclica	13
b.2.	Titulación potenciométrica.....	14
c.	Métodos espectrofotométricos	15
c.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	15
c.2.	Espectroscopía Mössbauer	16
c.3.	Espectroscopía Visible	17
c.4.	Determinación colorimétrica utilizando ABTS.....	18
2.1.3.	Las aplicaciones ambientales de los iones ferrato.....	19
2.2.	EL ARSÉNICO	20
2.2.1.	El arsénico disuelto: especies	21
2.2.2.	Transformaciones químicas del arsénico	24
2.2.3.	Mecanismos de remoción del arsénico disuelto en agua.....	24
2.2.4.	La contaminación del agua por el arsénico	28
2.2.5.	La contaminación por arsénico en el Perú.....	29

2.2.6.	La remoción del arsénico del agua.....	30
2.2.7.	Metodologías para la determinación de la concentración total del arsénico..	31
a.	Métodos espectrofotométricos	31
a.1.	Método del azul de molibdeno	31
a.2.	Método del dietilditiocarbamato de plata.....	31
b.	Métodos electroquímicos	32
b.1.	Espectrometría de absorción atómica.....	32
b.2.	Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente	33
b.3.	Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente	33
b.4.	Espectrometría de fluorescencia atómica.....	33
c.	La técnica de generación de hidruros	34
d.	La especiación con separación cromatográfica	34
2.2.8.	Los sistemas de tratamiento de agua basados en Fe (VI).....	35
2.2.9.	Desarrollo de sistemas a escala piloto para el tratamiento del agua	36
III.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
3.1.	DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA LA PRODUCCIÓN DE FERRATO (VI).....	40
3.1.1.	Diseño y construcción del reactor electroquímico para la producción de ferrato (VI)	40
3.1.2.	Producción de ferrato (VI)	42
3.1.3.	Análisis estadístico.....	44
3.2.	PREPARACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA DE BANGLADESH SINTÉTICA (SBGW).....	44
3.3.	SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DEL FERRATO (VI)	45
3.4.	ENSAYOS DE TRATAMIENTO EN PRUEBA DE JARRAS.....	45
3.5.	ANÁLISIS DE ARSÉNICO TOTAL Y ESPECIACIÓN	46
3.6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON Fe(VI)	47

3.7. ENSAYOS DE REMOCIÓN CONTINUA DE ARSÉNICO EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO	48
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1. PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS IONES FERRATO EN REACTOR DIVIDIDO.....	51
4.1.1. Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la producción de ferrato (VI).....	51
4.1.2. Efecto del ratio S/V en la concentración de ferrato (VI).....	53
4.1.3. Efecto de la densidad de corriente con el mejor ratio S/V Ánodo y la membrana con mejor desempeño	55
4.2. COSTO DE PRODUCCIÓN	58
4.2.1. Efecto del electrolito y la densidad de corriente en la producción de ferrato (VI)	58
4.2.2. Efecto de la relación S/V en los costos de producción.....	59
4.2.3. Efecto de la densidad de corriente en el costo de producción con los mejores ratios S/V	59
4.3. EFECTOS DE LA ADICIÓN DE IONES FERRATO (VI) EN LA REMOCIÓN DEL ARSÉNICO.....	61
4.3.1. Efecto de los iones ferrato (VI) combinados con iones Fe (III) en la remoción del Arsénico (III)	61
4.3.2. Efecto de los iones ferrato (VI) combinados con iones Fe (III) en la remoción del Arsénico (V)	62
4.3.3. Efecto de los iones ferrato (VI) combinados con iones Fe (III) en la remoción en la mezcla de As (III) y As (V)	63
4.3.4. Remoción del arsénico utilizando diferentes proporciones de As (III) y As (V)	65
4.4. REMOCIÓN CONTINUA DEL ARSÉNICO POR APLICACIÓN DEL FERRATO (VI) EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO.....	67
4.4.1. Control del ORP y el pH en la planta de tratamiento.....	67
4.4.2. Concentración de arsenito y arseniato a la salida del tratamiento.....	68

4.4.3. Dosificación instantánea de ferrato (VI) y FeCl ₃	70
4.4.4. Cálculo de costo del tratamiento por m ³ de agua tratada	71
V. CONCLUSIONES.....	72
VI. RECOMENDACIONES	74
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1: Potencial redox de los diferentes oxidantes utilizados en el tratamiento de agua y de aguas residuales (medio ácido y medio básico).....	7
Cuadro 2: Composición del ánodo utilizado en el estudio obtenida por espectrometría óptica de emisión (superficie sin ningún tratamiento).	42
Cuadro 3: Composición del agua sintética de Bangladesh.	45
Cuadro 4: Análisis de varianza del efecto de la densidad de corriente(j), la concentración del electrolito (NaOH), la interacción entre la concentración del electrolito y densidad de corriente (NaOH:J) en la producción de ferrato (VI).	53
Cuadro 5: Análisis de varianza del efecto de la relación S/V para el ánodo (S/VAn) y cátodo (S/VCa), la interacción (S/VAn: S/VCa) en la concentración de ferrato (VI) para las membranas CTIEM-1 y Zirfon.	54
Cuadro 6: Análisis de varianza del efecto del tipo de membrana, densidad de corriente (j) e interacción entre el tipo de membrana y densidad de corriente (Membrana: j).	56
Cuadro 7: Concentraciones de ferrato (VI) (mmol/L) a la quinta hora al incrementar el potencial manteniendo la densidad de corriente constante con la membrana Zirfon. Ratio $S/V_{\text{ánodo}} 2,78 \text{ cm}^{-1}$ y NaOH 20 mol/L.	57
Cuadro 8: Costo de producción y eficiencias para la combinación de tipo de membrana y densidad de corriente (j) en A/m^2 . Ratio $S/V_{\text{Ánodo}}$ y $S/V_{\text{Cátodo}}$ fijos a $2,21 \text{ cm}^{-1}$	60
Cuadro 9: Coeficientes de la prueba t para el modelo cuadrático. Concentración inicial de As (III) 1 mg/L.	61
Cuadro 10: Coeficientes de la prueba t para el modelo cuadrático. Concentración inicial de As (V) 1 mg/L.....	63
Cuadro 11: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico [0,5 mg/L de As (III) y 0,5 mg/L de As (V)]......	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Especiación del ferrato en función del pH.	5
Figura 2: Voltamperometría cíclica de las soluciones de ferrato (VI). Izquierda: variación de la densidad de corriente y la velocidad de barrido. Derecha: Corriente catódica es proporcional a la concentración de ferrato.	13
Figura 3: Curvas integrales de titulación potenciométrica con diferentes concentraciones de iones Ferrato (VI).	14
Figura 4: Análisis de la absorbancia por FTIR del BaFeO ₄ utilizando como standard BaSO ₄	15
Figura 5: Espectro Mössbauer de una muestra fresca de K ₂ FeO ₄ (inferior) y de la misma muestra después de 14 meses (superior).....	16
Figura 6: Absorbancia de las soluciones de Fe (VI) a varias concentraciones a 505 nm. Inserto: Espectro visible de absorción del ferrato en soluciones acuosas.	17
Figura 7: Curvas standard para el método ABTS. El Fe (VI) fue preparado en una solución buffer a pH 9.1 (5 mM Na ₂ HPO ₄ /1 mM borato): 0-0.35 μM (cuadrados), 0-3.5 μM (triángulos), 0-35 μM (círculos).	18
Figura 8: Configuración <i>on-line</i> (parte superior) e <i>in-line</i> (parte inferior) para el tratamiento de agua utilizando iones ferrato (VI).	20
Figura 9: Estructuras de los compuestos más comunes del arsénico.	21
Figura 10: Diagrama E _h -pH para las especies acuosas de arsénico a 25°C y presión total de 1 bar.	22
Figura 11: Distribución de las especies de As (III) inorgánico como función de los valores de pH en el agua.	23
Figura 12: Distribución de las especies de As (V) inorgánico como función de los valores de pH en el agua.	23
Figura 13: Diagrama del modelo de Stern.	26
Figura 14: Complejos de adsorción de esfera interna y de esfera externa del arsénico asociados con la superficie de los minerales de óxido de hierro.	27
Figura 15: Esquema de operación del HPLC-HG-AFS para el análisis de especiación del arsénico.	35
Figura 16: Planta piloto a escala de laboratorio.	36

Figura 17: Esquema del sistema de purificación con Fe (VI) on-line.	38
Figura 18: Remediación del arsénico por tratamiento on-line con Fe (VI).	38
Figura 19: Vista esquemática del reactor electroquímico. El ancho de las placas separadoras se ha exagerado por claridad.	41
Figura 20: Reactor electroquímico conectado a la fuente de poder; se muestran los multímetros para medición de voltaje y corriente. La bomba peristáltica permite retirar la solución con ferrato (VI) formado en la cámara anódica.	41
Figura 21: Diagrama de la planta de tratamiento de arsénico basada en el uso de ferrato (VI) y sus componentes.	49
Figura 22: Sistema de tratamiento de arsénico basada en el uso de ferrato (VI) y sus componentes.	49
Figura 23: Ajuste a un polinomio cúbico de la tasa de producción de ferrato (VI) versus concentración del electrolito (NaOH). Membrana utilizada: CTIEM-1. Ratios $S/V_{\text{ánodo}} : 1,58 \text{ cm}^{-1}$. Ratios $S/V_{\text{Cátodo}} : 1,95 \text{ cm}^{-1}$	51
Figura 24: Ajuste a un polinomio cúbico de la eficiencia farádica versus la concentración de electrolito a tres densidades de corriente. Membrana utilizada: CTIEM-1. Ratios $S/V_{\text{ánodo}} : 1,58 \text{ cm}^{-1}$. Ratios: $S/V_{\text{Cátodo}} : 1,95 \text{ cm}^{-1}$	52
Figura 25: Curvas de la concentración de ferrato (VI) (en mmol/L) durante 5 horas de electrólisis a una densidad de corriente de 40 A/m^2 con diferentes ratios S/V (cm^{-1}) para el ánodo y el cátodo utilizando los dos tipos de membranas.....	55
Figura 26: Concentración de ferrato (VI) en mmol/L a la quinta hora de electrólisis con las membranas CTIEM-1 y Zirfon a densidades de corriente de 40 y 80 A/m^2 . Los ratios S/V para el ánodo y el cátodo fueron $2,28 \text{ cm}^{-1}$	56
Figura 27: Costo de producción del ferrato (VI) versus la concentración del electrolito - NaOH(aq)- a tres densidades de corriente. La relación $S/V_{\text{Ánodo}}$ fue de $1,95 \text{ cm}^{-1}$ y la $S/V_{\text{Cátodo}}$ fue $1,58 \text{ cm}^{-1}$	58
Figura 28: Costo de producción del ferrato (VI) en el sistema ensayado.....	60
Figura 29: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico. Concentración inicial de As (III) 1 mg/L	62
Figura 30: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico. Concentración inicial de As (V) 1 mg/L	63
Figura 31: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico [$0,5 \text{ mg/L}$ de As (III) y $0,5 \text{ mg/L}$ de As (V)]......	65

Figura 32: Concentración de arsénico residual luego del tratamiento de diversas proporciones de As (III):As (V) a una concentración total de 250 µg/L (izquierda) y 500 µg/L (derecha). Dosificación de Fe (VI) y Fe (III) de 1 mg/L y 30 mg/L respectivamente.	66
Figura 33: Concentración final de arsénico según especie a diferentes concentraciones finales y proporciones de As (III):As (V).....	67
Figura 34: Gráfico de control de ORP y pH para la planta de tratamiento de arsénico.	68
Figura 35: Remoción del arsénico del agua sintética de Bangadesh por el efecto combinado del Fe (VI), Fe (III) y la filtración.	69
Figura 36: Dosificación instantánea de ferrato (VI) y FeCl ₃ en el tiempo.	70

RESUMEN

El estudio tuvo como objetivo diseñar y construir un sistema de tratamiento continuo para tratar agua contaminada con arsenito y arseniato utilizando el ion ferrato (VI) como agente oxidante. La producción del ion ferrato (VI) se realizó a través del método electroquímico por oxidación anódica del hierro con bajo contenido de carbono (0,047 %) en un reactor de celda dividida con cátodo de grafito, una membrana de intercambio catiónico y NaOH como electrolito. La máxima concentración de ferrato (VI) de 0,287 mol/L se logró cuando la relación entre la superficie del ánodo y el volumen de la cámara anódica ($S_{\text{Ánodo}}/V_{\text{Ánodo}}$) fue $2,21 \text{ cm}^{-1}$, la concentración molar de electrolito (NaOH) 20 molL^{-1} y la densidad de corriente de 80 A/m^2 luego de 5 horas de tiempo de electrólisis. Se encontró que un costo de producción de ferrato (VI) más bajo, no se relacionó con la mayor eficiencia farádica en la producción del ferrato (VI), siendo el NaOH el componente que contribuye con el 80% de los costos de producción. La solución de ferrato (VI) producida electroquímicamente fue utilizada conjuntamente con cloruro férrico para remover arsenito, arseniato y mezclas de ambos iones en concentraciones de hasta $1000 \mu\text{g/L}$ en agua subterránea sintética de Bangladesh (SBGW), lográndose remover el arsénico y alcanzando una concentración residual menor de $10 \mu\text{g/L}$, que es el límite establecido por la OMS para agua potable. El diseño y construcción del sistema de tratamiento continuo de la SBGW utilizando ferrato consistió en un sistema de adición de ferrato (VI) para mantener un ORP de 800 mV para asegurar la conversión del arsenito a arseniato seguido de una adición de cloruro férrico para ajustar el pH de salida a 6,45 y capturar el arseniato remanente en una unidad de filtración de poro $5 \mu\text{m}$, lográndose concentraciones finales de arsénico inferiores a los $10 \mu\text{g/L}$ operando a un caudal de 120 L/h .

Palabras claves: ferrato, arsénico, tratamiento de agua, planta piloto, agua subterránea sintética

SUMMARY

The study aimed to design and build a continuous system to treat water polluted with arsenite and arsenate using the ferrate (VI) ion as an oxidizing agent. Ferrate (VI) ion production was carried out through the electrochemical method by anodic oxidation of low carbon steel (0.047%) in a divided cell reactor with a graphite cathode, a cation exchange membrane and NaOH as electrolyte. A maximum ferrate (VI) concentration of $0,287 \text{ mol L}^{-1}$ was achieved when the ratio between the anode surface and the volume of the anode chamber ($S_{\text{Anode}} / V_{\text{Anode}}$) was $2,21 \text{ cm}^{-1}$, the molar concentration of electrolyte (NaOH) was 20 mol/L and the current density of 80 A/m^2 after 5 hours of electrolysis time. It was found that a lower production cost of ferrate (VI) was not related with higher faradic efficiencies in the production of ferrate (VI), with NaOH being the component that contributes to 80% of the production costs. The electrochemically produced ferrate (VI) solution was used together with ferric chloride to remove arsenite, arsenate and mixtures of both ions in concentrations of up to $1000 \text{ }\mu\text{g/L}$ in synthetic Bangladesh groundwater (SBGW), achieving high arsenic removals and reaching an arsenic residual concentration less than $10 \text{ }\mu\text{g / L}$, which is the limit established by the WHO for drinking water. The design and construction of the continuous treatment system of the SBGW using ferrate consisted of an addition system of ferrate (VI) to maintain an ORP of 800 mV to ensure the oxidation of the arsenite to arsenate followed by an addition of ferric chloride to adjust the final pH at $6,45$ and capturing the remaining arsenate before a filter unit ($5 \text{ }\mu\text{m}$ pore), achieving final concentrations of arsenic below $10 \text{ }\mu\text{g / L}$ operating at a flow rate of 120 L/h .

Keywords: ferrate, arsenic, water treatment, pilot plant, SBGW

I. INTRODUCCIÓN

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estimó que en el planeta más de 200 millones de personas podrían estar expuestas de manera crónica al arsénico presente en el agua potable en concentraciones superiores del estándar de seguridad -establecido por la misma organización- de 10 µg/L (Naujokas *et al.* 2013). La contaminación del agua potable por el arsénico puede ocurrir de manera natural o por actividades de origen antropogénico como la minería (Jain y Ali 2000).

El arsénico es un metaloide con amplia distribución en la corteza terrestre y su presencia en el agua es el resultado de procesos que lixivian el arsénico de rocas y sedimentos así como de fuentes antropogénicas (Jain y Ali 2000). La concentración del arsénico en agua dulces oscila entre las trazas hasta valores tan elevados como 44 000 µg/L en el valle Waiotapu, Nueva Zelandia (Grimmett y McIntosh 1939). Si se aplica el valor guía de 10 µg/L propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS) resulta que una población mundial de 100 millones de personas están en riesgo, de los cuales 45 millones de personas de países en desarrollo en Asia están expuestas a concentraciones superiores a los 45 µg/L (Prasad *et al.* 2015); por esta razón la OMS considera que la mayor amenaza del arsénico a la salud pública se encuentra en el agua destinada a la bebida (WHO 2010).

La contaminación del agua subterránea por arsénico ha tenido impactos negativos importantes en la salud de las personas siendo el ejemplo más ilustrativo la contaminación por arsénico en Bangladesh y Bengala Occidental (Chowdhury *et al.* 2000). Los efectos tóxicos del arsénico en adultos -dependiendo del nivel y tiempo exposición- incluyen lesiones dérmicas, efectos cardiovasculares, perturbaciones gastrointestinales, enfermedad hepática y cáncer (Jomova *et al.* 2011); en el caso de niños, enfermedad pulmonar y defectos de la función intelectual (Majumdar y Guha

Mazumder 2012). Está reportado que el As (III) es de 25 a 60 veces más tóxico que el As (V) y cientos de veces más tóxico que la formas metiladas (Cullen y Reimer 1989).

En líneas celulares de carcinoma epidérmico oral, la captación de As (V) está asociada a la difusión, mientras que la captación del As (III) involucra un sistema de transporte dependiente de energía similar al de la captación de fosfato; estas diferencias representan un factor importante en la mayor toxicidad del As (III) (Cohen *et al.* 2006); la patogénesis del arsénico también está asociada al daño ocasionado por las especies reactivas de oxígeno (ROS) (Jomova *et al.* 2011).

En aguas naturales el arsénico está presente como oxianiones o en forma neutra y, dependiendo del E_h y pH, puede encontrarse como especies del As (III) y el As (V). El As (III) o arsenito se presenta como H_3AsO_3 y puede encontrarse como los iones $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} mientras que el As (V) o arseniato se presenta como H_3AsO_4 y puede encontrarse como los aniones, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} (Bundschuh *et al.* 2012). Ambas especies de arsénico pueden coexistir y tener una distribución vertical en el agua subterránea (Cullen y Reimer 1989, Yan *et al.* 2000) siendo la especie As (III) la prevalente en aguas subterráneas (Korte y Fernando 1991), esto condiciona a que el tratamiento del agua subterránea sea capaz de remover ambas especies de arsénico. El arsénico (V) puede ser removido del agua por coprecipitación con Fe (III), la remoción del As (III) por el $FeCl_3$ se encuentra más influenciada por la composición del agua subterránea (Bissen y Frimmel 2003) por esta razón algunos estudios de remoción de arsénico en agua toman como modelo el agua subterránea sintética de Bangladesh (Addy *et al.* 2009, Amrose *et al.* 2013, van Genuchten *et al.* 2012, Xin *et al.* 2018).

La pre-oxidación del As (III) es una condición necesaria para lograr una remoción efectiva del arsénico en muestras de agua (Rai *et al.* 2018). La pre-oxidación del As (III) puede lograrse con ozono, cloro, hipoclorito, peróxido de hidrógeno o ferrato (VI) (Maohong y Chin-Pao 2002, Rai *et al.* 2018). El ferrato (VI) ha sido utilizado junto con el Fe (III) para remover As (III) en agua del río Nakdong reduciendo una concentración inicial de 517 $\mu\text{g/L}$ hasta menos de 50 $\mu\text{g/L}$ (Lee *et al.* 2003). Otros autores estudiaron la remoción de As (III) en una concentración inicial de 500 $\mu\text{g/L}$ con ferrato (VI) en presencia de iones fosfato, silicato y bicarbonato (Jain *et al.* 2009) logrando una concentración final menor de 10 $\mu\text{g/L}$. Las aguas subterráneas contienen mezclas de As

(III) y As (V) en diferentes proporciones, un estudio realizado en la provincia de Santa Fe, Argentina reportó que hasta el 36% del arsénico total en las aguas subterráneas se encontraba como arsénico trivalente (Sigrist y Beldoménico 2004).

En el Perú, las fuentes naturales de arsénico son depósitos de enargita que contienen cobre, zinc y plomo (Cruz *et al.* 2018) que producen elevación de la concentración de arsénico en aguas de las región sur del país (Arequipa, Tacna y Moquegua), las rocas del volcán Yucamane (Tacna) parecen ser una de las fuentes de contaminación de aguas por arsénico, las aguas de los ríos Callazas y Salado que discurren por la zona del Yucamane solubilizan parte del arsénico, donde se detectaron concentraciones de 640 y 1680 $\mu\text{g/L}$ en el río Callazas y el Yucamane respectivamente (Castro de Esparza 2009). El estimado del número de personas expuestas al consumo de aguas con una concentración de arsénico superior a 50 $\mu\text{g/L}$ se estimó en 250000 (Bundschuh *et al.* 2009). La presencia del arsénico en aguas utilizadas para el cultivo de arroz en Tumbes (Silva 2018) y en el distrito de Mórrope (Machaca *et al.* 2018) demuestran que el problema no se encuentra limitado al sur del país.

En esta tesis se investiga la eficacia de la combinación de Fe (VI)/Fe (III) en mezclas de As (III) y As (V) en agua subterránea sintética de Bangladesh (SBGW), que contiene iones que interfieren en la remoción del arsénico por adsorción o coprecipitación por hierro. La evaluación comprende la generación de ferrato (VI), las pruebas de remoción del arsénico en un equipo de jarras y la aplicación de un sistema de tratamiento continuo basado en los resultados de las dos primeras etapas.

El objetivo de esta tesis fue diseñar y construir un sistema de tratamiento de agua basado en el uso de los iones ferrato (VI) para la remoción continua del arsénico inorgánico en agua. Para lograr dicho objetivo se diseñó y construyó un reactor electroquímico para la producción de ferrato (VI) a través de la oxidación anódica de una placa de hierro; el diseño del reactor y su operación fueron optimizados para lograr producir una concentración elevada de ferrato (VI). Se evaluó la eficacia del tratamiento combinado del ferrato (VI) y Fe (III) en la remoción de As (III), As (V) y mezclas de ambas especies a través de un sistema discontinuo (una prueba de jarras) para determinar la concentración de iones ferrato (VI) y férricos que luego serían evaluados en un sistema continuo. Finalmente, se construyó un sistema continuo de tratamiento en donde se

adicionó el ferrato (VI) para lograr la oxidación del arsenito y luego la adición del Fe (III) para remover el arsénico oxidado. La adición de ambas sustancias se hizo de manera controlada para asegurar la oxidación del arsenito y el ajuste del pH de salida a través de un programa de control que se ejecutó en un controlador lógico programable (PLC).

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. EL ION FERRATO (VI)

El hierro tiene tres estados de oxidación estables: 0, +2 y +3. Bajo condiciones fuertemente oxidantes se presentan estados de oxidación más altos como +4, +5 y +6 y +8. Las especies de hierro en donde se presentan estos estados de oxidación se conocen de manera colectiva como ferratos. La química del ferrato (VI) es una de las áreas con más rápido avance debido a las aplicaciones en el campo de la química ambiental a pesar de haberse reportado por primera vez por Georg Ernst Stahl alrededor de 1715 (Schmidbauer 2018).

Los ferratos son especies no estables que poseen elevada actividad oxidante, aún más elevada que el ozono, en condiciones ácidas (Jiang y Lloyd 2002). Según puede observarse en la Figura 1; el ferrato (VI) posee un total de cuatro especies entre las que se encuentran especies no próticas, monopróticas, dipróticas y tripróticas. La especie no protonada (FeO_4^{2-}) predomina en pH alcalino y la especie monoprótica (HFeO_4^-) en pH ácido (Pepino *et al.* 2017).

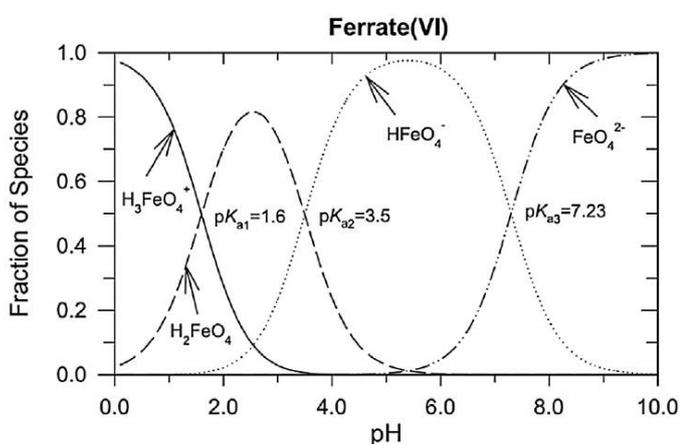


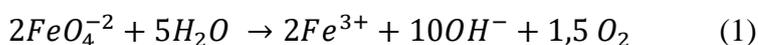
Figura 1: Especiación del ferrato en función del pH.

FUENTE: Pepino *et al.* (2017).

El ion ferrato (VI) o FeO_4^{2-} es relativamente estable y fácil de sintetizar (Tiwari and Lee 2011). En contacto con otras sustancias, el ion ferrato actúa como un agente oxidante muy energético cuyo potencial de óxido-reducción de hasta 2,2 V (Cuadro 1) es superior al del cloro y al del ozono (Jiang 2007, Sharma 2002).

En solución acuosa el ferrato (VI) se descompone hasta Fe (III), lo que lo hace idóneo para el tratamiento de aguas debido a sus propiedades oxidantes que pueden degradar sustancias orgánicas y oxidar sustancias inorgánicas. Esto le confiere la propiedad de actuar como desinfectante al destruir patógenos (Jiang *et al.* 2006, Yang *et al.* 2013, Zhou *et al.* 2014). También se ha reportado la actividad oxidante del ferrato (VI) en ausencia de solventes en la denominada reacción “mecanoquímica” oxidando alcoholes y aldehídos aromáticos así como nanotubos de carbono (Zhao-Yang *et al.* 2018).

La reacción de descomposición del ion ferrato puede ser descrita de manera general (Deng *et al.* 2018) de acuerdo a la reacción (1):



En donde uno de los productos es el catión férrico [Fe (III)] el cual es uno de los coagulantes más exitosos cuyo uso se remonta a principios del siglo XX (Dong *et al.* 2015, Hyde y Langelier 1935, Johnson y Amirtharajah 1983). Es así como el catión Fe (III) formado como uno de los subproductos de la reducción del ferrato actuará removiendo las impurezas presentes a través de un mecanismo de coagulación.

El Fe (III) formado como subproducto de la reducción del ferrato posee una toxicidad relativamente baja para la exposición crónica en organismos acuáticos (Cadmus *et al.* 2018), de acuerdo a esto el tratamiento basado en el uso del ferrato (VI) podría considerarse libre de subproductos tóxicos. Es por esta razón que el tratamiento con ferrato (VI) ha sido denominado un “tratamiento verde” y al ferrato se le ha llamado un “producto químico verde” (Eng *et al.* 2006, Sharma 2002, Tiwari *et al.* 2014, Yang *et al.* 2012).

Cuadro 1: Potencial redox de los diferentes oxidantes utilizados en el tratamiento de agua y de aguas residuales (medio ácido y medio básico)

Oxidante	Reacción	E°, (voltios)
Cloro	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
Hipoclorito	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0,954
Perclorato	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozono	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,076
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Oxígeno disuelto	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Cromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Ferrato (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,70

FUENTE: Tiwari y Lee (2011.)

Otra de las ventajas de la reacción de la oxidación con el ferrato es la ausencia de formación de los subproductos de la desinfección (*Disinfection by-products* o DBP por sus siglas en inglés). Los DBPs son productos que se forman en las reacciones que utilizan los oxidantes comúnmente utilizados tales como el cloro, las cloraminas y el ozono. El uso de cloro fomenta la generación de los DBPs (Serrano *et al.* 2015), que son los productos de la reacción del cloro con la materia orgánica disuelta (*dissolved organic matter*, DOM) que se encuentra presente en todas las aguas. Los DBPs son

sustancias tóxicas que pueden causar genotoxicidad (Liviac *et al.* 2009, Richardson *et al.* 2007).

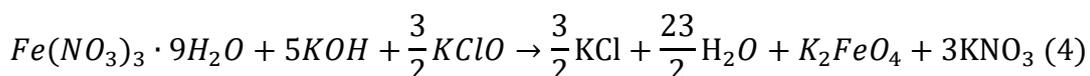
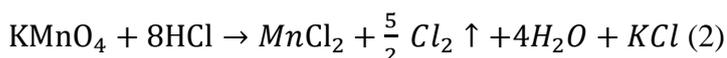
El ferrato no genera la aparición del anión bromato y hasta puede ser utilizado conjuntamente con el ozono por el efecto inhibidor que proporciona el ferrato en la formación del ion bromato (Han *et al.* 2013).

2.1.1. La producción del ion ferrato

En la actualidad han sido descritas tres formas de producir el ferrato (VI): la síntesis química húmeda, la síntesis térmica y la síntesis electroquímica.

a. Síntesis química húmeda

La síntesis química húmeda del ferrato (VI) consiste en la oxidación del nitrato férrico con hipoclorito de sodio en un medio fuertemente alcalino de acuerdo a las reacciones (2), (3) y (4) (Li *et al.* 2005):



El método requiere la generación de gas cloro (reacción 3) que es burbujeadado en una solución concentrada de hidróxido de potasio enfriado a una temperatura inferior a 5 °C (reacción 4), el producto resultante es filtrado para separar el hipoclorito de potasio que permanece en solución. El hipoclorito de potasio en solución alcalina es mezclado con el nitrato férrico a temperaturas inferiores a 5 °C y mezclado lentamente durante una hora (reacción 5). El ferrato de potasio formado se separa por filtración, secado y almacenado en ausencia de humedad para ser utilizado.

Deininger y Dotson 1983 reportan, la producción de ferrato de potasio K_2FeO_4 por la vía de la síntesis química húmeda en una celda dividida en donde una solución de sal férrica separada con una membrana de tipo cloro-álcali se hace reaccionar con hidróxido de

potasio y cloro gaseoso presentes en el otro lado de la membrana. El ferrato producido es separado y purificado para ser utilizado posteriormente. La síntesis húmeda es un proceso que requiere muchas etapas, utiliza insumos cuyo manejo es peligroso y requiere pasos de purificación adicionales tales como separación sólido-líquido y el lavado con solventes orgánicos para recuperar y purificar la sal potásica de ferrato antes de que pueda ser utilizada.

b. Síntesis térmica

La síntesis térmica de las sales de Ferrato (VI) se logra a través de la oxidación seca de las sales de hierro de acuerdo con la siguiente reacción (5):

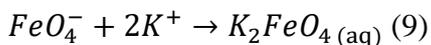
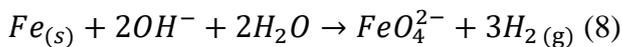
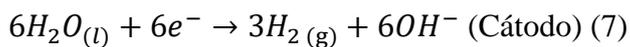
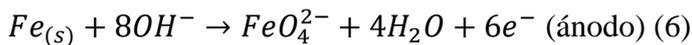


La síntesis térmica es un método antiguo que requiere control cuidadoso de las variables de proceso y peligroso por el riesgo de detonación provocado por las altas temperaturas a las que ocurre la síntesis y la naturaleza oxidante de los reactivos (tales como los peróxidos). La síntesis térmica –de ferratos de potasio o sodio- se basa en la calcinación de una mezcla de óxido férrico y peróxido de potasio a 350-370 °C bajo un flujo continuo de oxígeno libre de dióxido de carbono (Jiang y Lloyd 2002). También se ha preparado sales de ferrato (VI) a partir de residuos de galvanización (Cici y Cuci 1998). Los residuos de galvanización son mezclados con óxido férrico y calentados a 800 °C, enfriados y mezclados con peróxido de sodio y calentados gradualmente por unos minutos más. La mezcla obtenida se encuentra fundida y al ser enfriada resulta en la formación de ferrato de sodio. El ferrato de sodio es mezclado con hidróxido de potasio para producir ferrato de potasio que al ser poco soluble puede ser recuperado por separación sólido-líquido. En síntesis, se tiene un procedimiento que requiere una gran cantidad de energía, múltiples etapas de proceso y presenta el peligro de detonación de la mezcla, por lo que la vía térmica presenta un peligro permanente para el operador y su entorno.

c. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica se basa en la oxidación de un ánodo de hierro en una solución fuertemente alcalina de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. El principio del método se basa en la utilización de una corriente eléctrica para oxidar el hierro elemental (Fe^0) hasta ferrato, $Fe(VI)$.

Las reacciones que describen la síntesis son las reacciones (6), (7), (8) y (9):



Pese a que existen varios mecanismos propuestos para la producción de $Fe(VI)$ se acepta que la formación de ferrato ocurre al menos en tres etapas (Tiwari y Lee 2011):

- La formación de especies intermediarias.
- La formación de ferrato y la pasivación del electrodo.
- La formación de una capa de pasivación que impide la formación posterior del ferrato.

El problema en la producción electroquímica de ferrato se encuentra, fundamentalmente en la pasivación de electrodo. Una vez formada la capa de pasivación no es posible seguir produciendo ferrato o la producción resulta en rendimientos muy bajos como para ser aplicable de manera práctica.

Se han propuesto varias alternativas para solucionar el problema de la pasivación del electrodo en la síntesis electroquímica. Por ejemplo, Minevski *et al.* 2005 reportaron el uso de un reactor coaxial dividido y el uso de una mezcla de hidróxidos de sodio y potasio sin el uso de un separador o una membrana, aunque se menciona la posibilidad de utilizar vidrio sinterizado como separador, en caso de ser necesario. Esto para prevenir la mezcla

del electrolito del ánodo (anolito) y el electrolito del cátodo (catolito). El ferrato de potasio insoluble producido disminuye la chance de pasivación del ánodo de hierro al no depositarse sobre la superficie del ánodo de hierro. Sin embargo, dicho procedimiento presenta la desventaja de requerir la separación del producto por diferentes medios (e.g.: medios magnéticos, separación sólido-líquido) para permitir su utilización posterior.

Monzyk *et al.* proponen el uso de una celda no dividida y la restricción del voltaje aplicado a la celda para controlar la capa de óxidos que se forman en la superficie del ánodo de hierro y evitar la pasivación. El sistema descrito no utiliza una membrana y produce “[...] formación continua de ferrato cristalino que puede ser removido del electrolito por operaciones de separación sólido-líquido, no magnéticas [...]”. Sin embargo, este sistema presenta la desventaja de requerir un control de voltaje variable que complica el funcionamiento, el diseño de la fuente de energía y mecanismo de control del voltaje. Adicionalmente, la producción de ferrato de potasio poco soluble requiere que este deba ser separado y purificado para su utilización posterior.

Los métodos electroquímicos anteriormente mencionados describen el uso de varios tipos de hidróxidos de los metales del grupo I y grupo II (metales alcalinos y metales alcalinotérreos) o la combinación de estos y tienen en común la producción de ferrato (VI) poco soluble en los electrolitos utilizados, lo que lleva a la necesidad de un proceso de recuperación y purificación posteriores para aislar el producto y permitir el uso del mismo.

De los tres métodos reportados para la producción de ferrato (VI), el método electroquímico y la dosificación *in situ* hacen innecesario el almacenaje del ferrato (VI) y previenen su descomposición (Jiang *et al.* 2006, Jiang *et al.* 2009); sin embargo, la aplicación directa del ferrato producido por medios electroquímicos puede aumentar de manera considerable el pH del agua a tratar, esto debido a que es necesaria una concentración elevada de la solución de hidróxido para producir soluciones de ferrato (VI) que tengan una concentración molar elevada (Yang *et al.* 2012). Es por esta razón que se requiere conocer las condiciones a las cuales la relación molar ferrato (VI): NaOH es la máxima mientras que el costo de producción es el menor.

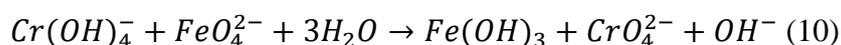
Varios parámetros influyen la producción electroquímica de ferrato (VI): la composición y el tipo de ánodo, la concentración de electrolito, la densidad de corriente y la temperatura. La composición del ánodo determinará la velocidad de disolución de

este, así como de las características de la capa de óxido que se forma sobre la superficie del electrodo y que a la larga, afectará su eficiencia de producción (Nikolić-Bujanović *et al.* 2012). La concentración del electrolito tiene un papel crítico en la estabilidad del ferrato (VI); concentraciones más altas disminuyen e inhiben la reacción redox del ferrato con el agua debido a la baja actividad del agua libre (Ding *et al.* 2012, Licht 1985). La densidad de corriente a utilizar debe considerar que un alto potencial favorece la reacción parásita de evolución de oxígeno que compite con la de producción de ferrato (VI) mientras que, un bajo potencial estimula la formación de intermediarios que limitan el rendimiento de ferrato (VI) (Mácova *et al.* 2009). Finalmente, el incremento de la temperatura retarda la formación de la capa de óxido en la superficie del ánodo mejorando su disolución, lo que incrementa la producción de ferrato (VI), aunque también aumenta su descomposición térmica (De Koninck *et al.* 2003).

2.1.2. Metodologías para la determinación analítica del ferrato (VI)

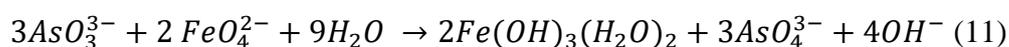
a. Métodos volumétricos

La determinación cuantitativa del ferrato (VI) se puede ejecutar por titulación con cromito de acuerdo con la reacción 10:



El método basado en la oxidación del cromito (Schreyer *et al.* 1950a) se forma Cr (VI) por la oxidación que produce el ferrato. El cromato formado es entonces titulado con una solución standard de iones ferrosos utilizando sulfonato de difenilamina como indicador.

La determinación cuantitativa del ferrato (VI) también puede efectuarse por titulación con arsenito (Schreyer *et al.* 1950b), con la producción de arseniato de acuerdo a la reacción (11):



Ambos métodos pueden ser utilizados para determinar concentraciones de ferrato (VI) que se encuentren entre concentraciones inferiores o superiores a las molares. La gran

desventaja en ambos casos es la generación de residuos que contienen residuos de cromo y arsénico que requerirán disposición final especial.

b. Métodos electroquímicos

b.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica que se ha utilizado para cuantificar el ferrato (VI) (Venkatadri et al. 1971). La Figura 2, muestra curvas representativas para la reducción del K_2FeO_4 disuelto en NaOH 15 mol/L con un electrodo de platino encontró una relación lineal positiva entre la densidad de corriente de pico catódica (J) y la raíz cuadrada de velocidad de barrido (Figura 2 izquierda) lo que sugiere que la reducción del ferrato (VI) está limitada por la difusión. La corriente de pico catódica resulta ser proporcional a la concentración de ferrato (VI), Figura 2 derecha. La técnica puede detectar concentraciones de ferrato (VI) en el orden de milimoles.

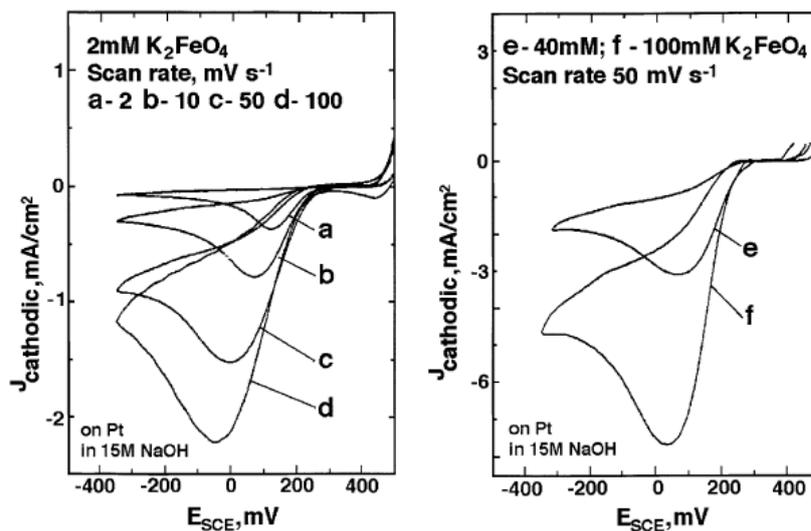


Figura 2: Voltamperometría cíclica de las soluciones de ferrato (VI). Izquierda: variación de la densidad de corriente y la velocidad de barrido. Derecha: Corriente catódica es proporcional a la concentración de ferrato.

FUENTE: Licht *et al.* (2001).

b.2. Titulación potenciométrica

La técnica se basa en el uso de un alambre de platino como electrodo indicador y, fue desarrollado para detectar la concentración de ferrato en el orden de concentraciones en el orden de 10^{-4} molar (Golovko *et al.* 2011). Se utiliza como referencia un electrodo de Ag/AgCl (concentración no mencionada) y la solución tituladora fue hidróxido de cromo (III). El método elimina el error humano asociado con el punto final de la titulación y aumenta la exactitud respecto de la titulación colorimétrica. La Figura 3, muestra las curvas de titulación potenciométrica a diferentes concentraciones de ferrato (VI) utilizando $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]=1,00 \times 10^{-3}$ mol/L; $[\text{NaOH}]=12,5$ mol/L a 20°C y diferentes concentraciones de ferrato para las curvas 1-6 (1: $1,52 \times 10^{-3}$ mol/L; 2: $1,10 \times 10^{-3}$ mol/L; 3: $7,81 \times 10^{-4}$ mol/L; 4: $6,01 \times 10^{-4}$ mol/L; 5: $4,01 \times 10^{-4}$ mol/L; 6: $2,61 \times 10^{-4}$ mol/L).

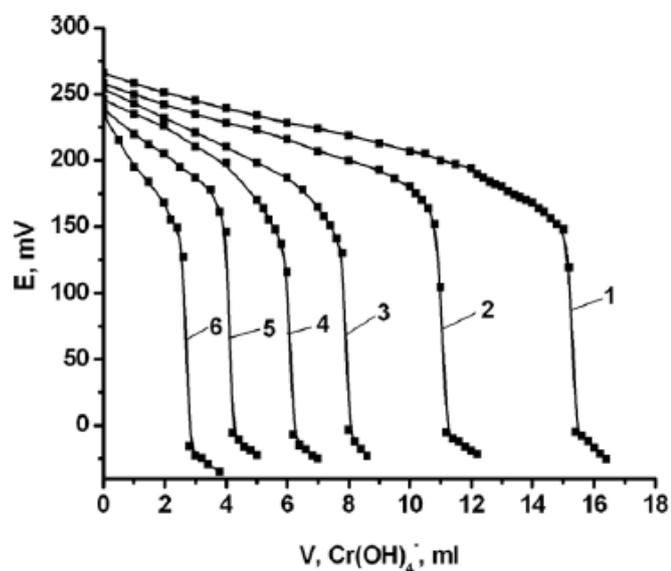


Figura 3: Curvas integrales de titulación potenciométrica con diferentes concentraciones de iones Ferrato (VI).

FUENTE: Golovko *et al.* (2011).

c. Métodos espectrofotométricos

c.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La FTIR se aplica como herramienta cuantitativa para la determinación de las concentraciones de los compuestos del ferrato (VI). De acuerdo a esto es posible aislar las bandas de absorción del ferrato (VI) si se cuenta con el material apropiado como el que se hace cuando se utiliza KBr. El material no debe reaccionar con el ferrato (VI) y debe tener un espectro infrarrojo distintivo que no se solape con las bandas de absorción del ferrato (VI). El material resultó ser el BaSO_4 para analizar el ferrato (VI) como BaFeO_4 (Audette y Quail 1972; Licht *et al.* 2001). La absorbancia de BaFeO_4 a 780cm^{-1} comparada con la absorbancia del BaSO_4 a 1079cm^{-1} aumenta linealmente con la concentración del BaFeO_4 lo que permite su cuantificación (inserto en la Figura 4).

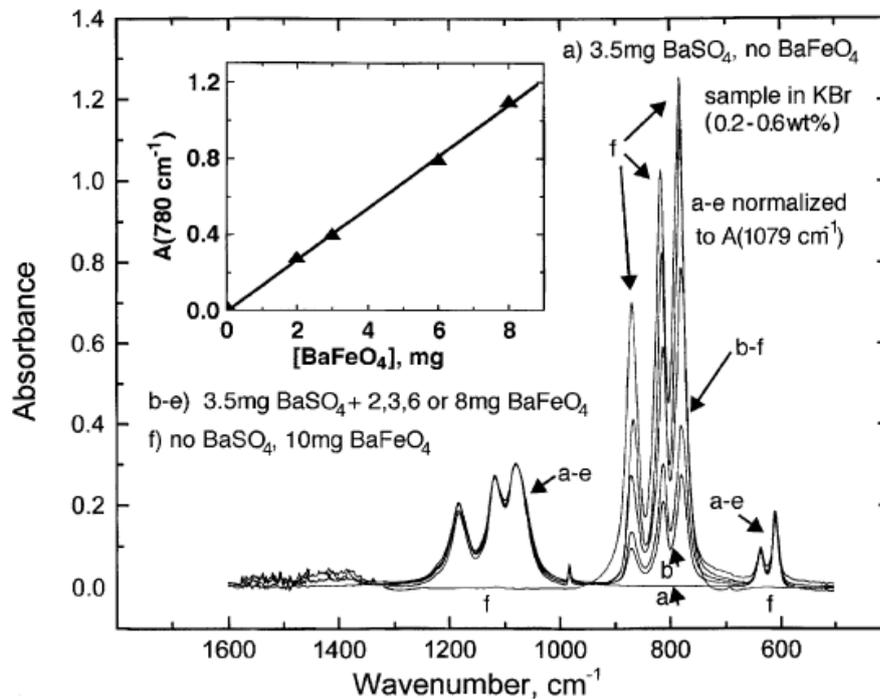


Figura 4: Análisis de la absorbancia por FTIR del BaFeO_4 utilizando como standard BaSO_4 .

FUENTE: Licht *et al.* (2001).

c.2. Espectroscopía Mössbauer

Es un método adecuado para determinar los estados de oxidación del hierro entre +2 hasta +6, cuando está presente en una mezcla de compuestos (Machala *et al.* 2007). El espectro Mössbauer permite determinar varios parámetros incluyendo el corrimiento del isómero (*isomer shift*), que varía con el estado de oxidación del hierro en la muestra (Luo *et al.* 2011). El espectro superior en la Figura 5 es el de una muestra que fue almacenada durante 14 meses en un desecador no muy bien cerrado del aire, este espectro muestra que el ferrato (VI) se ha reducido parcialmente a dobletes de Fe (III) (Nowik *et al.* 2005). El espectro puede ser analizado para determinar el porcentaje de Fe (VI) en la muestra.

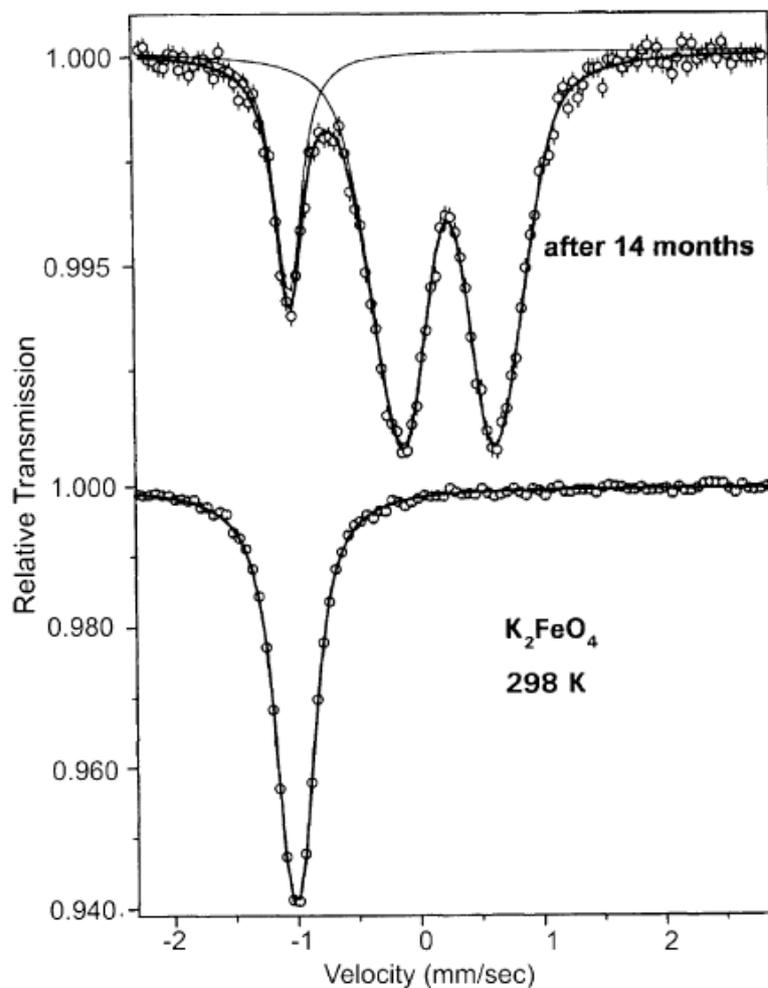


Figura 5: Espectro Mössbauer de una muestra fresca de K_2FeO_4 (inferior) y de la misma muestra después de 14 meses (superior).

FUENTE: Nowik *et al.* (2005).

c.3. Espectroscopía Visible

El Fe (VI) es estable, cuando está disuelto en una solución alcalina (Schreyer y Ockerman 1951). El espectro de absorción visible del Fe (VI) en soluciones fuertemente alcalinas se muestra en el inserto de la figura 6 y muestra un máximo en 505 nm. El coeficiente absortividad molar a 505 nm es $1070 \pm 30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y es constante hasta 200 mM. De igual manera, a una concentración fija de ferrato (VI), la absorbancia fue independiente del catión del hidróxido alcalino y de su concentración (Licht *et al.* 2001). Conociendo la absorbancia a 505 nm es posible medir la concentración molar del ferrato en la solución.

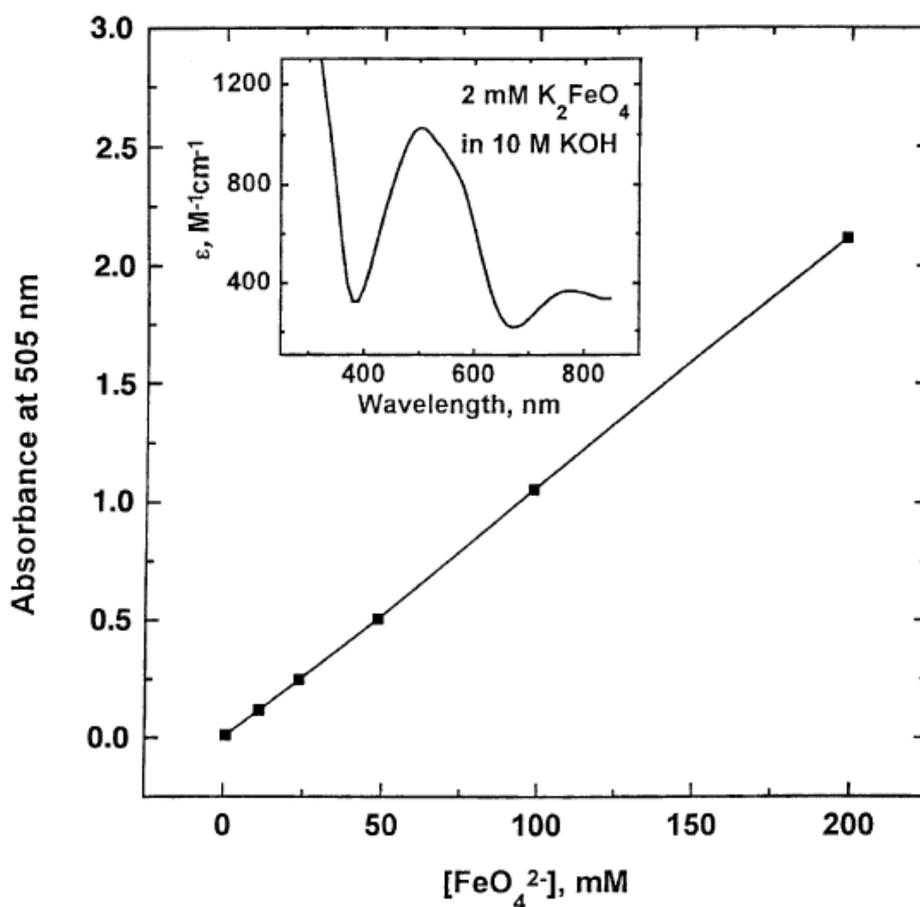


Figura 6: Absorbancia de las soluciones de Fe (VI) a varias concentraciones a 505 nm. Inserto: Espectro visible de absorción del ferrato en soluciones acuosas.

FUENTE: Licht *et al.* (2001).

c.4. Determinación colorimétrica utilizando ABTS

La medición directa de la absorción del Fe (VI) está restringida debido a la absorptividad molar relativamente baja a 505 nm y cambia con el pH (Rush *et al.* 1996). El método que usa 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfonato) (ABTS) fue propuesto para determinar concentraciones bajas de ferrato (VI) (Lee *et al.* 2005). El ABTS incoloro o de color muy pálido reacciona con el Fe (VI) para formar el radical catión $\text{ABTS}\bullet^+$ de color verdoso que exhibe un pico de absorción a 415 nm; la reacción tiene una estequiometría de 1:1 cuando el ABTS se encuentra en exceso. La absorptividad molar del $\text{ABTS}\bullet^+$ es $3.40 \pm 0.05 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 415 nm, que es un orden de magnitud mayor que la absorptividad molar del Fe (VI) a 510 nm. La absorbancia fue lineal con la concentración de Fe (VI) en el rango de $0.03 \text{ }\mu\text{mol/L}$ hasta $35 \text{ }\mu\text{mol/L}$, los ensayos ejecutados con aguas naturales tuvieron las mismas pendientes de curvas de calibración que las pendientes medidas con las soluciones buffer sintéticas.

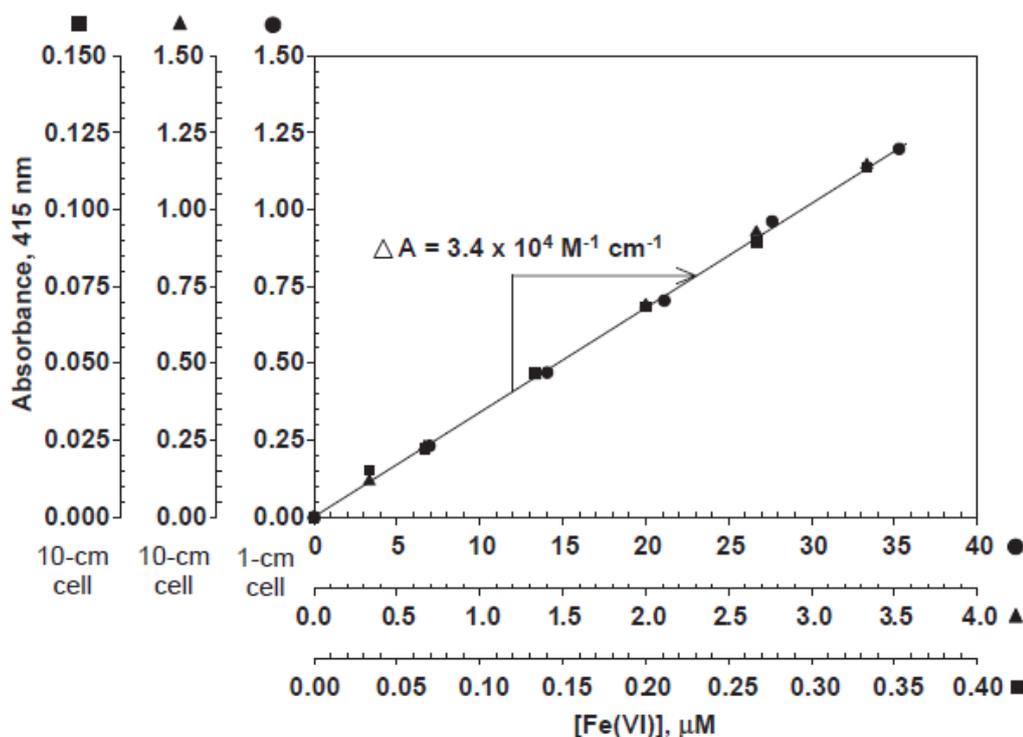


Figura 7: Curvas estándar para el método ABTS. El Fe (VI) fue preparado en una solución buffer a pH 9.1 (5 mM Na_2HPO_4 /1 mM borato): 0-0.35 μM (cuadrados), 0-3.5 μM (triángulos), 0-35 μM (círculos).

FUENTE: Lee *et al.* (2005).

2.1.3. Las aplicaciones ambientales de los iones ferrato

La literatura muestra que los iones Ferrato (VI) han sido utilizados para tratar contaminantes de origen inorgánico, así como orgánico. Se reportó la oxidación del anión cianuro hasta el anión nitrito a pH entre 9 a 12 con una relación estequiométrica de 1:1 (Sharma *et al.* 1998) y de los cianuros débilmente dissociables (Yngard *et al.* 2008). También se reportó la oxidación del sulfuro de hidrógeno, siendo el único producto de reacción el anión tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) (Sharma 2002); asimismo, se ha utilizado el ferrato (VI) para la eliminación del olor producido por los metilmercaptanos presentes en lodos de plantas de tratamiento de agua residual, a través de la oxidación de los compuestos sulfurados (He *et al.* 2009). También se ha utilizado el ferrato (VI) para la oxidación de antibióticos β -lactámicos como la amoxicilina y la ampicilina (Sharma *et al.* 2013) y, se reconoce la capacidad de la oxidación mediada por ferrato (VI) en la eliminación de micro-contaminantes (J.-Q. Jiang 2013; Kubiňáková *et al.* 2018; Lee *et al.* 2009). También se ha probado la efectividad de los iones ferrato (VI) para la remoción del arsénico en el agua (Jain *et al.* 2009, Pucek *et al.* 2013, Sharma 2011). En el terreno práctico se han identificado dos configuraciones para la remediación de aguas utilizando Ferrato (VI): la configuración “*on-line*” y la configuración “*in-line*” (Licht *et al.* 2008a); en la configuración *on-line* el ferrato es sintetizado en otro compartimento y añadido a la corriente de agua a tratar, en la configuración *in line* el agua a tratar es utilizada como electrolito para la síntesis de los iones ferrato (VI) (figura 8).

Al menos un estudio (Jiang *et al.* 2018a) ha sido dirigido a la validación práctica del uso del ferrato (VI) para el tratamiento de agua potable y de agua residual lo que trajo como conclusión que es posible el tratamiento del agua con una reducción importante de los costos de operación.

2.2. EL ARSÉNICO

El arsénico es un metaloide que pertenece al mismo grupo de la tabla periódica que el nitrógeno, el fósforo, el antimonio y el bismuto. Su número atómico es el 33 y su único isótopo estable es el arsénico 75.

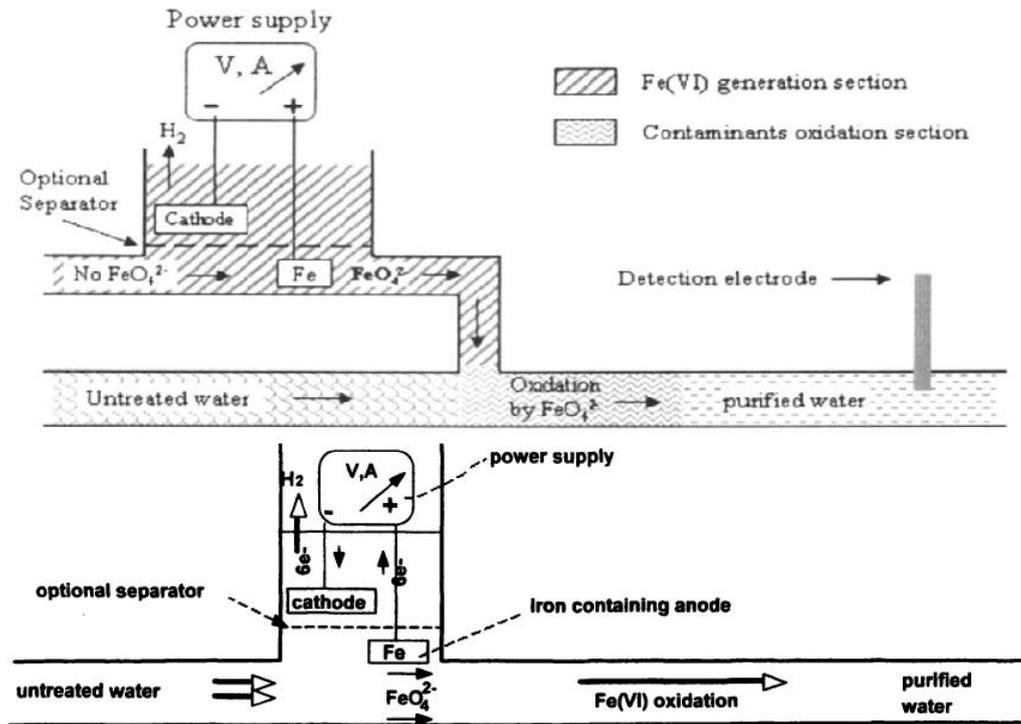


Figura 8: Configuración on-line (parte superior) e in-line (parte inferior) para el tratamiento de agua utilizando iones ferrato (VI).

FUENTE: Licht *et al.* (2008a).

El arsénico forma enlaces de tipo covalente con otros átomos de arsénico, cuando forma enlaces con otros elementos los electrones no se comparten de manera equivalente por lo que en rigor muchos de los enlaces que forma el arsénico con otros elementos tienen carácter iónico (Faure 1998). Los estados de oxidación más comunes del arsénico son -3 (arsina), 0 (arsénico elemental), +3 (arsenito) y +5 (arseniato) (Shih 2005).

Aunque los diferentes estados de oxidación dan como resultado una gama de compuestos (Figura 9), son los estados de oxidación +3 (As (III)) y +5 (As (V)) los correspondientes a compuestos inorgánicos de mayor dominancia en sistemas acuosos naturales mientras

que los compuestos orgánicos del arsénico están ausentes o en concentraciones muy bajas (Mandal y Suzuki 2002). El estado +3 se produce cuando los electrones presentes en el orbital 4p son atraídos a no metales tales como el oxígeno y el azufre; el estado +5 se produce cuando los electrones de los orbitales 4s y 4p se asocian a otros no metales, nuevamente el azufre y el oxígeno (Henke y Hutchinson 2009).

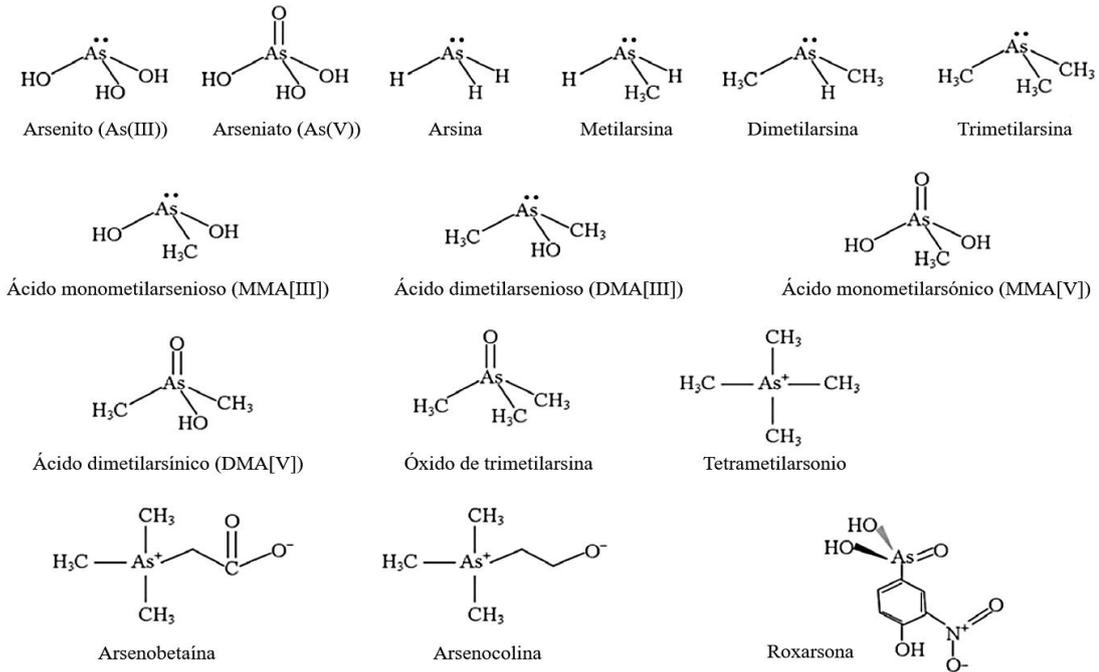


Figura 9: Estructuras de los compuestos más comunes del arsénico.

FUENTE: Henke y Hutchinson (2009).

2.2.1. El arsénico disuelto: especies

El arsénico es un elemento sensible a las condiciones redox, su presencia, distribución y movilidad y especiación depende del pH, las condiciones de óxido-reducción, distribución de otras especies iónicas, la composición química del agua y la actividad microbiana (Shih 2005). La Figura 10 muestra la relación existente entre el pH y el E_h y las especies de arsénico predominantes, bajo condiciones oxidantes el HAsO_4^{2-} es predominante a pH elevado mientras que el H_3AsO_4 predominará en condiciones muy ácidas (Panagiotaras *et al.* 2012). Las especies de arsénico +3 predominarán en condiciones anaeróbicas reductoras tales como de las aguas subterráneas (Shih 2005).

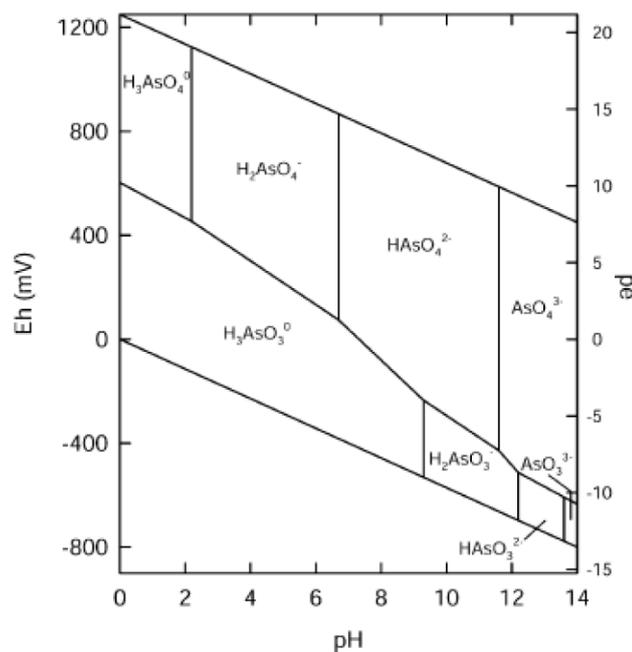


Figura 10: Diagrama Eh-pH para las especies acuosas de arsénico a 25°C y presión total de 1 bar.

FUENTE: Panagiotaras *et al.* (2012).

Los diagramas Eh-pH son utilizados para realizar predicciones o descripciones de las principales especies que se espera existan en soluciones acuosas en equilibrio incluyendo aguas subterráneas, aguas superficiales y soluciones de laboratorio entre otras. Sin embargo, es importante recordar que muchas soluciones acuosas no se encuentran en equilibrio y contienen especies metaestables que no forman parte de la predicción de los diagramas Eh-pH. Una especie metaestable es aquella que no forma parte de la predicción de los diagramas Eh-pH bajo aquellas de las condiciones de equilibrio que indican que la especie es inestable o debiera estar ausente. Especies metaestables tales como el arsénico (III) que no debieran estar presentes en aguas muy oxigenadas son el resultado de la actividad microbiana (Henke y Hutchinson 2009).

En el caso de aguas subterráneas anóxicas, así como otras aguas con naturaleza reductora, el arsenito inorgánico se hidrata hasta ácido arsenioso, que existe fundamentalmente como H_3AsO_3 cuando el pH se encuentra por debajo de 9,2 así como sus oxianiones $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} a condiciones más alcalinas (Figura 11).

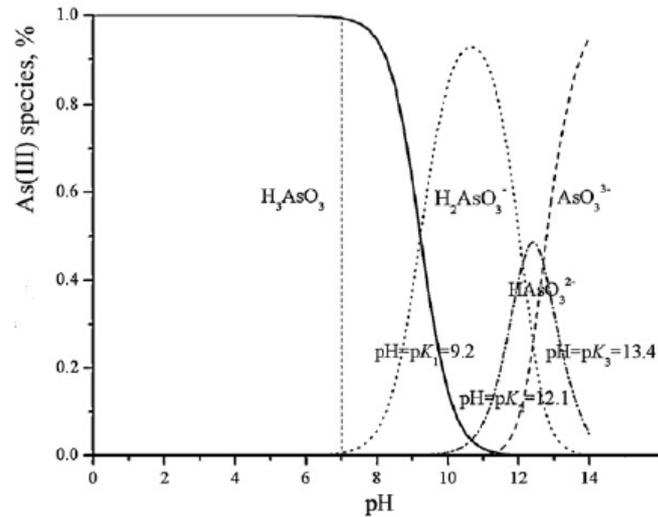


Figura 11: Distribución de las especies de As (III) inorgánico como función de los valores de pH en el agua.

FUENTE: Issa *et al.* (2011).

La especie predominante del arsénico en aguas naturales óxicas es como el ácido arsénico disuelto, lo que incluye al H_3AsO_4 bajo condiciones muy ácidas ($pH < 2$) y sus oxianiones $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} de condiciones neutras hacia más alcalinas (Figura 12).

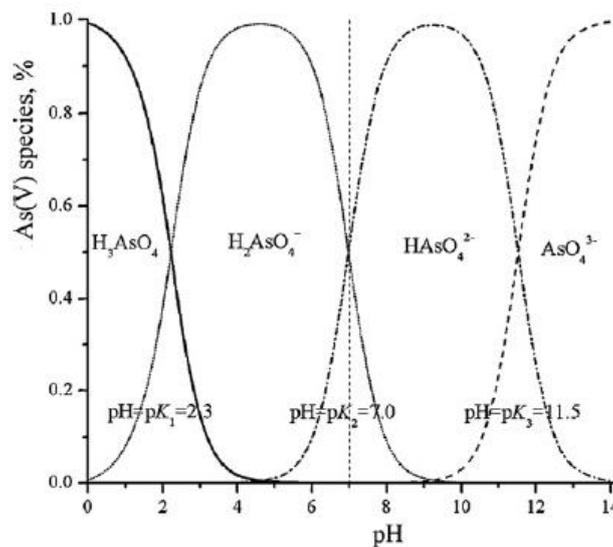


Figura 12: Distribución de las especies de As (V) inorgánico como función de los valores de pH en el agua.

FUENTE: Issa *et al.* (2011).

2.2.2. Transformaciones químicas del arsénico

El arsénico puede experimentar transformaciones producto de la ganancia (reducción) o pérdida (oxidación) de electrones, así como metilación y desmetilación.

El sistema redox As (III)/As (V) puede ser descrito por la reacción (12):



La oxidación del arsénico consiste en el incremento del estado de oxidación hasta +5 a través de reacciones químicas en donde los electrones son cedidos a un agente oxidante. La oxidación del arsénico con oxígeno es muy lenta (Bissen y Frimmel 2003) pero esta puede incrementarse por acción de los microorganismos (Myers *et al.* 1973, Wang *et al.* 2012). La presencia de otras especies inorgánicas tales como Fe (III), NO_3^- , la materia orgánica natural (NOM) el manganeso y la combinación sulfito/Fe (III) pueden oxidar el arsénico aún en ausencia de oxígeno (Driehaus *et al.* 1995, Liu *et al.* 2006, Qin *et al.* 2013, Xu *et al.* 2016).

El arsénico también puede experimentar la adición de grupos metilo ($-\text{CH}_3$) para formar ácido monometilarsónico (MMA) y dimetilarsínico (DMA) entre otros compuestos (Figura 1). La metilación es un proceso completamente biológico y fue descubierto cuando se detectó que los papeles tapices coloreados con verde de Scheele (CuHAsO_3), una práctica común en la Inglaterra del siglo XIX, desprendían trimetilarsina cuando estaban húmedos y cubiertos de moho (Challenger 1945). La metilación es considerada una de las rutas principales de detoxificación del arsénico (Zhai *et al.* 2017) y también representa un problema pues las especies metiladas del arsénico representan una fracción importante del arsénico que se acumula en los granos de arroz (Reid *et al.* 2017).

2.2.3. Mecanismos de remoción del arsénico disuelto en agua

El arsénico disuelto puede participar de una serie de reacciones bióticas o abióticas que lo remueven de la solución acuosa en la que se encuentra. Esta remoción estará condicionada por las variables mencionadas anteriormente tales como el pH, el potencial redox y las características químicas del agua. El arsénico puede ser removido por

mecanismos de sorción, intercambio iónico, precipitación-coprecipitación y transformación biológica (Henke y Hutchinson 2009).

La absorción está referida a la asimilación de una especie química en el interior de una sustancia sólida, la absorción incluye la migración de solutos en los poros presentes en el material (Fetter *et al.* 2018).

La adsorción es un proceso a través del cual una sustancia se acumula en la frontera común de dos fases contiguas. Si una de las fases es un sólido este se denomina adsorbente y la materia que se acumula en su superficie adsorbato (Esposito 2004). La superficie del adsorbente adquiere cargas eléctricas que atraen y adsorben iones de cargas eléctricas opuestas en las soluciones acuosas. Cuando una especie reemplaza a la especie adsorbida el proceso es denominado intercambio iónico. En la reacción (13) (Henke y Hutchinson 2009) una superficie que contiene aluminio, el H_2AsO_4^- contenido en la solución acuosa desplaza una molécula de agua de la superficie.



Las cargas que aparecen en las superficies suelen resultar de sustituciones en la trama de los minerales. En las arcillas en donde aparecen cargas negativas superficiales, la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en un lugar tetrahédrico resultará en un déficit de carga positiva que se reflejará como una carga negativa superficial. Sin embargo, esta carga puede variar en función del pH, afectando la capacidad de adsorber los iones. El punto de carga cero (ZPC, siglas en inglés) se define como el pH al cual la suma de las cargas netas es igual a cero (pH_{ZPC}) y es dependiente de la composición del sólido, de la composición química de los electrolitos presentes en la solución. Valores de pH por debajo del pH_{ZPC} favorecen la adsorción de los aniones; valores de pH por arriba del pH_{ZPC} favorecen la adsorción de cationes (Brigatti y Poppi 2001). De lo anterior se desprende que, la adsorción de arsénico por las superficies estará fuertemente relacionada con el pH de la solución.

La superficie cargada de un sólido trae como consecuencia la formación de complejos de adsorción, que incluyen la capa fija de Stern y la capa difusa de Gouy. Los iones de carga opuesta a la superficie presentes en la solución se acumulan en la superficie creando la capa de Stern; la superficie cargada también atrae a los iones de carga opuesta

en la capa de Gouy sin que estos iones estén en contacto con la superficie cargada, estando separados por la capa de Stern. En la capa de Gouy el desbalance entre aniones y cationes disminuye exponencialmente con la distancia de la superficie cargada eléctricamente. Las dos capas -la de Stern y la de Gouy- forman la doble capa eléctrica (Figura 13).

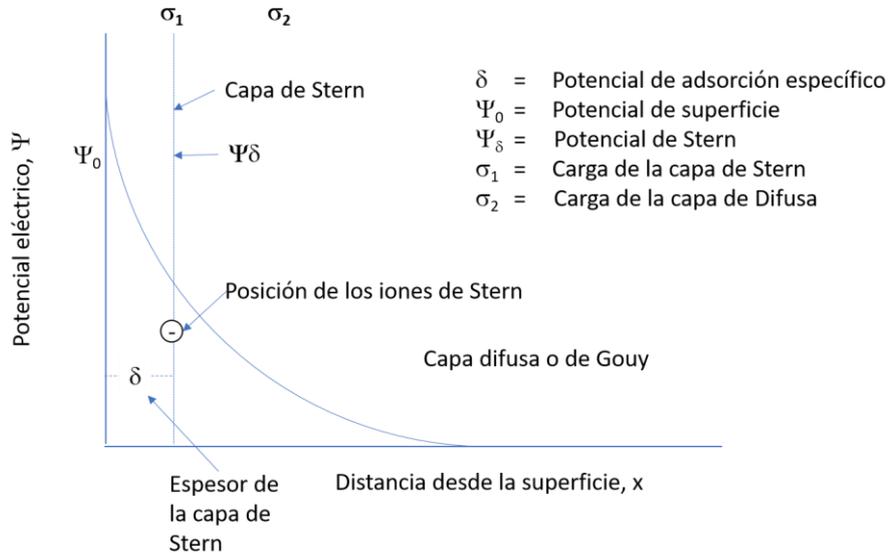


Figura 13: Diagrama del modelo de Stern.

FUENTE: van Olphen (1977)

La capa de Stern consiste en complejos de esfera interna y externa. En los complejos de esfera externa, el adsorbato está unido indirectamente al adsorbente a través de una o más moléculas de agua y se le denomina fisisorción. En los complejos de esfera interna forman enlaces covalentes o enlaces iónicos entre las especies y la superficie y se les denomina quimisorción. El arsénico puede formar ambos tipos de complejos cuando se liga al hierro (Figura 14).

La relación molar entre las especies de arsénico inorgánico presentes en agua también tiene efecto en la adsorción, se ha encontrado que la remoción del arsénico con óxido de manganeso aumenta con la relación molar As (III):As (V); esto debido a que el arsénico (III) es oxidado ocasionando la liberación del catión Mn^{2+} , lo que deja más sitios vacantes en la superficie promoviendo la adsorción (Hou *et al.* 2017).

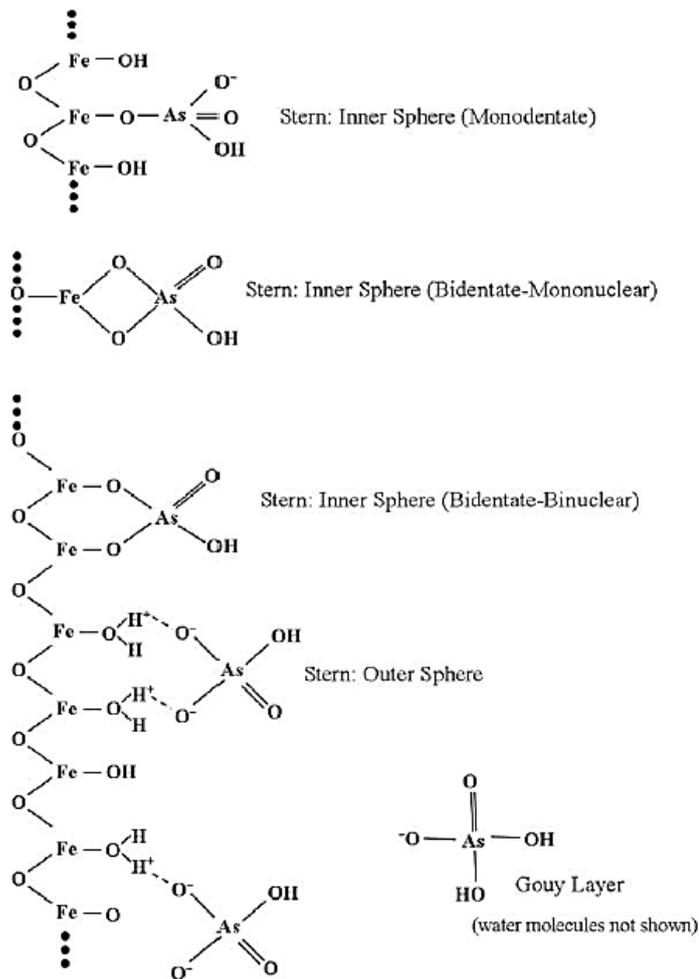


Figura 14: Complejos de adsorción de esfera interna y de esfera externa del arsénico asociados con la superficie de los minerales de óxido de hierro.

FUENTE: Henke y Hutchinson (2009).

La precipitación del arsénico se refiere a la reacción que experimentan las especies disueltas del arsénico con otras especies disueltas para formar productos de reacción muy poco solubles (como en el caso del arseniato de calcio o el arseniato de hierro). En la coprecipitación una cantidad pequeña de un elemento (como el arsénico) se adsorbe o absorbe en el precipitado que forma otra especie química, como cuando el arsénico coprecipita con los oxo (hidróxidos) de hierro (Bhattacharya *et al.* 2016).

2.2.4. La contaminación del agua por el arsénico

El arsénico, un elemento que exhibe una toxicidad elevada en su forma inorgánica, se presenta de manera natural en concentraciones elevadas en muchos países incluyendo el Perú (George *et al.* 2014, Wise *et al.* 2004). En el estudio de George, 96 de las 111 muestras recolectadas (86%) excedieron la concentración guía de 10 µg/L proporcionada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el agua potable. En el año 2000, se estimó que en el Perú, al menos 250000 personas bebían agua con concentraciones de arsénico que exceden los 50 µg/L (Bundschuh *et al.* 2012).

El agua contaminada con arsénico que es utilizada para beber, preparar alimentos e irrigación de cultivos se constituye en un gran problema de salud pública. La exposición crónica al arsénico puede causar cáncer, lesiones de piel y también ha sido asociada a múltiples patologías. La acción más importante a tomar por las comunidades afectadas es la prevención contra la exposición ulterior al arsénico y el proporcionar fuentes de agua seguras (WHO 2012).

En aguas naturales el arsénico se presenta como una o más especies disueltas, cuyas características dependerán de otras especies químicas en solución, el pH, el potencial redox y la presencia de otras sustancias tales como los sulfuros, en resumen: la composición química de dichas aguas (Henke y Hutchinson 2009).

La contaminación del agua con arsénico puede presentarse en aguas subterráneas, aguas superficiales, agua potable, aguas industriales, drenaje ácido de mina y lixiviados de los rellenos sanitarios. Este tipo de contaminación está estrechamente ligada a las características químicas, físicas y mineralógicas de los suelos, sedimentos y rocas en contacto con ellas.

Si se considera que la contaminación con arsénico puede originarse del contacto con materiales geológicos, la remediación de estos materiales será necesaria para evitar la contaminación posterior. Por otro lado, tratándose de aguas subterráneas cuyo acceso es más complejo el tratamiento será más difícil y los costos de tratamiento serán mayores. A pesar que han pasado muchos años desde el reconocimiento del problema del arsénico aún no se cuenta con soluciones tecnológicas para millones de personas que viven en entornos rurales quienes son afectadas en los países en desarrollo (Alaerts y Nadim 2004).

Las características físicas y químicas individuales de cada tipo de agua afectarán la selección de las tecnologías disponibles que puedan ser aplicadas para cada caso. De manera general es más económico y fácil tener unidades centralizadas de tratamiento en un entorno urbano que tratar fuentes de agua individuales en un entorno rural; esto también incluye la facilidad de contar con personal entrenado que mantenga operativos los sistemas de tratamiento. En el caso del entorno rural en donde la fuente de agua es subterránea, es necesario en algunos casos buscar una fuente de agua superficial alternativa (Yokota *et al.* 2001), el problema aquí es que muchas aguas superficiales rurales se encuentran contaminadas con mezclas de otros contaminantes y presencia de microorganismos que dificultan el tratamiento con sistemas económicos (Adeel 2002, Alaerts y Nadim 2004).

2.2.5. La contaminación por arsénico en el Perú

En el Perú, un estudio en el distrito de Mórrope (Lambayeque) reveló contaminación natural por arsénico en aguas subterráneas; de 14 pozos evaluados 10 excedieron el Estándar de Calidad Ambiental (ECA) de aguas para la categoría 1, subcategoría A1 establecido en 10µg/L (Machaca *et al.* 2018). El Perú, siendo un país productor de oro, plata y cobre tiene múltiples yacimientos y, se ha estimado que cerca de 1,6 millones de personas viven a menos de 5 km de operaciones mineras activas o históricas (van Geen *et al.* 2012); esto implica que el agua puede haber sido impactada por las operaciones cercanas, como ha sucedido en la Oroya (Reuer *et al.* 2012). La ciudad de Ilo (Moquegua) recibe el agua del río Ilo para el uso doméstico e industrial, dichas aguas se originan en el lago Aricota, que es alimentado por los ríos Callazas y Salado, que tienen concentraciones de arsénico de 640 y 1680 µg/L respectivamente (Castro de Esparza 2009). Otro estudio (George *et al.* 2014) encontró que 96 de 111 (86%) muestras de agua subterránea excedieron el valor guía de 10 µg/L establecido por la OMS y 62 de las muestras excedieron el umbral de Bangladesh de 50 µg/L; en los distritos de Juliaca y Caracoto (Puno) 27 de 28 muestras (96%) excedieron el valor guía. En el río Tumbes, durante la estación húmeda, todos los puntos de monitoreo excedieron los valores del ECA agua para la categoría 1 A2 (Silva 2018).

2.2.6. La remoción del arsénico del agua

Los métodos para tratar el arsénico presente en el agua pueden dividirse en varias categorías, las que hacen referencia al proceso principal de remoción del arsénico (aunque muchos sistemas incorporan más de un proceso). Entre las categorías se encuentran la sorción, el intercambio iónico, la precipitación/coprecipitación, las tecnologías de separación (filtración convencional con un medio filtrante o a través del uso de membranas), los métodos biológicos y la denominada atenuación natural. No todos los métodos son aplicables a todas las situaciones, pero en todo caso la facilidad con la que se puede remover el arsénico depende de la concentración y especie de arsénico presente, el pH, la presencia de otros iones (como el sulfato o el fosfato, de estructura similar a los aniones del arsénico inorgánico) o la materia orgánica normal (NOM) que pueden actuar como interferencias para el método de remoción seleccionado.

El volumen de agua a tratar y el nivel de remoción requerido –agua potable o agua para descarga- se verán reflejados en los costos de inversión y operación (U.S. Environmental Protection Agency 2000, 2003) adicionalmente, algunas aguas requerirán tratamiento combinado (e.g.: oxidación y coprecipitación).

Entre las tecnologías emergentes para la remoción del arsénico del agua potable en áreas rurales y en áreas urbanas aisladas se cuenta con: sistemas pequeños de oxidación/coagulación/sorción, el uso de materiales geológicos como sorbentes naturales, sorbentes orgánicos, hierro de valencia cero, humedales artificiales, oxidación solar y remoción de arsénico (SORAS), la oxidación fotocatalítica heterogénea con dióxido de titanio y las tecnologías de membrana a pequeña escala (Bundschuh *et al.* 2010).

Las principales especies de arsénico inorgánico en el agua son el arsenito y el arseniato. En el rango de pH de las aguas naturales el arsenito no presenta carga eléctrica (Figura 3), lo que dificulta su remoción por las técnicas antes mencionadas a menos que el pH se incremente de manera tal que ambas especies de arsénico estén cargadas (Wang *et al.* 2014). Otra manera de lograr una remoción efectiva es realizar una pre-oxidación del arsenito, la cual puede ser lograda con ozono, cloro libre, hipoclorito, permanganato, peróxido de hidrógeno, reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) y dióxido de manganeso (Mohanty 2017). La oxidación y posterior coprecipitación del arsenito también puede ser lograda con la adición de Ferrato (VI), el producto de la oxidación del hierro en

condiciones muy alcalinas, en este caso en un solo paso (Lee *et al.* 2003, Mura *et al.* 2017).

Se considera que una tecnología apropiada para la remoción del arsénico en un entorno rural o urbano sin suministro de agua centralizado debería tener las siguientes cuatro características: tecnología apropiada para equipos de pequeña escala; tecnología económica y asequible para la población de bajo ingreso económico; diseño tecnológico simple, de manera tal que la instalación y mantenimiento puedan ser realizados por la población local o por el usuario; tecnología que se apoye en materiales locales y en fuentes de energía renovables tales como viento y luz solar (Bundschuh *et al.* 2010).

2.2.7. Metodologías para la determinación de la concentración total del arsénico

a. Métodos espectrofotométricos

a.1. Método del azul de molibdeno

El método requiere que todo el arsénico esté presente como arseniato, lo que se suele obtener a través de la digestión con ácido nítrico a alta temperatura. El principio de la determinación se basa en la reacción del arseniato con el molibdato de amonio en medio ácido para formar un heteropoliácido que puede ser reducido al azul de molibdeno con cloruro estañoso, hidrazina, ácido ascórbico o ditionito (Goessler y Kuehnelt 2002, Lenoble *et al.* 2003). El máximo de absorción se encuentra entre 840-860 nm. El método tiene como interferencias los fosfatos y los silicatos pero ha logrado ser modificado para hacer análisis de especiación en el campo (Hu *et al.* 2012).

a.2. Método del dietilditiocarbamato de plata

El método del dietilditiocarbamato de plata es uno de los métodos más populares para la determinación del arsénico (Goessler y Kuehnelt 2002). El método se basa en una reacción que produce color con el dietilditiocarbamato de plata, el arsénico reemplaza la plata produciendo un complejo de color rojo intenso que es medido espectrofotométricamente a 560 nm (Ballinger *et al.* 1962).

b. Métodos electroquímicos

La técnica más utilizada es la voltamperometría de redisolución anódica (ASV, anodic stripping voltammetry) es una técnica analítica potente para la detección de elementos traza por su alta sensibilidad y reproducibilidad (Zhang y Pan 2017). La ASV preconcentra el analito mediante su reducción en una película delgada sobre un electrodo de trabajo, posteriormente el analito reducido es oxidado. La corriente medida durante la oxidación es proporcional a la cantidad de analito que fue depositada. La técnica ha sido aplicada para la determinación del arsénico inorgánico total (Song y Swain 2007), arsenito (Dai *et al.* 2004, Xiao *et al.* 2008) y especiación del arsénico (Gibbon-Walsh *et al.* 2010).

b.1. Espectrometría de absorción atómica

Dado que la espectrometría de absorción atómica por llama (Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS o simplemente AAS) experimenta interferencias por el proceso de combustión y posee límites de detección elevados (~ 1 mg As/L), esta técnica nunca ha sido seriamente considerada práctica para la determinación del arsénico en muestras ambientales (Goessler y Kuehnelt 2002). Normalmente los átomos se encuentran en el estado de menor energía, el estado fundamental. La técnica se basa en la absorción de energía por los electrones de valencia de los átomos que se encuentran en el estado fundamental, por lo cual los átomos pasan a un nivel de energía más alto (el estado excitado). Átomos diferentes requieren de diferentes energías para ser excitados y esta energía puede ser suministrada de formas diversas tales como una llama o una corriente eléctrica. En la espectrometría de absorción atómica la radiación utilizada es una radiación proveniente de una fuente de luz que emite radiación en longitudes de onda que el átomo analizado puede absorber. La cantidad total de radiación absorbida depende (entre otros factores) de cuántos átomos están presentes para absorber dicha radiación (Pelly 1994). En el análisis por absorción atómica la solución con el analito es aspirada, convertida en un aerosol y pasada en la llama donde la muestra se disocia en átomos en el estado fundamental. La radiación de la lámpara, a la longitud de onda que puede excitar al átomo, pasa a través de la llama donde es absorbida por los átomos del analito. La radiación es medida antes y después de la absorción y el monto absorbido es proporcional a la concentración del analito.

b.2. Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) implica la utilización de plasma -usualmente de argón- a temperaturas entre 6000 y 8000 K como fuente de excitación. El analito ingresa al plasma en aerosol, las gotitas se secan y pierden el solvente y la matriz se descompone en el plasma. En la región de alta temperatura del plasma se forman varias especies atómicas, moleculares e iónicas en varios estados de energía. Es entonces que las líneas de emisión pueden ser utilizadas para propósitos analíticos, puesto que las intensidades emitidas están relacionadas con la densidad del número de elementos (Broeckaert 1994). La medición de la intensidad de las líneas espectrales permite determinaciones cuantitativas. Límites de detección típicos para el arsénico están en el orden de 30 µg/L (Goessler y Kuehnelt 2002).

b.3. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se encuentra entre los métodos más comunes para la determinación del arsénico debido a sus ventajas en los límites de detección, las capacidades multielemento y su amplio rango dinámico lineal. Esta técnica combina el plasma acoplado inductivamente como fuente de iones con un analizador de masas (Goessler y Kuehnelt 2002), lo que permite diferenciar entre los diferentes isótopos de un elemento (Broeckaert 1994) además de bajar aún más los límites de detección del arsénico a 0,04 ng/mL (Date y Gray 1985).

b.4. Espectrometría de fluorescencia atómica

La espectrometría de fluorescencia atómica (atomic fluorescence spectroscopy, AFS) es una técnica monoelemental. En esta técnica, una muestra en solución es atomizada en una celda con llama o sin llama, los átomos son iluminados con una fuente de radiación y, una fracción de la fluorescencia atómica resultante es medida en un detector (Winefordner y Elser 1971). La fluorescencia de resonancia -la más utilizada en AFS- ocurre cuando los átomos absorben y reemiten radiación de la misma longitud de onda (Cai y Liu 2015). Dado el hecho que la intensidad de la fluorescencia atómica puede ser disminuida por la colisión entre átomos excitados y otras moléculas en las fuentes de

atomización, se requiere la separación efectiva del analito de su matriz. Comparada con la AAS, la AFS es superior en términos de sensibilidad (Smichowski y Gómez 2015). El diseño básico de un instrumento con AFS es similar al AAS excepto que la fuente de radiación y el detector están localizados en ángulo recto.

c. La técnica de generación de hidruros

La generación de hidruros (*hydride generation*, HG) es uno de los métodos utilizados con más frecuencia para la determinación del arsénico en concentraciones traza. Aunque varias reacciones metal-ácido (como Zn-HCl) pueden ser utilizadas, el NaBH₄ es preferido como agente reductor porque la técnica es fácil de automatizar porque sólo se emplean soluciones (Cai and Liu 2015). La ventaja del método es que la generación del hidruro (arsina, AsH₃) puede conectarse fácilmente con varios sistemas de detección, mejorando los límites de detección de casi todos los métodos 100 veces (Goessler y Kuehnelt 2002). La ventaja de la volatilización como hidruro gaseoso estriba claramente en la separación y enriquecimiento del elemento analito y en consecuencia la reducción o completa eliminación de las interferencias; es más, en un sistema bien diseñado es posible lograr 100 % de transferencia del analito al detector (Sánchez-Rodas *et al.* 2010).

d. La especiación con separación cromatográfica

La especiación ha sido definida como la distribución de un elemento entre las especies químicas definidas en un sistema (Templeton *et al.* 2000). Muchos métodos analíticos empleados en la especiación implican la utilización de técnicas híbridas o con “guiones” (*hyphenated techniques*), fundamentalmente la cromatografía (GC y HPLC) con detectores específicos de elementos basados en AAS, ICP-AES o ICP-MS (Cornelis *et al.* 2003; Goessler y Kuehnelt 2002). Para el caso del arsénico, la generación de hidruros es utilizada *on-line* como derivatización post-columna para separar y concentrar los analitos de las matrices, eliminando así las interferencias potenciales que pueden aparecer en ciertos acoples directos (Sánchez-Rodas *et al.* 2010). La Figura 15, muestra el esquema de operación del HPLC-HG-AFS para el análisis de especiación del arsénico.

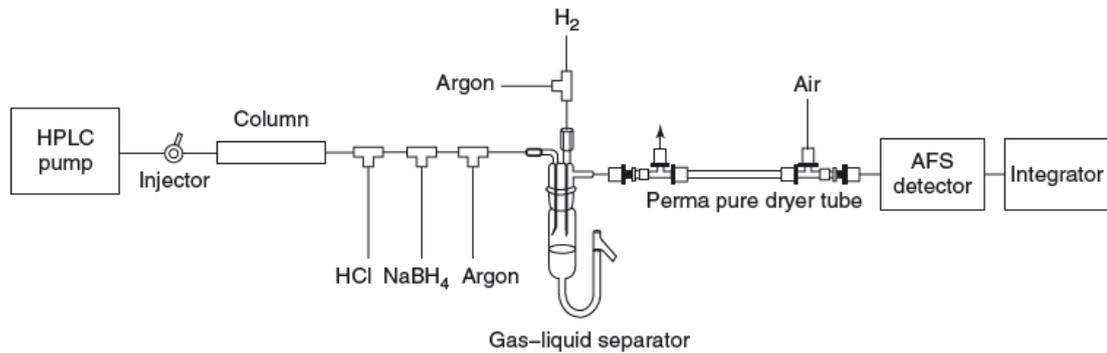


Figura 15: Esquema de operación del HPLC-HG-AFS para el análisis de especiación del arsénico.

FUENTE: Wu *et al.* (2019).

La AFS integrada a la HG en flujo continuo con un atomizador de difusión de llama de hidrógeno y una fuente de radiación de lámpara de cátodo hueco puede detectar arsénico (y otros elementos formadores de hidruros) en concentraciones a un nivel por debajo de $\mu\text{g/L}$ (Tyson 2013).

2.2.8. Los sistemas de tratamiento de agua basados en Fe (VI)

Numerosas aplicaciones acerca del uso del Fe (VI) para tratar los contaminantes convencionales del agua (Cho *et al.* 2006; Jiang *et al.* 2011, Lan *et al.* 2016; Licht *et al.* 2008b, Tiwari y Lee 2011) y los microcontaminantes emergentes (Cromwell *et al.* 2014, Jiang *et al.* 2013, Manoli *et al.* 2019, Yang *et al.* 2012, Yang *et al.* 2019) han sido estudiadas. Sin embargo, y a pesar de resultados alentadores, estos hallazgos no han establecido un camino para la implementación a escala completa el tratamiento de las aguas con Fe (VI) presumiblemente por el costo relativamente elevado del Fe (VI) que el sector del tratamiento de agua no puede asumir, la falta de evidencia de las ventajas significativas del Fe (VI) sobre las tecnologías actuales de tratamiento que solamente pueden ser demostradas mediante la realización de pruebas piloto (Jiang *et al.* 2018a).

2.2.9. Desarrollo de sistemas a escala piloto para el tratamiento del agua

Aunque los ensayos de laboratorio son útiles para la predicción de oportunidades y limitaciones de un sistema de tratamiento a escala completa, las pruebas a escala piloto son necesarias para elucidar de manera completa los riesgos técnicos y las oportunidades de operar un sistema a escala completa (Yates *et al.* 2014a).

Un estudio ejecutado en 1979 (Waite 1979) utilizó una dosificación de ferrato (VI) de 10 mg/L, producido por el método húmedo, para tratar un efluente secundario de agua residual de la planta de tratamiento Northside en Chicago. Utilizando una planta piloto redujo los sólidos suspendidos (85%), ortofosfato (53%), amoníaco (60%), DBO (86%) y 4 reducciones logarítmicas en coliformes totales y coliformes fecales.

Dos estudios (Farooqi y Bari 1988a; Shaukat y Abdul 1986) de tratamientos combinados de Fe (VI) producido por el método húmedo y ozono para el agua obtenida de la planta de lodos activados South Aramco, Dharan mostraron reducción de turbidez, DQO y coliformes por coagulación y floculación por 45 minutos dosificando 15 mg Fe (VI)/L a un flujo continuo de 0,250 litros/min, seguido de sedimentación, filtración y ozonización (ver Figura 16).

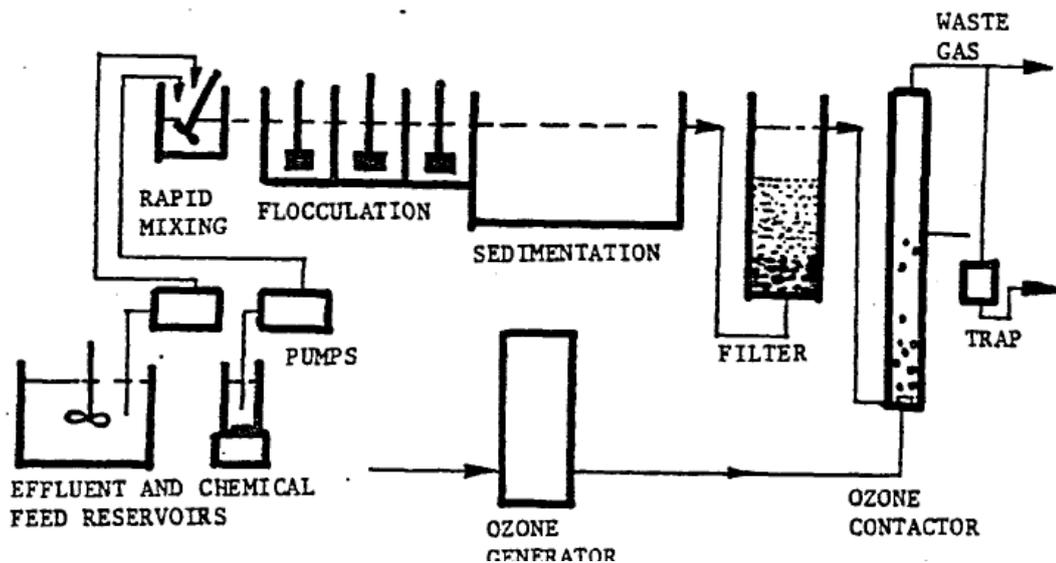


Figura 16: Planta piloto a escala de laboratorio.

FUENTE: Farooqi y Bari (1988b).

Los sólidos totales suspendidos del efluente secundario se redujeron únicamente después de la filtración, la que mejoró significativamente por la preoxidación y coagulación con

ferrato (VI) con reducción de 55% después de la filtración. La turbidez aumentó después de añadir el ferrato por la formación de flocs del hierro reducido; una vez filtrados los flocs la reducción de la turbidez fue de 50%. El tratamiento con ferrato (VI) solo redujo de manera modesta el total de coliformes, pero mejoró el desempeño del ozono.

El tratamiento de agua residual doméstica *in-situ* ha sido estudiada por Jiang et. al. (Jiang et al. 2009). En esta investigación el agua tratada era el influente de la planta de tratamiento de aguas residuales Hailsham North Wastewater Treatment Works of Southern Water Ltd del Reino Unido. El Fe (VI) fue producido en un reactor electroquímico utilizando NaOH como electrolito, el Fe (VI) fue medido con el método espectrofotométrico directo a 505 nm. El tratamiento removió sólidos suspendidos (70%), fosfato (40%), DQO (40%) y la DBO (30%). Los resultados se obtuvieron con una dosificación de 0,03 mg Fe (como ferrato) /L, el tratamiento con ferrato (VI) mostró resultados similares o mejores que la dosificación de sulfato férrico a 37 mg Fe (como férrico) /L. La dosificación de Fe (VI) produjo un aumento esperado del pH desde 8,0 hasta 9,8 debido a que el ferrato se encontraba en una solución de NaOH 16 mol/L por lo que debe realizarse un ajuste posterior.

Un estudio de tratamiento de efluentes de la industria del teñido utilizó K_2FeO_4 junto con polímeros catiónicos y ultrasonido y fue comparado con el tratamiento con lodos activados seguido de ozonización (Ciabatti et al. 2010). La planta piloto tuvo un caudal de 300-500 L/h y constaba de un tanque equalizador de 1,5 m³, un recipiente de acero inoxidable dividido en cuatro secciones para: corrección de pH de ingreso, adición de coagulante y mezcla, ajuste de pH con ácido sulfúrico, mezcla adicional. Adicionalmente contó con un tanque de sedimentación con lamelas de policarbonato y un filtro de arena. Los mejores resultados se obtuvieron con una dosificación de ferrato de 70 mg/L, 1 ml/L de polímero al 5% sin sonicación, se presentó reducción de la turbidez (99%), sólidos totales suspendidos (98,8%), DQO (96%). El uso de ultrasonido comprometió la formación de los flocs que no pudieron sedimentar apropiadamente.

Licht et al. (2001), Licht y Yu (2005) prepararon efluentes para ser tratados en un sistema piloto en flujo continuo. El ferrato fue generado de manera electroquímica operada a una densidad de corriente de 2 mA/cm² y produjo ferrato en concentraciones de 21 a 39 mM en NaOH 1 mol/L. Añadiendo álcali al agua que contiene la sustancia a tratar puede elevarse el pH para que pueda formarse el ferrato. El estudio efectuó ensayos separados

para tratar sulfuro (10 mM) y arsenito (10 mM) añadiendo el ferrato en una configuración *on-line* (Figura 17).

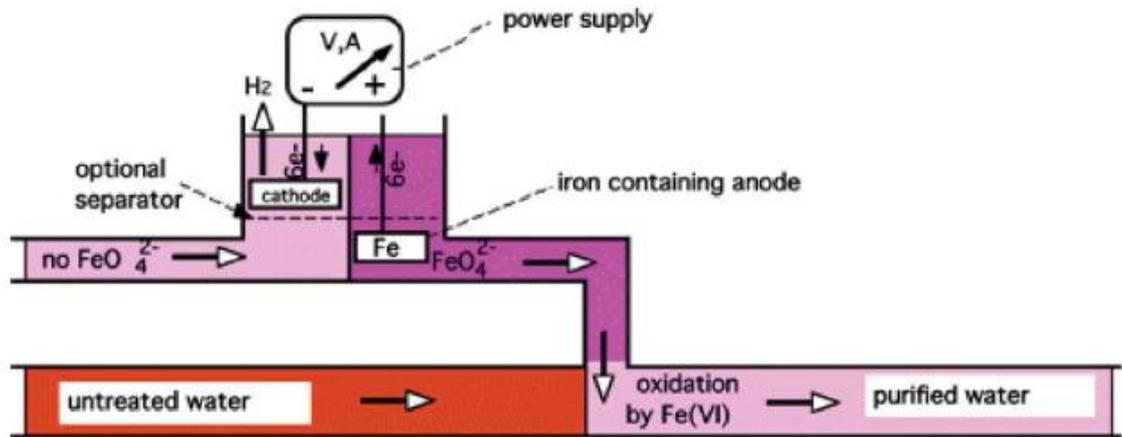


Figura 17: Esquema del sistema de purificación con Fe (VI) on-line.

FUENTE: (Licht y Yu 2005).

En la configuración utilizada en el estudio el caudal del influente y el de la solución de ferrato fue de 1,5 mL/min lo que resultó en dosis de ferrato de 10-20 mmol/L. Durante los ensayos el ferrato fue añadido al influente en una modalidad on-off lograda al encender y apagar la corriente que producía la oxidación del ánodo (Figura 18). De esta manera se logró la conversión completa del arsenito a arseniato, el que podría ser removido con mayor facilidad a través de coprecipitación/filtración o procesos de adsorción o intercambio iónico posteriores al tratamiento.

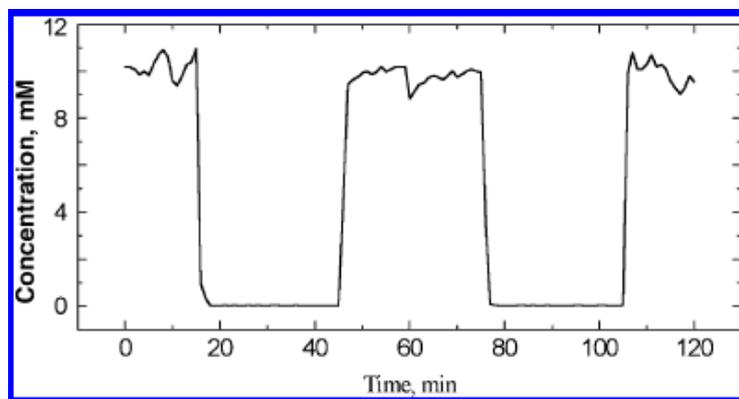


Figura 18: Remediación del arsénico por tratamiento on-line con Fe (VI).

FUENTE: Licht y Yu (2005).

Al ejecutar estudios pilotos sobre la aplicación del ferrato, los investigadores han utilizado el ferrato producido por los tres métodos conocidos (ver sección 2.1.1). Desde el punto de vista operativo la aplicación del ferrato ha demostrado éxito en la remoción de los sólidos suspendidos, DQO, DBO, fosfatos, así como la eliminación de contaminantes como el arsénico y la desinfección bacteriana. Los estudios revisados muestran que las operaciones unitarias utilizadas en el tratamiento convencional del agua (coagulación, floculación, sedimentación, filtración y absorción) pueden ser actualizadas reemplazando los productos químicos tradicionalmente usados por el ferrato (VI) y con un ajuste ligero de las condiciones de operación (Yates *et al.* 2014b).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA LA PRODUCCIÓN DE FERRATO (VI)

3.1.1. Diseño y construcción del reactor electroquímico para la producción de ferrato (VI)

El reactor electroquímico (Figura 19) fue construido con polimetilmetacrilato (PMMA) y consta de dos cámaras separadas por una membrana de intercambio de cationes de 5 cm x 5 cm. El cátodo (5 cm x 5 cm) estuvo hecho de grafito y el ánodo (5 cm x 5 cm) de acero de bajo carbono cuya composición fue determinada por espectrometría de masas utilizando un espectrómetro de arco Spectro 1 Spectrolab M8. La composición elemental se muestra en el Cuadro 2.

El reactor electroquímico (Figura 19) está compuesto por:

- 1: Placa conectora (negativo)
- 2: Cátodo de grafito
- 3: Placas separadoras
- 4: Membrana
- 5: Ánodo de hierro
- 6: Placa conectora (positivo)

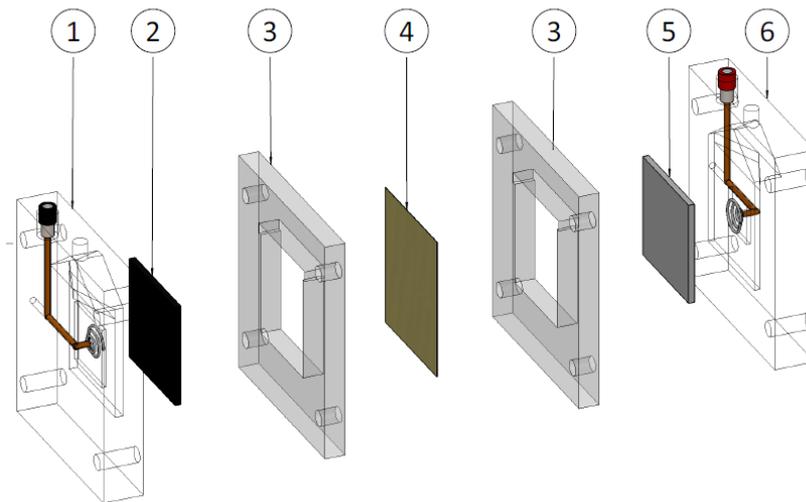


Figura 19: Vista esquemática del reactor electroquímico. El ancho de las placas separadoras se ha exagerado por claridad.

FUENTE: Elaboración propia

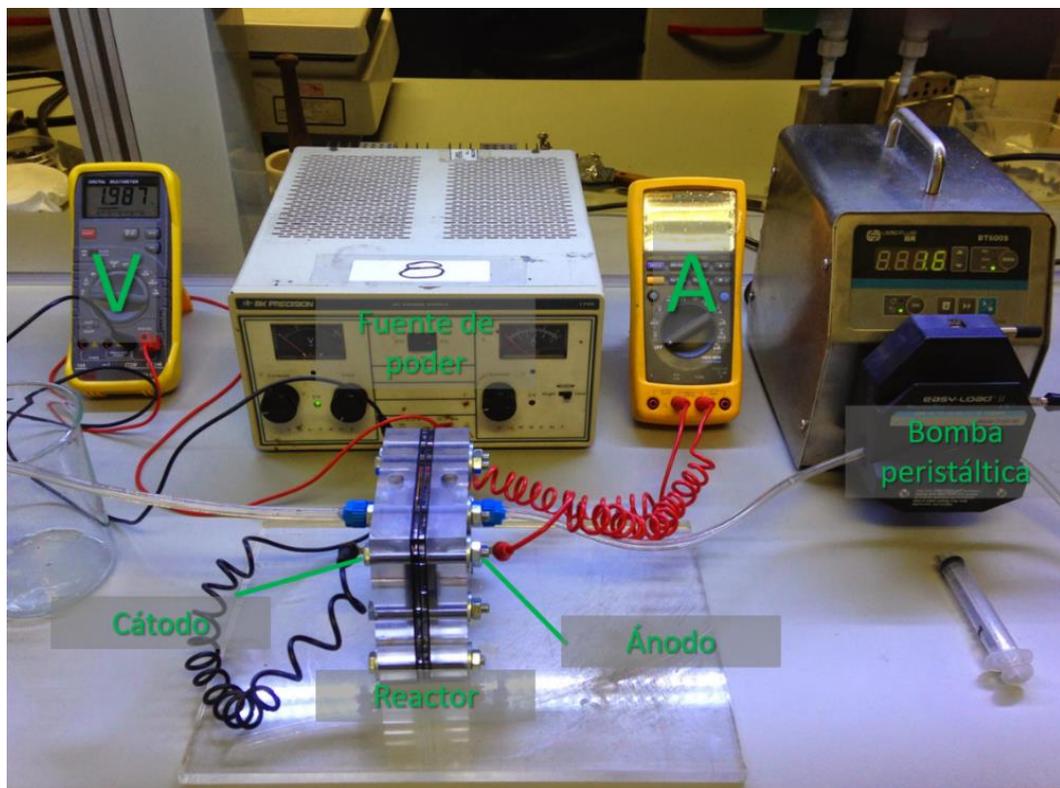


Figura 20: Reactor electroquímico conectado a la fuente de poder; se muestran los multímetros para medición de voltaje y corriente. La bomba peristáltica permite retirar la solución con ferrato (VI) formado en la cámara anódica.

FUENTE: Elaboración propia

Los electrodos fueron posicionados verticalmente y de manera paralela uno respecto del otro. La distancia que separaba cada electrodo y la membrana definieron el volumen de cada cámara; para separaciones de 5, 4 y 3,5 mm, los volúmenes efectivos de cada cámara fueron 15,8 x 12,8 y 11,3 cm³, respectivamente. Así, la separación total entre ambos electrodos varió desde 7 hasta 10 mm. Las distancias de separación pudieron ser variadas utilizando placas separadoras de PMMA de diferentes anchos. El área efectiva del electrodo (S) y el volumen efectivo de la cámara (V) definieron los valores S/V; una separación de 5mm correspondió a un ratio S/V de 1,58 cm⁻¹; una separación de 4 mm correspondió a un ratio S/V de 1,95 cm⁻¹ y, una separación de 3,5 mm correspondió a un ratio S/V de 2,21 cm⁻¹. Las membranas ensayadas fueron CTIEM-1 (Membrana de intercambio catiónico de ácido perfluorosulfónico, Zibo Cantian, China) (2,3 Ω cm⁻², diámetro de poro <100 nm de acuerdo a mediciones con FSEM) y Zirfon Pearl UTP 500 (Agfa, Alemania) caracterizada por su baja resistencia iónica (≤ 0,3 Ω cm², diámetro de poro < 0,15 μm).

Cuadro 2: Composición del ánodo utilizado en el estudio obtenida por espectrometría óptica de emisión (superficie sin ningún tratamiento).

Elemento	wt%	Elemento	wt%	Elemento	wt%	Elemento	wt%
C	0,0470	Mo	< 0,01	Ti	0,0010	O	0,0204
Cr	0,0206	Nb	< 0,01	N	0,0063	S	0,0062
Cu	0,0110	B	< 0,01	P	0,0124	Co	< 0,01
Zr	< 0,01	Mn	0,1283	Al	0,0185	W	< 0,01
Si	0,0545	Ni	0,0127	V	< 0,01	Fe	99,65

FUENTE: Elaboración propia, datos obtenidos gracias a Fundición Central, Lima, Perú.

3.1.2. Producción de ferrato (VI)

Se utilizó una fuente de poder regulada (BK Precision 1740) operada en régimen de corriente constante. Se ensayaron tres corrientes diferentes de 100, 150 y 200 mA, correspondientes a densidades de corriente de 40, 60 y 80 A m⁻². La diferencia de potencial aplicado y los valores de corriente fueron medidos con dos multímetros (Fluke

175) conectados en paralelo y en serie. Ambas cámaras del reactor fueron cargadas con la misma concentración de electrolito (8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 mol/L) para ensayar la producción de ferrato. EL electrodo de hierro fue limpiado antes de cada experimento utilizando papel abrasivo.

Se tomaron muestras de 25 μL del anolito cada hora durante el tiempo total de la electrólisis que duró 5 h. Las muestras fueron diluidas en el mismo electrolito y medidas inmediatamente. El ferrato producido fue medido por espectroscopía visible utilizando un espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer Lambda 40. La concentración de iones ferrato se calculó con la relación:

$$[\text{FeO}_4]^{2-} = \frac{\Delta_{\text{Abs}} V_{\text{final}}}{\varepsilon \ell V_{\text{muestra}}}$$

Donde Δ_{Abs} es la diferencia de absorbancia respecto del blanco, medido a 505 nm, V_{final} es la suma del volumen de la muestra, V_{muestra} , y el volumen de solución añadido para la dilución, ε es el coeficiente de extinción molar reportado del ferrato (VI) a 505 nm ($1050 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y ℓ el ancho de la celda (1 cm).

La eficiencia farádica se calculó como:

$$\text{Eficiencia} = \frac{\text{Ferrato(VI)}_{\text{experimental}}}{\text{Ferrato(VI)}_{\text{teórico}}} \times 100$$

En donde:

$$\text{Ferrato (VI)}_{\text{teórico}} = \frac{Mlt}{zF}$$

Donde M es la masa molar del ferrato (gramos), l es la corriente aplicada (amperios), t es el tiempo en segundos, z es el número de electrones transferidos ($n=6$) y F es la constante de Faraday ($96\,485 \text{ Coulomb mol}^{-1}$).

La temperatura fue monitoreada con una termocupla tipo K y todos los ensayos fueron ejecutados a 25°C . Después del tiempo de electrólisis de 5 h, el incremento de temperatura no excedió de 1°C cuando se trabajó con densidades de corriente de 40 y 60 A m^{-2} y no excedió de 2°C cuando se trabajó a 80 A m^{-2} .

La tasa de producción de ferrato (VI) se obtuvo por ajuste a una regresión lineal simple de la producción de ferrato durante las 5 horas de electrólisis. El coeficiente de determinación (0,898-0,999) sugiere que el ajuste fue apropiado para todas las concentraciones de electrolitos ensayadas, lo que respalda la suposición de una producción constante en el intervalo ensayado. El gasto energético se obtuvo al calcular el área bajo la curva de la potencia (medida en Voltio x Amperios) versus el tiempo de electrólisis. No se reportaron más datos después de las 5 horas porque la concentración de ferrato (VI) varió muy poco.

El costo de la energía (0,0784 US\$ kW⁻¹ h⁻¹) se obtuvo del proveedor de baja tensión de Lima, el precio del NaOH (0,59 US\$ kg⁻¹) y el del acero de bajo carbono (1,10 US\$ kg⁻¹) se obtuvieron de los proveedores locales Quimpac S.S. y Polimetales respectivamente. El consumo del ánodo se calculó utilizando la ley de Faraday considerando una transferencia de 2 electrones, que es el mínimo número de electrones que causa la disolución del ánodo, y la carga anódica total. La carga anódica total fue calculada utilizando la ley de Faraday.

3.1.3. Análisis estadístico

Todos los análisis estadísticos se ejecutaron con el software R. Para evaluar la relación entre la concentración del electrolito y la producción de ferrato (VI) se hizo un ajuste a un polinomio cúbico. Para evaluar los efectos de la concentración de electrolito, distancia de ánodo al cátodo a la membrana, tipo de membrana y densidad de corriente se utilizó un modelo lineal de dos factores y su interacción. En los tres casos, las tablas del análisis de varianza se calcularon para evaluar la significancia de los factores.

3.2. PREPARACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA DE BANGLADESH SINTÉTICA (SBGW)

Todos los ensayos en prueba de jarras o con tratamiento continuo se realizaron con agua subterránea sintética de Bangladesh o SBGW por sus siglas en inglés (British Geographical Survey 2001) a la que se le añadió arsenito, arseniato o ambos. La SBGW fue preparada utilizando agua ultrapura (18 MΩ cm) y soluciones stock de Na₂HPO₄·7H₂O (p.a. Emsure[®] ACS, Merck), Na₂HCO₃ (p.a. Emsure[®] ACS, Merck),

CaSO₄·2H₂O (precipitado Emsure[®], Merck), MgCl₂·6H₂O (p.a. Emsure[®] ACS, Merck), CaCl₂ (p.a. Emsure[®] ACS, Merck) y Na₂SiO₃·5H₂O (>95%, Sigma-Aldrich) y ajustando el pH a 7,0 ± 0,2 con dióxido de carbono según se describió en otro estudio (Amrose *et al.* 2013). La composición del agua utilizada replicó la utilizada por otro estudio (Amrose *et al.* 2013; British Geographical Survey and Department of Public Health and Engineering 2001).

Cuadro 3: Composición del agua sintética de Bangladesh.

	PO ₄ ³⁻	SiO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	Fe
Concentración en mg/L	1,3	19,5	8	61	8	125	138	275	0

FUENTE: Amrose *et al.* (2013)

3.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DEL FERRATO (VI)

La síntesis electroquímica del ferrato se realizó en una celda de polimetilmetaacrilato (PMMA) formada por una cámara anódica y una cámara catódica divididas por una membrana de intercambio catiónico (CTIEM-1 Perfluorosulfonic Acid Cation Exchange Membrane Zibo Cantian, China). El electrolito utilizado en ambas cámaras fue NaOH 20 mol/L. El ferrato (VI) producido fue determinado espectrofotométricamente a 505 nm utilizando un coeficiente de extinción molar de 1150 L mol⁻¹ cm⁻¹ (Gan *et al.* 2015). La solución obtenida tuvo una concentración de 0,28 mol/L.

3.4. ENSAYOS DE TRATAMIENTO EN PRUEBA DE JARRAS

Se utilizó un agitador múltiple con variación continua de velocidad (Platypus Jar Tester, Microfloc Pty) con jarras de sección cuadrada de 1 L. Se hicieron pruebas para remover el arsénico en sus formas As (III), As (V) y una combinación de ambas. El ferrato (VI) fue añadido al comienzo de la prueba seguido de la adición del Fe (III) durante una mezcla rápida a 200 rpm por 60 s (gradiente de velocidad de 726 s⁻¹), terminado el tiempo se continuó con una mezcla lenta a 60 rpm durante 15 min (gradiente de velocidad de 119.9 s⁻¹). Luego de realizar la prueba de jarras el pH final fue de 7,23 ± 0.15; se dejaron

decantar durante 12 h y se tomó una muestra del sobrenadante para determinar la concentración de arsénico total. En el caso de los ensayos de especiación las muestras fueron tomadas inmediatamente después del tratamiento y preservadas con EDTA y ácido acético (Samanta and Clifford 2005) para evitar la oxidación del As (III) antes de ser analizadas.

Para la generación de las superficies de regresión local y el análisis de las interacciones, cada una de las tres concentraciones de arsénico ensayadas (1000 $\mu\text{g/L}$ As (V); 1000 $\mu\text{g/L}$ As (III); 1000 $\mu\text{g/L}$ As (III)/As (V)) fue enfrentada con una concentración de 15, 30, 45 y 60 mg/L de iones Fe (III) procedentes de FeCl_3 y una concentración de iones ferrato (VI) de 0, 0,5, 0,9 y 1,3 mg/L, resultando un total de 16 combinaciones por tratamiento. Posteriormente se evaluó la remoción de mezclas de As (III) y As (V) a una concentración total de 500 y 250 $\mu\text{g/L}$ en proporciones 80:20; 60:40; 40:60 y 20:80 de As (III) y As (V) utilizando la combinación de ferrato (VI) y Fe (III) que logró la mejor remoción de la mezcla de ambas especies en los ensayos de regresión local [1 mg Fe (VI) y 35 mg de Fe (III)].

3.5. ANÁLISIS DE ARSÉNICO TOTAL Y ESPECIACIÓN

El análisis del arsénico total se realizó con un sistema de generación de hidruros acoplado a un espectrómetro de fluorescencia atómica (HG-AFS) PSA Millennium Excalibur (PSA Analytical Ltd, Kent, U.K.). Para la determinación del As (III) y As (V) el sistema HG-AFS fue acoplado a un HPLC (HPLC-HG-AFS). Las curvas de calibración se construyeron utilizando soluciones de concentración 5, 10, 15, 20 y 25 $\mu\text{g/L}$ de arsénico en donde cada punto corresponde a una mezcla de estándares de As (III) y As (V) en proporción 1:1. Como estándar de arseniato se utilizó una solución Merck Certipur trazable a SRM de NIST H_3AsO_4 en HNO_3 0,5 mol/l 1000 mg/l As. El estándar de arsenito de sodio fue preparado disolviendo 989,2 mg de As_2O_3 (base de metal traza 99,995%, Aldrich) con unos cuantos pellets de NaOH en aproximadamente 100 mL de agua ultrapura y neutralizando la solución con HCl y registrando el pH con un electrodo de vidrio (Andreae 1999); se enrasó a un volumen de 1000 mL para obtener una solución 0,010 mol L^{-1} As (III).

El análisis del arsénico total requiere una etapa de pre-reducción para convertir todo el As (V) hasta As (III) (Welz, He, and Sperling 1993), lo que permite la generación de

AsH₃. A una muestra de 25 mL se añadió 12,5 mL de HCl concentrado y 1 mL de solución reductora yoduro de potasio-ácido ascórbico que después de la mezcla se dejó reaccionar por 30 min luego de los cuales se enrasó a 50 mL con agua ultrapura. El equipo toma 2,5 mL de dicha muestra y la analiza empleando el Millennium Excalibur HG-AFS. La solución reductora de KI/ácido ascórbico se preparó disolviendo 25 g de KI y 5 g de ácido ascórbico en 50 mL de agua ultrapura. El blanco/*carrier* se preparó mezclando 250 mL de HCl concentrado y 20 mL de la solución KI/Ácido ascórbico enrasados a 1 L. Para determinar la concentración de As (III) y As (V) 250 µL de cada muestra ingresaron a una columna cromatográfica (Hamilton, PRP-X100 10 µm, 4,1 x 250 mm) a un caudal de 0,7 mL/min y 650 psi. La fase móvil empleada para la separación fue un buffer NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ 20 mM a pH 6,20, desgasificado y filtrado en 0,2 µm (Merck Millipore Durapore membrane filter GVWP04700). Luego de la separación cromatográfica, las especies de arsénico fueron analizadas empleando el Millennium Excalibur HG-AFS.

3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON Fe(VI)

Dos enfoques fueron utilizados para evaluar los efectos del Fe (VI) y el Fe (III) en la remoción del arsénico. Primero, se ajustó a un modelo de regresión polinómica cuadrática con interacción:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_1^2 + \beta_3x_2 + \beta_4x_2^2 + \beta_5x_1 x_2 + e$$

donde y es la concentración final de arsénico, x_1 la concentración de Fe (III), x_2 la concentración de Fe (VI), y e un término de error normalmente distribuido. Con este modelo fue posible evaluar la significancia de los efectos lineales, cuadráticos y de interacción de la concentración de Fe en la remoción del arsénico. Segundo, se ajustó un modelo de regresión local utilizando polinomios cuadráticos en x_1 y x_2 para obtener una representación suave de la relación entre las variables de regresión y la variable respuesta y . En el método de regresión local, el ajuste se realiza localmente. Esto es, para cada punto x del dominio del regresor, el ajuste se realiza utilizando los puntos vecinos a x , ponderados por su distancia de x . Este método permite el ajuste a una superficie de respuesta con más flexibilidad que un modelo paramétrico polinómico

cuadrático o cualquier otra función porque no asume la forma de la función en todo el dominio de las variables de regresión. El modelo de regresión implementado en R es el usado por Cleveland y otros (Cleveland *et al.* 1992). Todo el análisis estadístico se hizo utilizando el software R (Core Team 2019).

3.7. ENSAYOS DE REMOCIÓN CONTINUA DE ARSÉNICO EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO

La planta de tratamiento experimental (ver esquematización Figura 21, y la planta utilizada Figura 22) consta de una bomba centrífuga Cole-Palmer provista de un cabezal micropump serie GJ de acero inoxidable y conexión magnética para impulsar el agua a tratar. El flujo de trabajo de 120 L/h fue ajustado manualmente con el control de la bomba y medido con un rotámetro Blue-White Industries, Ltd. El agua ingresa a una tubería de PVC de 1 pulgada en donde se añade la solución de ferrato (VI) utilizando un bomba dosificadora Lead Fluid BQ50S, inmediatamente después de la adición del ferrato se registra el potencial de óxido-reducción con un electrodo digital Endress+Hauser CPS12D, y la mezcla avanza por una tubería que contiene un mezclador estático de acero inoxidable 316L. Dado que la síntesis de ferrato (VI) se realiza por electrólisis de una solución de NaOH 20 mol/L se produce un aumento del pH que luego es necesario corregir. Para la corrección se utilizó una solución de FeCl₃ al 40% que fue dosificada por otra bomba Lead Fluid BQ50S. El punto de ingreso del FeCl₃ es anterior a un electrodo digital de pH Endress+Hauser Orbisint CPS11D. Entre la entrada a la tubería y la salida al filtro se tiene un recorrido de 238 cm, lo que produce un volumen de 1 206 cm³, que a un caudal de 120 L/h arroja un tiempo de residencia de 36 s, desde la entrada del agua al sistema hasta la entrada al filtro de salida.

Las señales de los electrodos de ORP y de pH son leídas por un transmisor Endress+Hauser Liquiline CM448 que envía las lecturas a un controlador lógico programable (PLC) Siemens que ejecuta el control de las bombas dosificadoras a través de un algoritmo de lógica difusa. El valor de ORP se situó en 800 mV y el de pH en 6,45. Estos valores aseguran que el arsenito se oxide hasta arseniato que reacciona con el hierro y que será removido posteriormente por un filtro de 5 µm.

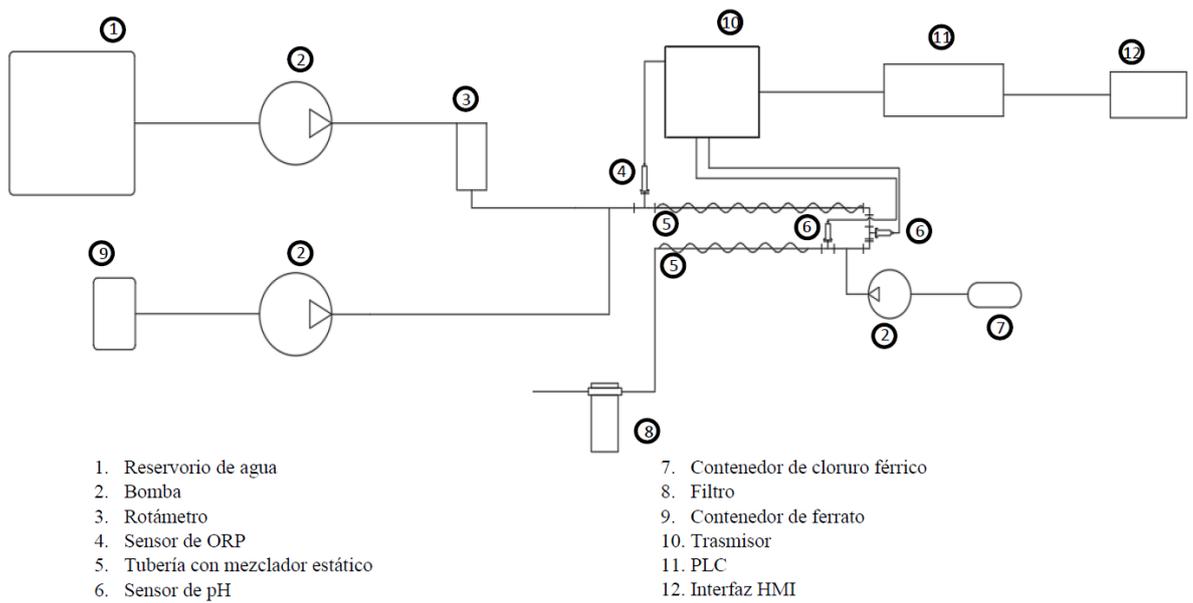


Figura 21: Diagrama de la planta de tratamiento de arsénico basada en el uso de ferrato (VI) y sus componentes.

FUENTE: Elaboración propia

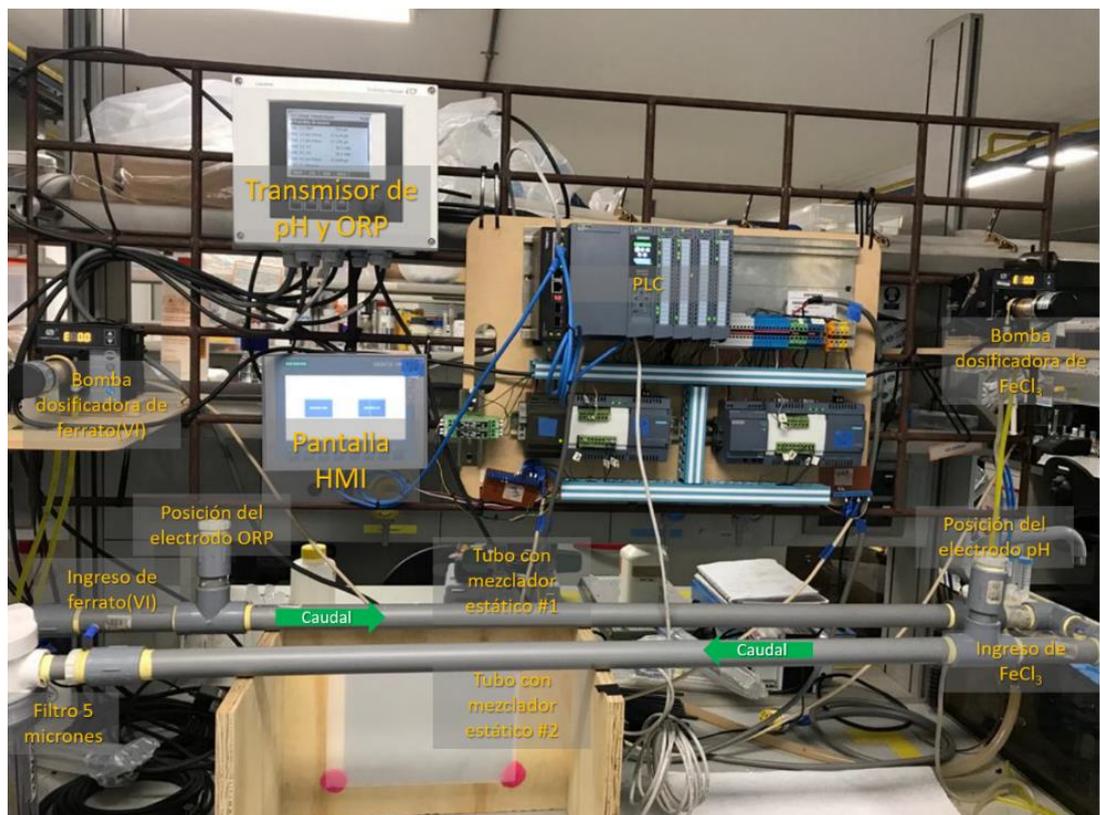


Figura 22: Sistema de tratamiento de arsénico basada en el uso de ferrato (VI) y sus componentes.

FUENTE: Elaboración propia

Los ensayos de tratamiento continuo para la remoción del arsénico en agua sintética de Bangladesh (SBGW) de acuerdo con lo descrito en la Sección 3.2 con la diferencia que la dilución de las soluciones stock de las sales empleadas se hizo con agua desionizada ($< 3 \mu\text{S/cm}$) debido al gran volumen a utilizar. El agua fue enriquecida con arsenito preparado a partir de As_2O_3 y arseniato preparado a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La concentración inicial y residual de las especies del arsénico se determinó por HPLC-HG-AFS (Sección 3.5). Las muestras fueron filtradas con $0,2 \mu\text{m}$ (Merck Millipore Durapore membrane filter GVWP04700) y leídas inmediatamente. Las muestras que no se leyeron inmediatamente fueron preservadas, para ello 50 mL de la muestra fue mezclada con 1,5 mL de ácido acético $8,97 \text{ mol/L}$ y luego se añadió 1,0 mL de EDTA 50 mg/mL (Gallagher *et al.* 2001, 2004). El ferrato (VI) fue preparado de acuerdo con la sección (3.3). El sistema de tratamiento se operó durante 38 minutos a un caudal de 100 L/h .

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS IONES FERRATO EN REACTOR DIVIDIDO

4.1.1. Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la producción de ferrato (VI)

Los experimentos se realizaron con la membrana CTIEM-1, con un ratio del ánodo S/V de $1,58 \text{ cm}^{-1}$ y un ratio S/V del cátodo de $1,95 \text{ cm}^{-1}$. Los resultados muestran que al aumentar la concentración del electrolito aumenta la tasa de producción; la máxima tasa de producción de ferrato (VI) para las tres densidades de corriente se obtuvo con una concentración de hidróxido de sodio de 20 mol/L , similar a lo obtenido en un estudio previo (Barişçi *et al.* 2014). Las curvas de la tasa de producción de ferrato (VI) por hora versus la concentración de electrolito se ajustaron a un modelo polinómico cúbico para cada densidad de corriente (Figura 23) donde los puntos de inflexión están marcados como líneas verticales.

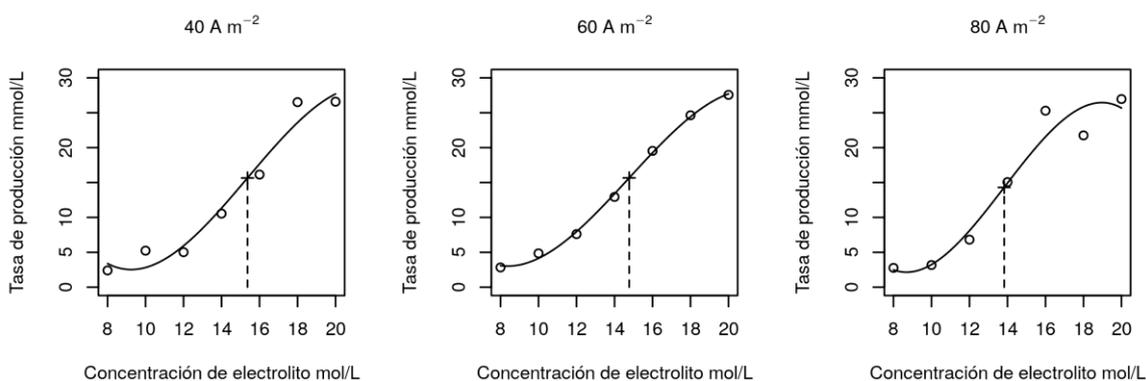


Figura 23: Ajuste a un polinomio cúbico de la tasa de producción de ferrato (VI) versus concentración del electrolito (NaOH). Membrana utilizada: CTIEM-1. Ratios S/V_{ánodo} : $1,58 \text{ cm}^{-1}$. Ratios S/V_{Cátodo} : $1,95 \text{ cm}^{-1}$

Los coeficientes de determinación (0,967; 0,998 y 0,9474 a 40, 60 y 80 A m⁻² respectivamente) indican que el modelo cúbico tiene un buen ajuste. El modelo cúbico permite hallar los puntos de inflexión; en este caso son los puntos en donde los incrementos en la tasa de producción de ferrato (VI) cambian de aumentar a disminuir con cada unidad adicional de electrolito. En este experimento los puntos de inflexión (con una cruz, Figura 23) fueron 15,365; 17,7708 y 13,8249; lo que sugiere que al menos esas deben ser las concentraciones utilizadas. El mismo enfoque fue utilizado para las eficiencias farádicas (Figura 24), en donde todos los puntos de inflexión fueron superiores a 14 mol/L donde los puntos de inflexión están marcados como líneas verticales y cada punto corresponde a la quinta hora de electrólisis.

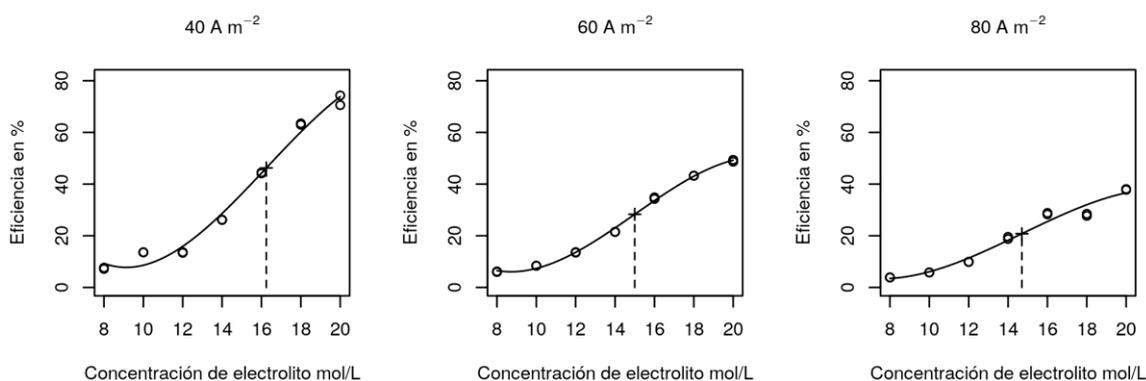


Figura 24: Ajuste a un polinomio cúbico de la eficiencia farádica versus la concentración de electrolito a tres densidades de corriente. Membrana utilizada: CTIEM-1. Ratios S/V_{ánodo} :1,58 cm⁻¹ . Ratios: S/V_{Cátodo} : 1,95 cm⁻¹

De acuerdo con los resultados anteriores, se debe utilizar al menos una concentración de 14 mol/L de NaOH independientemente de la densidad de corriente para cualquier aplicación.

Las diferencias en las tasas de producción de ferrato (VI) al incrementar las densidades de corriente empleadas, son bajas (Figura 23), aunque se esperaba mayores tasas de producción con mayores densidades de corriente. Esto no es el caso porque la eficiencia cae a densidades de corriente más altas (Figura 24). Estos resultados son consistentes con otro estudio previo (W. He *et al.* 2006) y orientaron a usar 40 A m⁻² para el siguiente grupo de experimentos. Sin embargo, el efecto de la densidad de corriente en la producción de ferrato (VI) fue reevaluado cuando las ratios S/V fueron cambiados.

Para cuantificar la magnitud del efecto de cada variable se ejecutó un análisis de varianza. El cuadro 4, muestra los resultados de un modelo lineal con la densidad de corriente y la concentración molar del electrolito como variables explicativas y la producción de ferrato (VI) como variable de respuesta. La suma de cuadrados muestra que toda la variabilidad observada en la quinta hora es explicada por la concentración del electrolito (98 % para la concentración de NaOH, 1,46 % para la interacción y 0,49 % para la densidad de corriente).

Cuadro 4: Análisis de varianza del efecto de la densidad de corriente(j), la concentración del electrolito (NaOH), la interacción entre la concentración del electrolito y densidad de corriente (NaOH:J) en la producción de ferrato (VI).

Factor	DF	SS	MS	F	p
NaOH	6	92434	15406	7197,88	0,0000
j	2	459	230	107,30	0,0000
NaOH*j	12	1381	115	53,79	0,0000
Residuales	21	45	2		

DF: Grados de Libertad; SS: Suma de Cuadrados; MS: Media Cuadrática; F: F Calculado (valor estadístico); p: Valor de Probabilidad.

4.1.2. Efecto del ratio S/V en la concentración de ferrato (VI)

El ratio S/V expresa la relación entre la superficie del electrodo y el volumen del electrolito en la cámara (Alsheyab *et al.* 2010, De Koninck y Bélanger 2003, Sun *et al.* 2016). Dos membranas (CTIEM-1 y Zirfon) se evaluaron a 40 A/m² y 20 mol/L NaOH utilizando ratios S/V de 2,21 cm⁻¹ y 1,58 cm⁻¹, con dos réplicas y un total de 16 experimentos. En cada experimento la concentración molar de ferrato (VI) y la producción total se evaluó cada hora.

El efecto del ratio S/V_{An} fue significativo para ambas membranas (p=0,0151 y p=0,0026), pero no para S/V_{Ca} (p=0,8757 y p=0,5310). La suma de cuadrados (Cuadro

5) muestra que la variabilidad es explicada principalmente por el ratio S/V_{An} (73,6% y 77,6%), luego por la interacción de los ratios S/V_{Ca} y S/V_{An} (8,6% y 14,6%) y, finalmente por el ratio S/V_{Ca} (0,1 y 0,8 %) para ambas membranas.

Cuadro 5: Análisis de varianza del efecto de la relación S/V para el ánodo (S/V_{An}) y cátodo (S/V_{Ca}), la interacción (S/V_{An}: S/V_{Ca}) en la concentración de ferrato (VI) para las membranas CTIEM-1 y Zirfon.

Membrana	Factor	DF	SS	MS	F	p
CTIEM-1	S/V_{An}	1	2163,88	2163,88	16,62	0,0151
	S/V_{Ca}	1	3,62	3,62	0,03	0,8757
	$S/V_{An}:S/V_{Ca}$	1	253,12	253,12	1,94	0,2357
	Residual	4	520,88	130,22		
Zirfon	S/V_{An}	1	1708,90	1708,90	44,48	0,0026
	S/V_{Ca}	1	18,03	18,03	0,47	0,5310
	$S/V_{An}:S/V_{Ca}$	1	321,49	321,49	8,37	0,0444
	Residual	4	153,68	38,42		

DF: Grados de libertad; SS: Suma de cuadrados; MS: Media cuadrática; F: F Valor estadístico; p: Valor de probabilidad.

La figura 25, muestra que las máximas concentraciones de ferrato (VI) se alcanzaron cuando se utilizó un ratio $S/V_{ánodo}$ de $2,21 \text{ cm}^{-1}$, independientemente de la membrana utilizada. Los resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores (Sun *et al.* 2016) que reportaron un ratio S/V óptimo de $1,5\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$ cuando se usó hierro fundido gris. En consecuencia, se sugieren cámaras anódicas más angostas para producir mayores concentraciones de ferrato (VI), porque el ferrato producido se encuentra diluido en un volumen menor del electrolito. Otros estudios también utilizaron cámaras anódicas más delgadas en comparación con las cámaras catódicas (Ding *et al.* 2004, Wang *et al.* 2015).

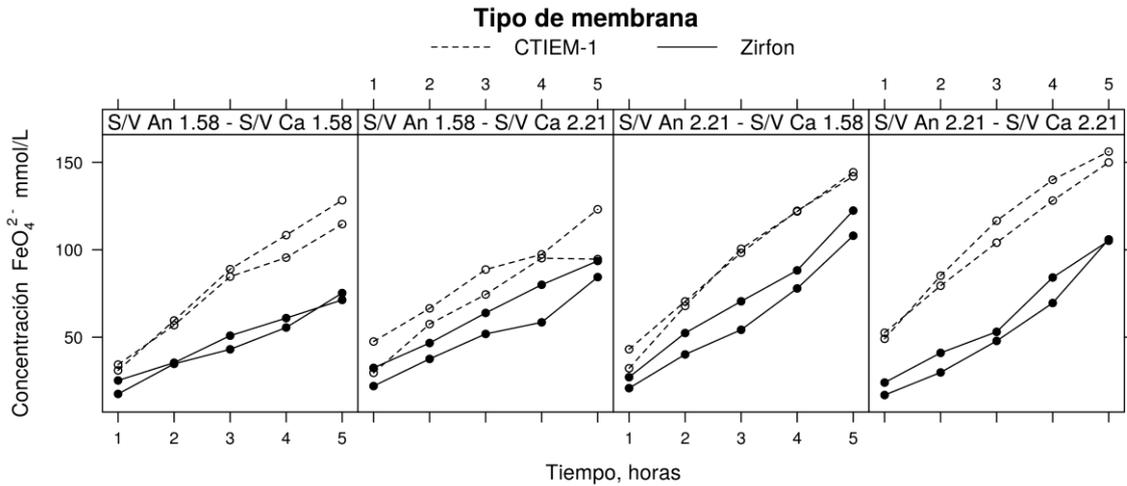


Figura 25: Curvas de la concentración de ferrato (VI) (en mmol/L) durante 5 horas de electrólisis a una densidad de corriente de 40 A/m² con diferentes ratios S/V (cm⁻¹) para el ánodo y el cátodo utilizando los dos tipos de membranas.

Aunque parece lógico reducir aún más la separación entre el ánodo y la membrana, una distancia muy corta comprometería la síntesis de ferrato (VI) porque las burbujas producidas por la evolución del oxígeno podrían adherirse a la superficie del electrodo y reducir la producción de ferrato (VI) al interrumpir el flujo de corriente (Mácova *et al.* 2009). También se aprecia, en la Figura 25, que la membrana CTIEM-1 tiene mejor desempeño en todos los ratios S/V.

4.1.3. Efecto de la densidad de corriente con el mejor ratio S/V_{Ánodo} y la membrana con mejor desempeño

El efecto de variar la densidad de corriente fue ensayado nuevamente para verificar que los resultados obtenidos, donde esta variable no es significativa, permanecen iguales con los ratios S/V mejorados. Se ejecutaron dos corridas por membrana a 40 y 80 A/m², NaOH 20 mol L⁻¹ y un ratio 2,21 para S/V_{Ánodo} y S/V_{Cátodo}.

La Figura 26, muestra los resultados de la concentración de ferrato (VI) con cada membrana a 40 y 80 A/m². Se logró obtener concentraciones de ferrato (VI) de hasta 250 mmol L⁻¹ con el incremento de la densidad de corriente, correspondientes a un ratio FeO₄²⁻:NaOH de 0,0125.

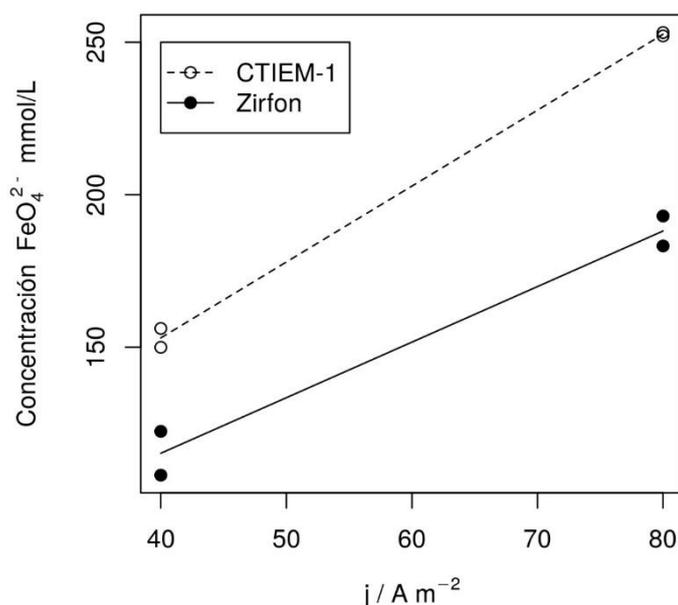


Figura 26: Concentración de ferrato (VI) en mmol/L a la quinta hora de electrólisis con las membranas CTIEM-1 y Zirfon a densidades de corriente de 40 y 80 A/m². Los ratios S/V para el ánodo y el cátodo fueron 2,28 cm⁻¹.

Cuadro 6: Análisis de varianza del efecto del tipo de membrana, densidad de corriente (j) e interacción entre el tipo de membrana y densidad de corriente (Membrana: j).

Factor	DF	SS	MS	F	p
Membrana	1	4272,5	4272,5	110,51	0,0005
J	1	16626,3	16626,3	430,04	0,0000
Membrana*J	1	669,5	669,5	17,32	0,0141
Residuales	4	154,6	38,7		

DF: Grados de libertad; SS: Suma de cuadrados; MS: Media cuadrática; F: F Valor estadístico; p: Valor de probabilidad.

El Cuadro 6, muestra el análisis de varianza indicando diferencias significativas entre el uso de las dos membranas y las dos densidades de corriente.

También existe una interacción significativa entre el uso de la membrana y la densidad de corriente. Esta interacción se puede apreciar en la mayor separación existente entre las membranas CTIEM-1 y Zirfon a 80 A/m².

Dado que los ratios S/V y la concentración molar del electrolito se mantuvieron constantes con cada densidad de corriente probada, el incremento en las diferencias de producción podría deberse a las diferencias del potencial obtenido bajo estas condiciones. Cuando se incrementó la densidad de corriente de 40 a 80 A/m² (Figura 23), el reactor con la membrana CTIEM-1 incrementó su potencial en 1,44 Voltios, mientras que la membrana Zirfon experimentó un ligero incremento de 0,14 Voltios.

Para verificar si el potencial más bajo desplegado con la membrana Zirfon podría explicar su menor desempeño, se utilizó una máscara de nitrilo para reducir el área de la membrana y con ello aumentar la resistencia, lo que traería como consecuencia un aumento en el potencial debido a la disminución del área de intercambio. El cuadro 7, muestra que se produce una mayor concentración de ferrato cuando el potencial se incrementa para la membrana Zirfon debido al uso de un área más pequeña.

Cuadro 7: Concentraciones de ferrato (VI) (mmol/L) a la quinta hora al incrementar el potencial manteniendo la densidad de corriente constante con la membrana Zirfon. Ratio S/V_{ánodo} 2,78 cm⁻¹ y NaOH 20 mol/L.

Membrana	Área (cm ²)	Potencial (Volts)	Densidad de corriente (A/m ²)	Ferrato (VI) mmol/L a la quinta hora*
CTIEM-1	25	4,6	80	287 ± 0,0005
Zirfon	25	2,5		213 ± 0,0030
Zirfon	1,13	3,12		235 ± 0,0099
Zirfon	0,503	3,67		245 ± 0,0044

*Promedio ± desviación estándar

4.2. COSTO DE PRODUCCIÓN

Los costos de producción están definidos como la suma de los costos de todos los insumos requeridos para la producción de ferrato (VI): NaOH, energía eléctrica y hierro disuelto.

4.2.1. Efecto del electrolito y la densidad de corriente en la producción de ferrato (VI)

Como se mostró previamente, la máxima concentración de electrolito (NaOH 20 mol/L) proporcionó el máximo rendimiento y eficiencia en la producción de ferrato (VI). La figura 27, muestra que los costos más bajos se lograron con una concentración de 20 mol/L. Los círculos sólidos de la figura representan el promedio para cada concentración de electrolito con tres densidades de corriente diferentes.

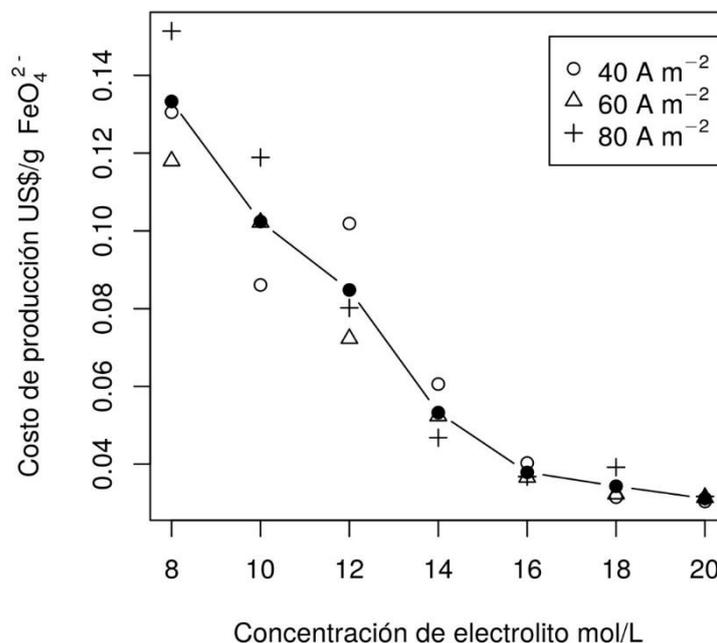


Figura 27: Costo de producción del ferrato (VI) versus la concentración del electrolito -NaOH(aq)- a tres densidades de corriente. La relación $S/V_{\text{Ánodo}}$ fue de $1,95 \text{ cm}^{-1}$ y la $S/V_{\text{Cátodo}}$ fue $1,58 \text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado, el análisis de los costos mostró que el principal componente de los costos de producción de ferrato (VI) fue el electrolito. Cuando se utilizó una concentración de

8 mol/L, el costo representó el 74,24 % del costo de producción promedio para las tres densidades de corriente ensayadas; el costo del hierro disuelto representó el 15,55 % y el consumo de energía el 3,48 %. Cuando la concentración de electrolito fue incrementada, el porcentaje de los costos tuvo que aumentar. A una concentración de 20 mol/ L los costos fueron distribuidos de la siguiente manera: 86,66 % para el costo del electrolito, 9,99 % para el costo del hierro disuelto y 3,34 % para los costos de energía.

Dado que el objetivo es obtener el menor costo de producción y el electrolito es el elemento más costoso, se sugiere optimizar los parámetros de producción involucrados en la producción de ferrato maximizando la relación entre las concentraciones molares de ferrato (VI) y la del electrolito: $[\text{FeO}_4^{2-}]:[\text{NaOH}]$. Maximizando el ratio $[\text{FeO}_4^{2-}]:[\text{NaOH}]$ resultará indirectamente en el menor costo de producción, también eliminará la necesidad de que otros investigadores ejecuten un análisis de costos. Adicionalmente, la relación $[\text{FeO}_4^{2-}]:[\text{NaOH}]$ optimizada minimiza la cantidad de electrolito por unidad de ferrato utilizada en el tratamiento del agua, lo que es esencial para evitar cambios no deseados en el pH del agua tratada con ferrato (VI).

4.2.2. Efecto de la relación S/V en los costos de producción

El costo de producción más bajo se logró en los ensayos que utilizaron un S/V ánodo de $2,21 \text{ cm}^{-1}$ con los dos tipos de membrana ensayada (Figura 28). Esto ocurre porque la masa de ferrato es producida en un menor volumen de electrolito cuando el ratio $S/V_{\text{Ánodo}}$ es mayor. Se obtuvo menor costo de producción utilizando la membrana CTIEM-1 que la membrana Zirfon en todos los ensayos.

4.2.3. Efecto de la densidad de corriente en el costo de producción con los mejores ratios S/V

El incremento de la densidad de corriente produjo un aumento en la producción de ferrato (VI) utilizando ratios $S/V_{\text{Ánodo}}$ y $S/V_{\text{Cátodo}}$ de $2,21 \text{ cm}^{-1}$; esto también redujo el costo de producción (Cuadro 8).

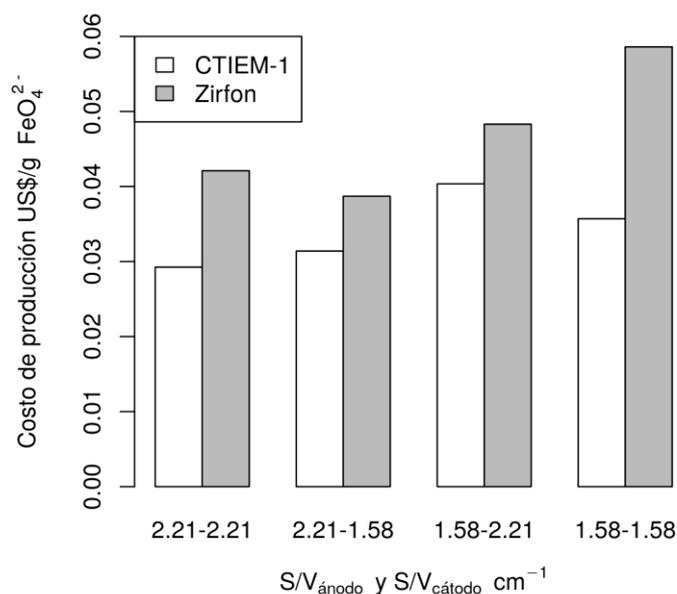


Figura 28: Costo de producción del ferrato (VI) en el sistema ensayado.

Cuadro 8: Costo de producción y eficiencias para la combinación de tipo de membrana y densidad de corriente (j) en A/m². Ratio S/V_{Ánodo} y S/V_{Cátodo} fijos a 2,21 cm⁻¹.

Membrana	j	US\$ g ⁻¹ FeO ₄ ²⁻	Eficiencia %
CTIEM-1	40	0,02927 ± 0,00078	55,62 ± 1,59
CTIEM-1	80	0,02014 ± 0,00029	45,90 ± 0,14
Zirfon	80	0,02628 ± 0,00096	34,18 ± 1,26

El costo más bajo se obtuvo con 80 A/m² utilizando la membrana CTIEM-1. Es importante hacer notar que la eficiencia farádica bajo estas condiciones fue baja (45,9 %) cuando se compara con las otras eficiencias alcanzadas en este mismo estudio. El costo más bajo se debe a que el gasto energético tiene poco impacto en el costo de producción; el hecho de que el costo de producción más bajo no esté asociado con la más alta eficiencia farádica es un resultado importante que muestra que la búsqueda de

parámetros óptimos en este proceso no debe basarse exclusivamente en la eficiencia farádica.

4.3. EFECTOS DE LA ADICIÓN DE IONES FERRATO (VI) EN LA REMOCIÓN DEL ARSÉNICO.

4.3.1. Efecto de los iones ferrato (VI) combinados con iones Fe (III) en la remoción del Arsénico (III)

El cuadro 9, muestra efectos significativos para todos los términos en el modelo de regresión polinómico cuadrático empleado (sección 3.6). Dado que los signos de los coeficientes para los términos lineales son negativos, esto implica que el incremento en las concentraciones de Fe (III) y Fe (VI) producen mayor remoción del As (III). Esto también puede apreciarse en la figura 29, en donde los valores más bajos de concentración de As (III) se encuentran claramente en la esquina superior derecha. El efecto de la interacción, con un valor positivo para el coeficiente sugiere un efecto de competencia, esto es, conforme la dosis de ferrato (VI) se incrementa, el efecto marginal del Fe (III) disminuye. Esto se encuentra en buen acuerdo con otras investigaciones que muestran que podría utilizarse exclusivamente ferrato para lograr la oxidación y coprecipitación del As (III) de manera simultánea (Lan *et al.* 2016, Xie y Cheng 2019).

Cuadro 9: Coeficientes de la prueba t para el modelo cuadrático. Concentración inicial de As (III) 1 mg/L.

Factor	Coeficiente estimado	Error estándar	Valor de t	Valor de p
Fe (III)	-0,017683	0,002826	-6,258	0,0001
Fe (VI)	-0,684623	0,068568	-9,985	0,0000
Fe (III) ²	0,000114	0,000036	3,161	0,0101
Fe (VI) ²	0,120680	0,042542	2,837	0,0176
Fe (III):Fe (VI)	0,006892	0,001003	6,870	0,0000

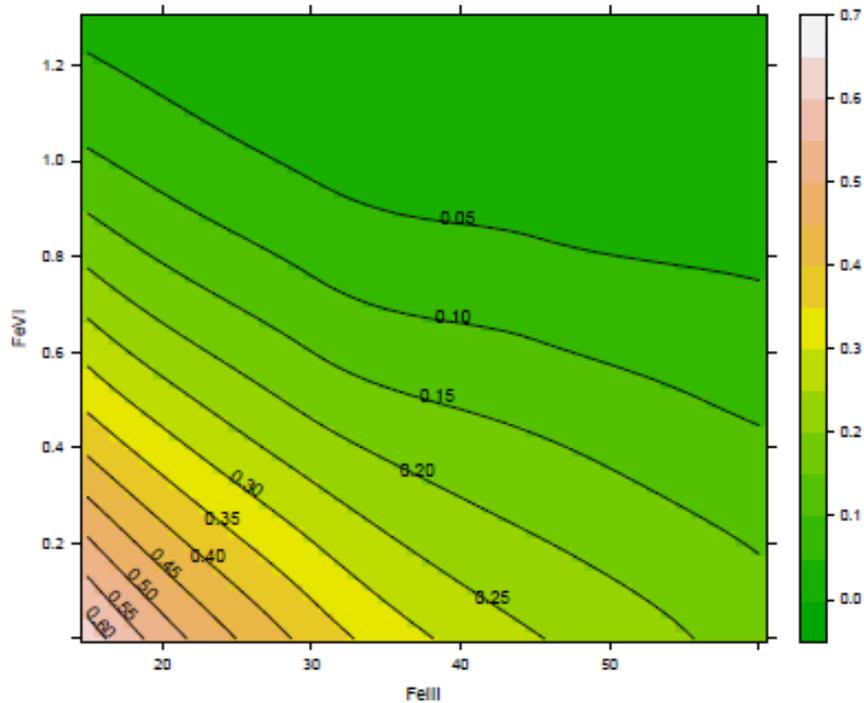


Figura 29: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico. Concentración inicial de As (III) 1 mg/L.

4.3.2. Efecto de los iones ferrato (VI) combinados con iones Fe (III) en la remoción del Arsénico (V)

El cuadro 10, muestra efectos significativos únicamente para los coeficientes lineal y cuadrático de Fe (III). El coeficiente lineal es negativo, lo que implica que la concentración de As (V) disminuye cuando la concentración de Fe (III) aumenta. Los coeficientes del Fe (VI) no son significativos, lo que es consistente con el hecho que el As (V) ya se encuentra oxidado y la función oxidante del Fe (VI) no es necesaria o que la contribución del hierro por el Fe (VI) es pequeña en comparación con el Fe (III) añadido como para observarse un efecto claro en la remoción del arsénico; por ejemplo, a una concentración de Fe (VI) de 1,3 mg/L y de Fe (III) 15 mg/L la concentración de arsénico residual es 0,045 mg/L y cuando se utilizó 50 mg/L de Fe (III) la concentración residual fue 0,005. En la figura 30 es claro que las isolíneas son casi paralelas en la orientación vertical en el intervalo de 0-30 mg/L de Fe (III).

Cuadro 10: Coeficientes de la prueba t para el modelo cuadrático. Concentración inicial de As (V) 1 mg/L.

Factor	Coefficiente estimado	Error estándar	Valor de t	Valor de p
Fe (III)	-0,002775	0,000441	-6,288	0,0001
Fe (VI)	0,011415	0,010710	1,066	0,3116
Fe (III) ²	0,000030	0,000006	5,359	0,0003
Fe (VI) ²	0,003330	0,006645	0,501	0,6272
Fe (III):Fe (VI)	-0,000320	0,000157	-2,042	0,0685

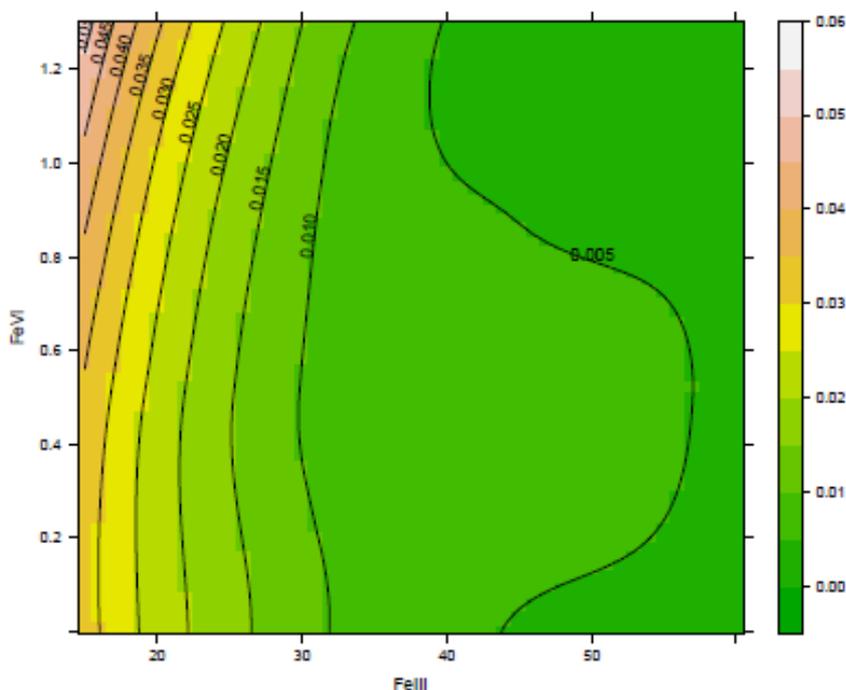


Figura 30: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico. Concentración inicial de As (V) 1 mg/L.

4.3.3. Efecto de los iones ferrato (VI) combinados con iones Fe (III) en la remoción en la mezcla de As (III) y As (V)

Durante la remoción de As (III) en mezcla con As (V), tanto el Fe (III) como el Fe (VI) tienen efectos lineales significativos, pero únicamente el Fe (VI) tiene un efecto cuadrático significativo (Cuadro 11). La figura 31 sugiere un efecto de remoción de la

mezcla de especies de arsénico más pronunciado debido al Fe (VI) que al Fe (III); por ejemplo, la remoción de ambas especies de arsénico con una dosificación de Fe (VI) de 1,2 mg/L y 15 mg/L de Fe (III) es comparable con la obtenida con 0,5 mg de Fe (VI) y 45 mg de Fe (III). Resultados de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (*X-ray photoelectron spectrometry, XPS*) indican que la reducción del Fe (VI) produce como resultado partículas que incluyen el Fe₂O₃, que no se detecta en las partículas resultantes del Fe (III) (Goodwill *et al.* 2015). En agua, la reducción del Fe (VI) produce nanopartículas con un núcleo de γ -Fe₂O₃ y una cubierta de γ -FeOOH, en donde una porción significativa del arsénico está incrustada en la estructura cristalina del γ -Fe₂O₃ lo que potencialmente disminuirá la lixiviación del arsénico de vuelta al ambiente (Prucek *et al.* 2013); las nanopartículas formadas por la reducción del Fe (VI) tienen un área superficial externa mucho más grande que las partículas correspondiente de Fe (III) debido a su menor tamaño, lo conduce una mayor capacidad de adsorción y una remoción mejorada de adsorbatos como el arsénico (Goodwill *et al.* 2015). Por el hecho que la dosificación de Fe (VI) disminuye el requerimiento de otros productos químicos, tales como el cloruro férrico, se genera la posibilidad de disminuir los costos de operación del tratamiento de agua como consecuencia del ahorro de insumos químicos y la disminución en la producción de lodos (Jiang *et al.* 2018b).

Cuadro 11: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico [0,5 mg/L de As (III) y 0,5 mg/L de As (V)].

Factor	Coeficiente estimado	Error estándar	Valor de t	Valor de p
Fe (III)	-0,008022	0,003044	-2,636	0,0249
Fe (VI)	-0,504883	0,073853	-6,836	0,0000
Fe (III) ²	0,000054	0,000039	1,394	0,1936
Fe (VI) ²	0,199681	0,045822	4,358	0,0014
Fe (III):Fe (VI)	0,003098	0,001081	2,867	0,0168

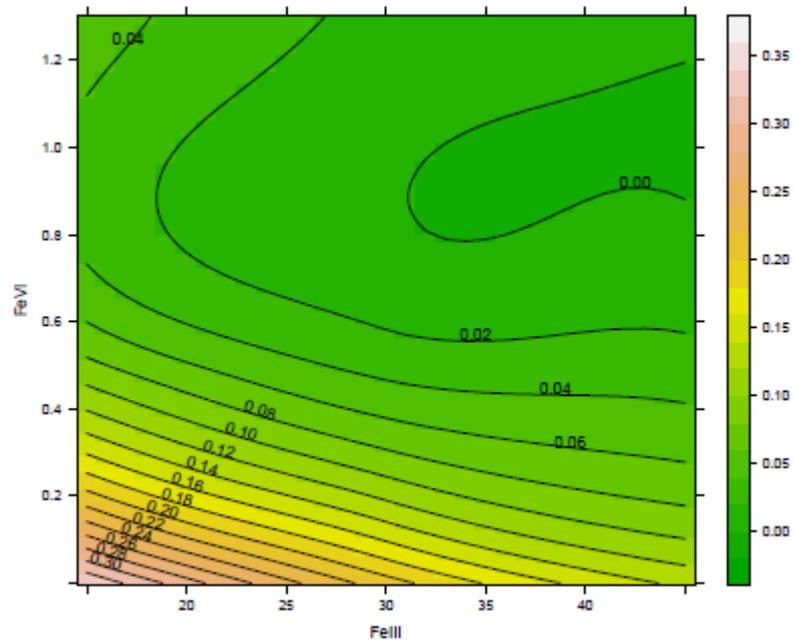


Figura 31: Ajuste con regresión polinómica local para el efecto de Fe (III) y Fe (VI) en la concentración final de arsénico [0,5 mg/L de As (III) y 0,5 mg/L de As (V)].

4.3.4. Remoción del arsénico utilizando diferentes proporciones de As (III) y As (V)

La remoción del arsénico presente como As (III) y de la mezcla As (III)/As (V) en SBGW por la acción combinada del Fe (VI) y Fe (III) resultó efectiva cuando la concentración total de arsénico fue de 1 mg/L (1000 µg/L). Dado que el porcentaje de remoción del arsénico por cualquier proceso de coprecipitación es dependiente de la concentración del arsénico entre otras variables (Kartinen y Martin 1995), decidió probarse la efectividad de la mejor combinación Fe (VI) /Fe (III) (1,2 mg/40 mg) variando las proporciones de As (III)/As (V) y disminuyendo la concentración total de arsénico en la mezcla a 500 µg/L y 250 µg/L (Figura 30). Es mayor la remoción del arsénico cuando la concentración total de arsénico fue 500 µg/L comparada con 250 µg/L y la diferencia es significativa en la prueba t ($p=0,007$), este es un efecto esperado. Cuando la concentración del contaminante disminuye, los mecanismos de remoción encuentran limitaciones de transferencia de masa y la eficiencia de remoción disminuye (Pio *et al.* 2015).

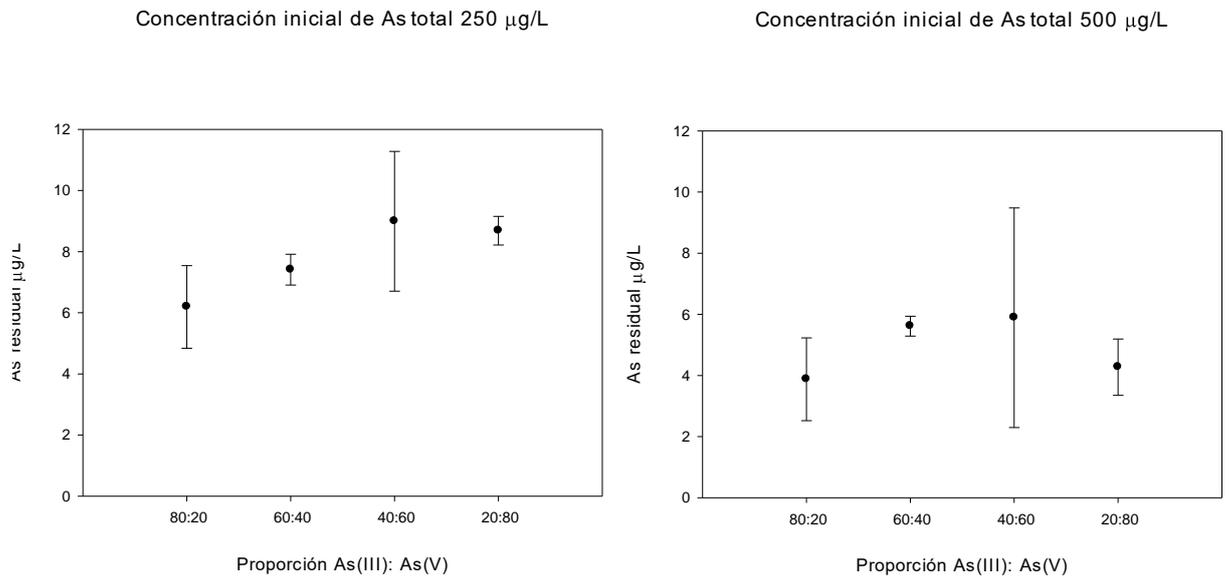


Figura 32: Concentración de arsénico residual luego del tratamiento de diversas proporciones de As (III):As (V) a una concentración total de 250 µg/L (izquierda) y 500 µg/L (derecha). Dosificación de Fe (VI) y Fe (III) de 1 mg/L y 30 mg/L respectivamente.

Las pruebas de especiación de los ensayos de remoción con Fe(VI) y Fe(III) muestran en todos casos que el arsénico total residual (III y V) estuvo por debajo del límite de 10 µg/L y que hubo arseniato remanente en todos los casos (Figura 30). El As (III) estuvo por debajo del límite de detección del equipo (Figura 31) en todos los casos exceptuando la proporción As (III):As (V) de 80:20 cuando la concentración de la mezcla fue de 250 µg/L. Dado que es el As (V) el que se incorpora en la estructura del γ -Fe₂O₃ [sustituyendo al Fe (III) en el óxido de Fe (III)] y se adsorbe en la superficie de las nanopartículas (Prucek *et al.* 2013), el As (III) que no llegó a ser oxidado quedará libre en el sobrenadante.

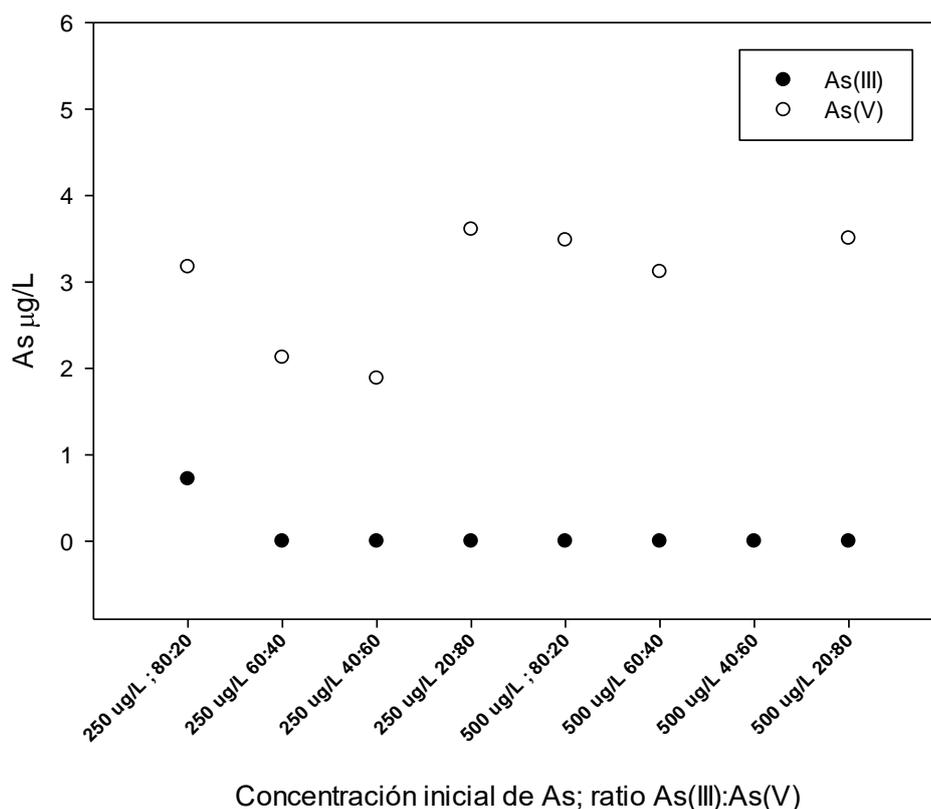


Figura 33: Concentración final de arsénico según especie a diferentes concentraciones finales y proporciones de As (III):As (V).

4.4. REMOCIÓN CONTINUA DEL ARSÉNICO POR APLICACIÓN DEL FERRATO (VI) EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO

4.4.1. Control del ORP y el pH en la planta de tratamiento.

Una vez alimentado el sistema de tratamiento con agua, el tiempo necesario para alcanzar los valores de control de pH y de ORP estables es de 10 minutos (Figura 34). El valor promedio de pH para un *setpoint* de 6,45 es $6,455 \pm 0,015$ presentándose un valor máximo de 6,468 y un valor mínimo de 4,437. El valor de ORP se empieza a estabilizar alrededor de los 9 minutos en donde alcanza un promedio de $792 \pm 3,07$ mV presentándose un máximo de 796,88 mV y un mínimo de 777,34 mV hasta los 22 minutos. Desde los 22 minutos hasta los 40 minutos el promedio fue de $798,41 \pm 3,31$

mV con un máximo valor registrado de 804,69 mV y un valor mínimo registrado de 785,16 mV. El control de ambas variables se encuentra dentro de lo esperado. La combinación del ORP y pH programados tiene como objetivo lograr convertir el arsenito en arseniato para lograr una remoción efectiva con los iones férricos.

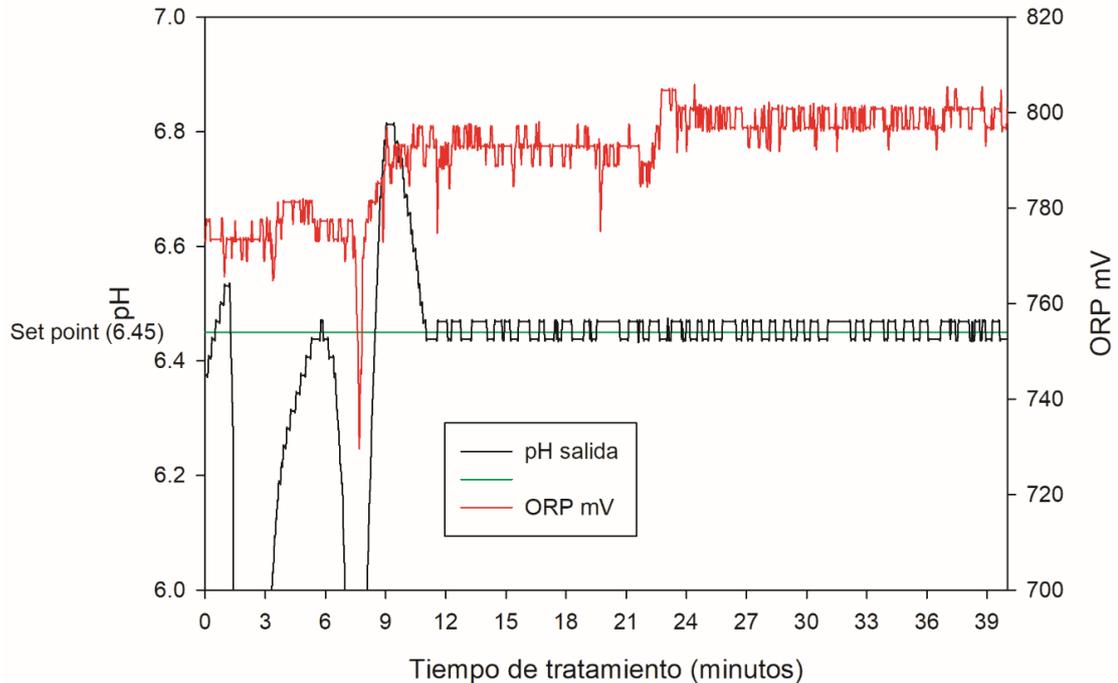


Figura 34: Gráfico de control de ORP y pH para la planta de tratamiento de arsénico.

4.4.2. Concentración de arsenito y arseniato a la salida del tratamiento.

El sistema fue alimentado con agua sintética de Bangladesh que fue enriquecida con arseniato a una concentración de 200 $\mu\text{g/L}$ y arsenito a una concentración de 220 $\mu\text{g/L}$, registrándose la variación de las concentraciones cada 3 minutos (Figura 33). La oxidación del arsenito se presenta desde el minuto 3 de tratamiento (que inició con un pH de entrada de 9,38). Desde el minuto 3 al minuto 18 la concentración de arsenito estuvo debajo del límite de detección del equipo hasta el minuto 21 donde subió hasta 6,43 $\mu\text{g/L}$ y alcanzó 14,328 $\mu\text{g/L}$ en el minuto 24. La concentración de arseniato en la salida del sistema tuvo un promedio de $6,66 \pm 5,647 \mu\text{g/L}$. De acuerdo a esto en los minutos 9, 12, 21 y 24 la concentración total de arsénico fue superior al límite de 10 $\mu\text{g/L}$ establecido por la OMS para agua potable. Con el cambio de pH de entrada a 6,58 las

lecturas a los 33 y 36 minutos se encontraron por debajo del límite de detección del equipo y a los 39 minutos la concentración de arsenito fue de 1,0120 $\mu\text{g/L}$ y la de arseniato estuvo por debajo del límite de detección. Los resultados se muestran en la Figura 35.

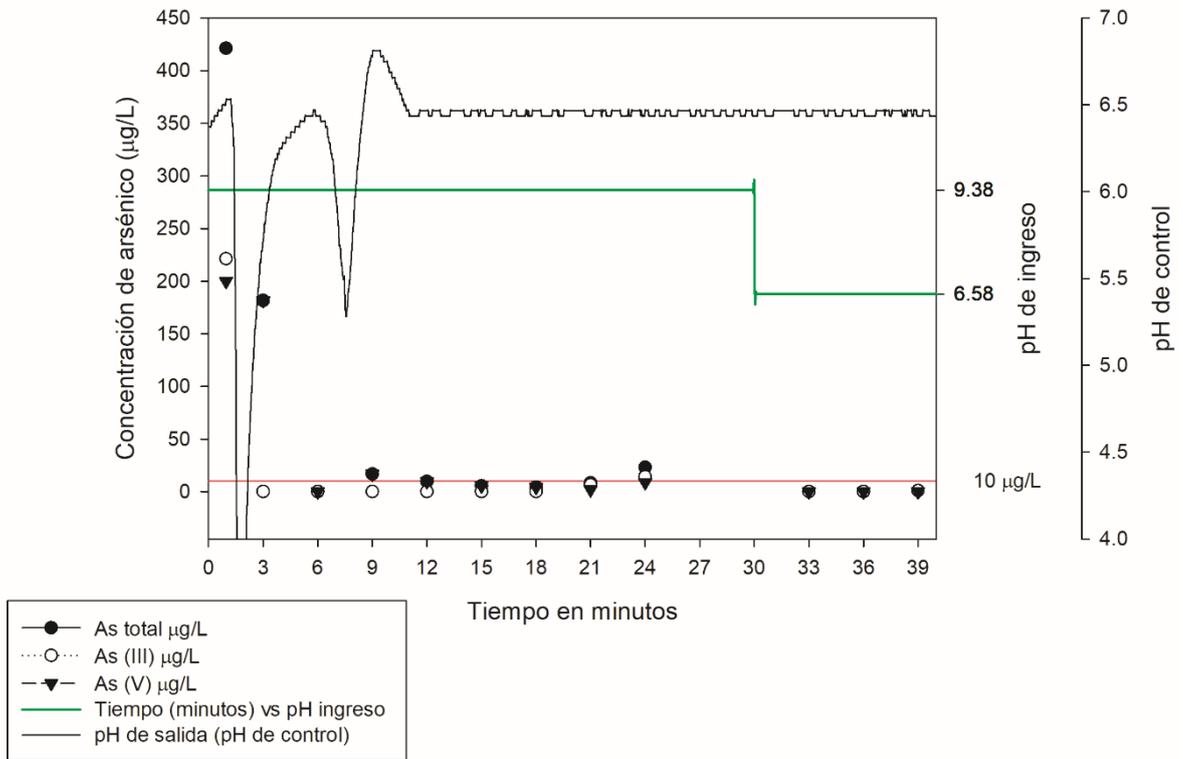


Figura 35: Remoción del arsénico del agua sintética de Bangladesh por el efecto combinado del Fe (VI), Fe (III) y la filtración.

Los resultados obtenidos en este sistema se comparan favorablemente con otros dos estudios que utilizaron ferrato (VI) para remediar el arsénico. Licht *et.al.* (2005) utilizando un caudal de 1,5 mL/min y dosificando ferrato (VI) a una concentración de 10-20 mmol/L (1,12-2,4 mg/L) logró oxidar 10 mM de arsenito (0,75 mg/L) hasta arseniato, pero no se indica si el arseniato fue removido del sistema o solo fue oxidado. Un estudio piloto más reciente (Heřmánková et al, 2020) trató arsénico en agua natural utilizando un caudal 1,67 L/min (100L/h) y ferrato de potasio (K_2FeO_4) al 33% en peso producido *ex situ* (NANO IRON, República Checa). El sistema constaba de un reactor de mezcla continua para el ferrato con un tiempo de residencia de 20 minutos, un tanque de maduración, filtración en arena, microfiltración en dos etapas (10 μm y 1 μm) y

ultrafiltración (0,45 μm). Las muestras de agua, tratada *in situ* en dos localidades no especificadas de la República Checa, que tenían una concentración inicial de arsénico ente 89-102 $\mu\text{g/L}$ lograron remociones por debajo del límite de detección de 0,005 $\mu\text{g/L}$ con una dosificación de 5 mg/L de ferrato (ENVIFER con un contenido de ferrato del 33%). El sistema utilizado en este estudio trabajando a un caudal de 100 L/h logró alcanzar concentraciones de arsénico total de 1,012 $\mu\text{g/L}$ o menores partiendo de una concentración inicial de arsénico de 400 $\mu\text{g/L}$ (en cantidades iguales de arsenito y arseniato) y utilizando ferrato producido *in situ*.

4.4.3. Dosificación instantánea de ferrato (VI) y FeCl_3 .

Se registró la dosificación instantánea de Fe (VI) y Fe (III) durante el tiempo de tratamiento, la oscilación en la dosificación disminuye a medida que el tratamiento progresaba, lo que muestra un mejor control en la dosificación (Figura 36).

Dosificación instantánea de ferrato(VI) y FeCl_3

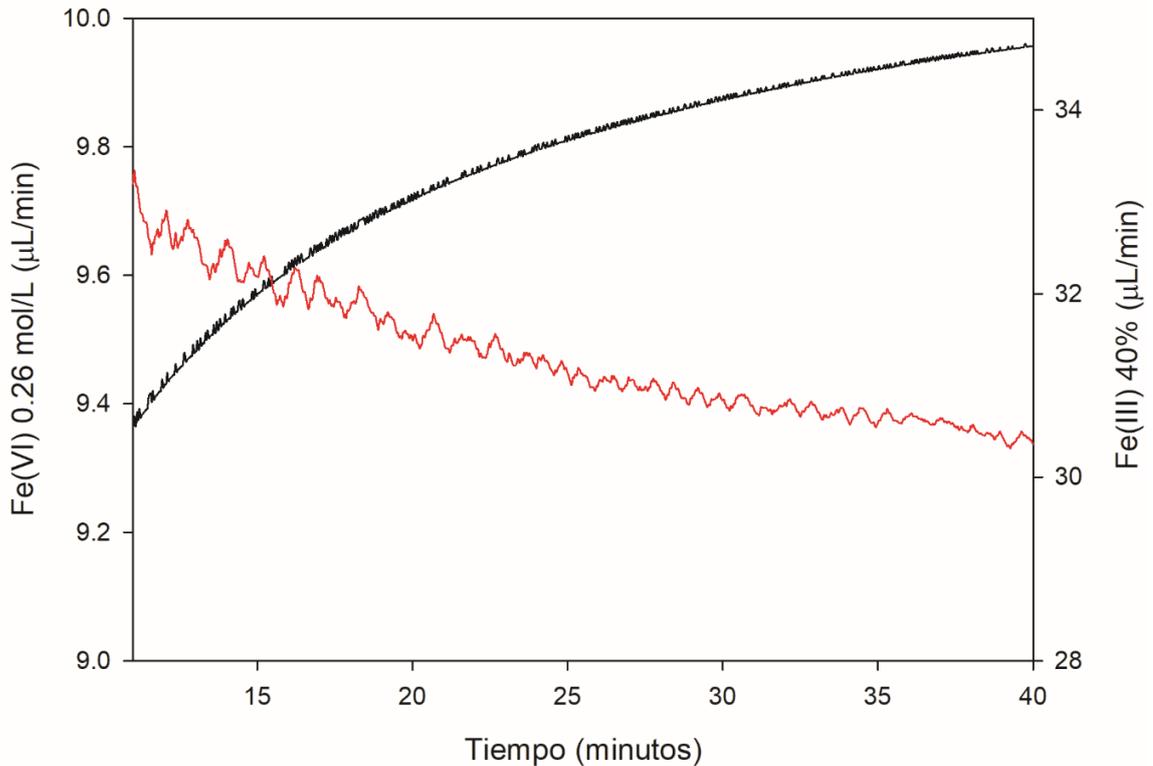


Figura 36: Dosificación instantánea de ferrato (VI) y FeCl_3 en el tiempo.

4.4.4. Cálculo de costo del tratamiento por m³ de agua tratada

El registro de la dosificación de Fe (VI) y Fe (III) permite calcular las cantidades de insumos de tratamiento añadidos al tratamiento. Las dosificaciones que se toman en cuenta para este cálculo corresponden a los últimos minutos del tratamiento ejecutado, cuando la dosificación tendía a la estabilización y la remoción de arsénico fue más efectiva.

El caudal de dosificación del ferrato (VI) en solución 0,28 mol/L fue de 9,90 µL/minuto; de acuerdo con este caudal de dosificación, el caudal de la planta y al costo calculado del gramo de ferrato (VI) producido por el reactor electroquímico en 0,020 US\$ y a un tipo de cambio de S/. 3,40 por dólar se tiene el siguiente costo:

$$1m^3 \times \frac{10^3L}{1 m^3} \times \frac{1h}{120L} \times \frac{60m}{1h} \times \frac{9,90 \mu L}{1m} \times \frac{1 cm^3}{10^3 \mu L} \times \frac{1L}{10^3 cm^3} \times \frac{0,28 mol Fe(VI)}{1L} \\ \times \frac{119,84 g}{1 mol Fe(VI)} \times \frac{US\$ 0,020}{1g} \times \frac{S/. 3,40}{1 \$} = S/. 0,0113$$

El caudal de dosificación de FeCl₃ en solución al 40% y densidad 1,40 g/cm³ fue de 29 µL/minuto; de acuerdo a este caudal de dosificación, el caudal de la planta y al precio de venta de 135,70 soles por cilindro de 40 kg se tiene el siguiente costo:

$$1m^3 \times \frac{10^3L}{1 m^3} \times \frac{1h}{120L} \times \frac{60m}{1h} \times \frac{29 \mu L}{1m} \times \frac{1 cm^3}{10^3 \mu L} \times \frac{1,40 g}{1cm^3} \times \frac{1 kg}{1000g} \times \frac{S/.135,70}{40 kg} = S/. 0,069$$

Dado que, ambos insumos son requeridos para el tratamiento completo del agua. El costo de los insumos -sin tomar en cuenta los gastos de capital u operativos es de 0,080 soles por metro cúbico.

V. CONCLUSIONES

1. El análisis de costos muestra que el electrolito (NaOH 20 mol/L) representa al menos 80% del costo de producción del ferrato (VI). Sin embargo, el uso de una concentración de 20 mol/L, la máxima concentración posible, resultó en el mejor costo de producción en términos de US\$ por gramo de ferrato generado porque una mayor concentración de electrolito produce una mayor cantidad de ferrato.
2. El máximo ratio $[\text{FeO}_4^{2-}]:[\text{NaOH}]$ se convierte en una referencia apropiada para obtener el costo de producción más bajo. Dado que el menor costo de producción del ferrato (VI) no está necesariamente asociado a la máxima eficiencia farádica, los parámetros óptimos de producción no deben basarse exclusivamente en este indicador. Al maximizar este ratio también se disminuye la adición de NaOH por cada unidad de ferrato (VI) añadido, lo que se traducirá en menores cambios en el pH y la conductividad del agua tratada.
3. Para ambas membranas (CTIEM-1 y Zirfon) ensayadas, la variabilidad observada en la concentración de ferrato (VI) obtenida se explica fundamentalmente por la relación $S/V_{\text{Ánodo}}$, en donde una relación $S/V_{\text{Ánodo}}$ más alta produce una mayor concentración de ferrato. La relación $S/V_{\text{Cátodo}}$ no fue significativa y explica menos del 1% de las diferencias.

El uso de diferentes membranas separadoras, algo que no se encontró en estudios anteriores, es un parámetro que podría ser optimizado en el futuro. En este estudio la membrana CTIEM-1 mostró un mejor desempeño que la membrana Zirfon, que se esperaba que trabajara mejor en virtud de su menor resistencia eléctrica; sin embargo, se encontró lo opuesto. Lo que se ha encontrado es que mayores potenciales producen mayores concentraciones de ferrato (VI) (tabla 5), lo que contradice la creencia de que el potencial (en voltios) no debe incrementarse porque se favorecería la producción de oxígeno en lugar de la del ferrato (VI).

4. Los resultados del tratamiento discontinuo con Fe (VI) y Fe (III) en la remoción del arsénico sugieren un efecto de competencia, al aumentar la dosificación de Fe (VI) el efecto del Fe (III) disminuye por lo que una dosificación suficientemente alta de Fe (VI) bastaría para el tratamiento si la relación Fe (VI):NaOH en la producción electroquímica del ferrato es lo suficientemente alta para no aumentar, de manera significativa, el pH del agua a tratar.
5. La combinación de iones Ferrato (VI) y iones férricos es efectiva para la remoción de las mezclas de arsénico alcanzando el límite de 10 $\mu\text{g/L}$ establecido por la OMS en las concentraciones (1000, 500 y 250 $\mu\text{g/L}$) y proporciones ensayadas en las pruebas de jarra. El uso de ferrato permite la aplicación de una dosis sustancialmente menor de iones férricos para alcanzar el límite de 10 $\mu\text{g/L}$.
6. El sistema de tratamiento continuo basado en la dosificación de Fe (VI) y Fe (III) para la remoción del arsénico en el agua sintética de Bangladesh permite alcanzar el límite de 10 $\mu\text{g/L}$. El sistema de control asegura que el potencial de óxido-reducción se mantenga sobre los 800 mV garantizando la oxidación del arsenito, el ajuste del pH por medio del cloruro férrico asegura que el arseniato que no se ligó a los iones férricos procedentes de la reducción del Fe (VI) sea precipitado por el exceso de iones férricos mientras se ajusta el pH a un valor cercano al neutro.

VI. RECOMENDACIONES

1. Ejecutar ensayos prolongados para verificar la estabilidad del tratamiento en el tiempo y el comportamiento de los diferentes componentes utilizados.
2. Ejecutar ensayos de tratamiento, in situ, con aguas subterráneas de origen natural, las que suelen tener materia orgánica normal (NOM) disuelta, lo que podría aumentar la demanda de ferrato (VI) para mantener el ORP en los niveles que permiten la oxidación del arsénico.
3. Verificar el nivel de desinfección alcanzado al tratar aguas naturales ya que al ser el ferrato (VI) un oxidante energético, podría lograrse una desinfección profunda y así obtener agua potable.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addy E, SA; Gagdil AJ; Kristin K; Kostecki R. 2009. Electro Chemical Arsenic Removal (ECAR) for Rural Bangladesh Merging Technology with Sustainable Implementation.
- Adeel, Z. 2002. "The Disaster of Arsenic Poisoning of Groundwater in South Asia—a Focus on Research Needs and UNU's Role." *Global Environmental Change* 12(1): 69–72.
- Alaerts, GJ; Khouri N. 2004. "Arsenic Contamination of Groundwater: Mitigation Strategies and Policies." *Hydrogeology Journal* 12(1): 103–14.
- Alsheyab, M; Jia-Qian J; Stanford C. 2010. "Electrochemical Generation of Ferrate (VI): Determination of Optimum Conditions." *Desalination* 254(1–3): 175–78.
- Amrose, S; Gadgil, A; Srinivasan, V; Kowolik, K; Muller, M; Huang, J; & Kostecki, R. 2013. "Arsenic Removal from Groundwater Using Iron Electrocoagulation: Effect of Charge Dosage Rate." *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 48(9): 1019–30.
- Audette, R J, y J W Quail. 1972. "Potassium, Rubidium, Cesium, and Barium Ferrates(VI). Preparations, Infrared Spectra, and Magnetic Susceptibilities." *Inorganic Chemistry* 11(8): 1904–8.
- Ballinger, D.G; R.J. Lishka, y M.E. Gales Jr. 1962. "Analytical Methods for the Determination of Arsenic and Arsenic Compounds in the Environment." *Journal of American Water Works Association* 54(11): 1424–28.
- Barişçi, S; Ulu, F; Särkkä, H; Dimoglo, A; & Sillanpää, M. 2014. "Electrosynthesis of Ferrate (VI) Ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability." *International Journal of Electrochemical Science* (9): 3099–3117

- Bhattacharya, P; Vahter, M; Jarsjö, J; Kumpiene, J; & Ahmad A. 2016. “Arsenic Mobility in Natural and Synthetic Coprecipitation Products.” In *Proceedings of the Sixth International Congress on Arsenic in the Environment (As2016)*, Stockholm: CRC Press, 275.
- Bissen, Monique, y Fritz H. Frimmel. 2003. “Arsenic— a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and Its Removal in Water Treatment.” *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31(2): 97–107.
- Brigatti, M.F; y L. Poppi. 2001. “Effect of Ionic Solutions on Clay Mineral Chemistry.” In *Chemo-Mechanical Coupling in Clays: From Nano-Scale to Engineering Applications*, ed. C. DiMaio. Maratea.
- British Geographical Survey. 2001. *Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh*.
Keyword.
- British Geographical Survey, y Department of Public Health ; Engineering. 2001. *Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh*. eds. D.G. Kinninburg and P.L. Smedley. Keyword: British Geological Survey Technical Report WC/00/19.
- Broeckaert, J.A.C. 1994. “Plasma Optical Emission and Mass Spectrometry.” In *Determination of Trace Elements*, ed. Z. Alfassi. Weinheim: VCH, 191–251.
- Bundschuh, J; García, M. E; Birkle, P; Cumbal, L. H; Bhattacharya, P; & Matschullat, J. 2009. “Occurrence, Health Effects and Remediation of Arsenic in Groundwaters of Latin America.” In *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America: Ocurrance, Health Impact and Remediation*, , 3–15. 2010. “Emerging Mitigation Needs and Sustainable Options for Solving the Arsenic Problems of Rural and Isolated Urban Areas in Latin America - a Critical Analysis.” *Water research* 44(19): 5828–45.
- Cadmus, Pete, Stephen F Brinkman, ; Melynda K May. 2018. “Chronic Toxicity of Ferric Iron for North American Aquatic Organisms: Derivation of a Chronic Water Quality Criterion Using Single Species and Mesocosm Data.” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 74(4): 605–15.
- Cai, Yong, ; Guangliang Liu. 2015. “Atomic Fluorescence in Environmental Analysis.” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: 1–24.

- Castro de Esparza, María Luisa. 2009. "The Presence of Arsenic in Drinking Water in Latin America and Its Effect on Public Health." In *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, eds. Jochen Bundschuh *et al.* Leiden: CRC Press/Balkema, 17–29.
- Challenger, Frederick. 1945. "Biological Methylation." *Chemical Reviews* 36(3): 315–61.
- Cho, M; Lee, Y; Choi, W; Chung, H; & Yoon, J. 2006. "Study on Fe(VI) Species as a Disinfectant: Quantitative Evaluation and Modeling for Inactivating Escherichia Coli." *Water Research* 40(19): 3580–86.
- Chowdhury, U. K; Biswas, B. K; Chowdhury, T. R; Samanta, G; Mandal, B. K; Basu, G. C; Chanda, C. R; Lodh, D; Saha, K. C; Mukherjee, S. K; Roy, S; Kabir, S; Quamruzzaman, Q; & Chakraborti, D. 2000. "Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India." *Environmental Health Perspectives* 108(5): 393–97.
- Ciabatti, I; F. Tognotti, ; L. Lombardi. 2010. "Treatment and Reuse of Dyeing Effluents by Potassium Ferrate." *Desalination* 250(1): 222–28.
- Cici, Mehmet, ; Yakup Cuci. 1998. "Production of Some Coagulant Materials from Galvanizing Workshop Waste." *Waste Management* 17(7): 407–10.
- Cleveland, William S; E. Groose, ; W.M. Shyu. 1992. "Local Regression Models." In *Statistical Models in S*, eds. J.M. Chambers and T.J. Hastie. New York: Wadsworth & Brooks/Cole (Springer-Verlag).
- Cohen, S. M; Arnold, L. L; Eldan, M; Lewis, A. S; & Beck, B. D. 2006. "Methylated Arsenicals: The Implications of Metabolism and Carcinogenicity Studies in Rodents to Human Risk Assessment." *Critical Reviews in Toxicology* 36(2): 99–133..
- Cornelis, Rita, Joe Caruso, Helen Crews, ; Klaus Jeumann. 2003. *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- Cromwell, W A, Joopil Yang, J L Starr, ; Young-Ki Jo. 2014. "Nematicidal Effects of Silver Nanoparticles on Root-Knot Nematode in Bermudagrass." *Journal of nematology* 46(3): 261–66.
- Cruz, G; M.M. Gómez, ; J.L. Solis. 2018. "Arsenic Removal from Water of the Peruvian Rivers Using Low Cost Carbon Based Adsorbents Produced from Agro Industry Waste." In *Arsenic in the Environment*, eds. Yongguan Zhu *et al.* Beijing: CRC Press, 585–86.

- Cullen, William R, ; Kenneth J Reimer. 1989. "Arsenic Speciation in the Environment." *Chemical Reviews* 89(4): 713–64.
- Dai, Xuan, Olga Nekrassova, Michael E Hyde, ; Richard G Compton. 2004. "Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes." *Analytical Chemistry* 76(19): 5924–29.
- Date, Alan R, ; Alan L Gray. 1985. "Determination of Trace Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 40(1): 115–22.
- Deininger, J P, ; R L Dotson. 1983. "Process for Preparing Potassium Ferrate (K₂ FeO₄)." <http://www.google.com/patents/US4405573>.
- Deng, Y; Jung, C; Liang, Y; Goodey, N; Waite, TD. 2018. Ferrate (VI) decomposition in water in the absence and presence of natural organic matter (NOM). *Chemical Engineering Journal*, 334, 2335–2342.
- Ding, Ling, Hai-chao Liang, ; Xiang-zhong Li. 2012. "Oxidation of CH₃SH by in Situ Generation of Ferrate(VI) in Aqueous Alkaline Solution for Odour Treatment." *Separation and Purification Technology* 91: 117–24.
- Ding, Zhe, Changchun Yang, ; Qiang Wu. 2004. "The Electrochemical Generation of Ferrate at Porous Magnetite Electrode." *Electrochimica Acta* 49(19): 3155–59.
- Dong, H; Gao, B; Yue, Q; Wang, Y; & Li, Q. 2015. "Effect of PH on Floc Properties and Membrane Fouling in Coagulation - Ultrafiltration Process with Ferric Chloride and Polyferric Chloride." *Chemosphere* 130: 90–97.
- Driehaus, Wolfgang, Reiner Seith, ; Martin Jekel. 1995. "Oxidation of Arsenate(III) with Manganese Oxides in Water Treatment." *Water Research* 29(1): 297–305.
- Encinas, J. C; M. M. Castillo-Ortega, F. Rodríguez, ; V. M. Castaño. 2015. "Preparation of Electrically Conductive Polymeric Membranes." *Journal of Electronic Materials* 44(10): 3225–28.
- Eng, Yong Yong, Virender K Sharma, ; Ajay K Ray. 2006. "Ferrate(VI): Green Chemistry Oxidant for Degradation of Cationic Surfactant." *Chemosphere* 63(10): 1785–90.
- Esposito, Garrison. 2004. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. New York: Oxford

University Press.

Farooqi, Shaukat, ; Abdul Bari. 1988a. "High Level Disinfection of Wastewaters for Reuse." *Environmental Technology Letters* 9(5): 379–90.

———. 1988b. "High Level Disinfection of Wastewaters for Reuse." *Environmental Technology Letters* 9(5): 379–90.

Faure, Gunter. 1998. *Principles ; Applications of Geochemistry*. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall.

Fetter, C.W; Thomas Boving, ; David Kreamer. 2018. *Contaminant Hydrogeology*. Third Edit. Long Groove, Illinois: Waveland Press, Inc.

Gallagher, P. A; Schwegel, C. A; Parks, A; Gamble, B. M; Wymer, L; & Creed, J. T. 2004. "Preservation of As(III) and As(V) in Drinking Water Supply Samples from across the United States Using EDTA and Acetic Acid as a Means of Minimizing Iron-Arsenic Coprecipitation." *Environmental Science and Technology* 38(10): 2919–27.

Gallagher, Patricia A, Carol A Schwegel, Xinyi Wei, ; John T Creed. 2001. "Speciation and Preservation of Inorganic Arsenic in Drinking Water Sources Using EDTA with IC Separation and ICP-MS Detection." *Journal of Environmental Monitoring* 3(4): 371–76.

Gan, W; Sharma, V. K; Zhang, X; Yang, L; & Yang, X. 2015. "Investigation of Disinfection Byproducts Formation in Ferrate(VI) Pre-Oxidation of NOM and Its Model Compounds Followed by Chlorination." *Journal of hazardous materials* 292: 197–204.

George, CM, L Sima, ; M Arias. 2014. "Arsenic Exposure in Drinking Water: An Unrecognized Health Threat in Peru." *Bulletin of the World Health Organization* 92(8): 565–72.

Gibbon-Walsh, Kristoff, Pascal Salaün, ; Constant M G van den Berg. 2010. "Arsenic Speciation in Natural Waters by Cathodic Stripping Voltammetry." *Analytica Chimica Acta* 662(1): 1–8.

Goessler, Walter, ; Doris Kuehnelt. 2002. "Analytical Methods for the Determination of Arsenic and Arsenic Compounds in the Environment." In *Environmental Chemistry of Arsenic*, New York: Marcel Dekker, 27–50.

- Golovko, D. A; Sharma, V. K; Suprunovich, V. I; Pavlova, O. V; Golovko, I. D; Bouzek, K; & Zboril, R. 2011. "A Simple Potentiometric Titration Method to Determine Concentration of Ferrate(VI) in Strong Alkaline Solutions." *Analytical Letters* 44(7): 1333–40.
- Goodwill, J. E; Jiang, Y; Reckhow, D. A; Gikonyo, J; & Tobiason, J. E. 2015. "Characterization of Particles from Ferrate Preoxidation." *Environmental Science and Technology* 49(8): 4955–62.
- Grimmett, R. E. R; ; I. G. McIntosh. 1939. "Occurrence of Arsenic in Soils and Waters in the Waiotapu Valley, and Its Relation to Stock Health." *New Zealand Journal of Science and Technology, Section A* 21: 137–45.
- Han, Q; Wang, H; Dong, W; Liu, T; & Yin, Y. 2013. "Formation and Inhibition of Bromate during Ferrate(VI) – Ozone Oxidation Process." *Separation and Purification Technology* 118: 653–58.
- He, Chun, Xiang-zhong Li, Virender K Sharma, ; Shi-yu Li. 2009. "Elimination of Sludge Odor by Oxidizing Sulfur-Containing Compounds with Ferrate(VI)." *Environmental Science & Technology* 43(15): 5890–95.
- He, Weichun, Jianming Wang, Changchun Yang, ; Jianqing Zhang. 2006. "The Rapid Electrochemical Preparation of Dissolved Ferrate(VI): Effects of Various Operating Parameters." *Electrochimica Acta* 51(10): 1967–73.
- Henke, Kevin R; ; Aaron Hutchinson. 2009. "Arsenic Chemistry." In *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, ed. Kevin R. Henke. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 9–68.
- Heřmánková M; Vokáč R; Slunský J; Filip J. (2020) *Field Study IV: Arsenic Removal from Groundwater by Ferrate with the Concurrent Disinfecting Effect: Semi-Pilot On-site Application*. In: Filip J.; Cajthaml T.; Najmanová P.; Černík M; Zbořil R. (eds) *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment. Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future*. Springer, Cham
- Hou, J; Luo, J; Song, S; Li, Y; & Li, Q. 2017. "The Remarkable Effect of the Coexisting Arsenite and Arsenate Species Ratios on Arsenic Removal by Manganese Oxide." *Chemical Engineering Journal* 315: 159–66.

- Hu, Shan, Jinsuo Lu, ; Chuanyong Jing. 2012. “A Novel Colorimetric Method for Field Arsenic Speciation Analysis.” *Journal of Environmental Sciences* 24(7): 1341–46.
- Hyde, Charles Gilman, ; W F Langelier. 1935. “Practical Aspects of Coagulation with Ferric Chloride [with Discussion].” *Journal (American Water Works Association)* 27(5): 631-661 CR-Copyright © 1935 American Water.
- Issa, Nureddin Ben, Vladana N Rajaković-Ognjanović, Aleksandar D Marinković, ; Ljubinka V Rajaković. 2011. “Separation and Determination of Arsenic Species in Water by Selective Exchange and Hybrid Resins.” *Analytica Chimica Acta* 706(1): 191–98.
- Jain, Amita, Virender K Sharma, ; Odemari S Mbuya. 2009. “Removal of Arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) Salts: Effect of PH and Anions.” *Journal of hazardous materials* 169(1–3): 339–44.
- Jain, CK; Ali, I. 2000. “Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques.” *Water Research* 34(17): 4304–12.
- Jiang, J Q. 2007. “Research Progress in the Use of Ferrate(VI) for the Environmental Remediation.” *Journal of hazardous materials* 146(3): 617–23.
- Jiang, Jia-Qian. 2013. “The Role of Ferrate(VI) in the Remediation of Emerging Micro Pollutants.” *Procedia Environmental Sciences* 18: 418–26.
- Jiang, Jia-Qian, ; Barry Lloyd. 2002. “Progress in the Development and Use of Ferrate(VI) Salt as an Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment.” *Water Research* 36(6): 1397–1408..
- Jiang, Jia-Qian, Alex Panagouloupoulos, Mike Bauer, ; Pete Pearce. 2006. “The Application of Potassium Ferrate for Sewage Treatment.” *Journal of environmental management* 79(2): 215–20.
- Jiang, Jia-Qian, Cécile Stanford, ; Mohammad Alsheyab. 2009. “The Online Generation and Application of Ferrate(VI) for Sewage Treatment—A Pilot Scale Trial.” *Separation and Purification Technology* 68(2): 227–31.
- Jiang, Jia-Qian, Cécile Stanford, ; Amin Mollazeinal. 2011. “The Application of Ferrate for Sewage Treatment: Pilot-to Full-Scale Trials.” In *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes, A775–82.

- Jiang, Jia-Qian, Cécile Stanford, ; Michael Petri. 2018a. “Practical Application of Ferrate(VI) for Water and Wastewater Treatment – Site Study’s Approach.” *Water-Energy Nexus*.
- . 2018b. “Practical Application of Ferrate(VI) for Water and Wastewater Treatment – Site Study’s Approach.” *Water-Energy Nexus* 1(1): 42–46. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S258891251830002X>.
- Jiang, Jia-Qian, S Wang, ; A Panagouloupoulos. 2006. “The Exploration of Potassium Ferrate(VI) as a Disinfectant/Coagulant in Water and Wastewater Treatment.” *Chemosphere* 63(2): 212–19.
- Jiang, Jia-Qian, Zhengwei Zhou, Srinath Patibandla, ; Xinhua Shu. 2013. “Pharmaceutical Removal from Wastewater by Ferrate(VI) and Preliminary Effluent Toxicity Assessments by the Zebrafish Embryo Model.” *Microchemical Journal* 110: 239–45. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X13000660> (October 11, 2014).
- Johnson, Patrick N, ; A Amirtharajah. 1983. “Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants.” *Journal (American Water Works Association)* 75(5): 232–39.
- Jomova, K; Jenisova, Z; Feszterova, M; Baros, S; Liska, J; Hudecova, D; Rhodes, C. J; & Valko, M. 2011. “Arsenic: Toxicity, Oxidative Stress and Human Disease.” *Journal of applied toxicology : JAT* 31(2): 95–107.
- Kartinen, Ernest O; ; Christopher J. Martin. 1995. “An Overview of Arsenic Removal Processes.” *Desalination* 103(1–2): 79–88.
- De Koninck, Mathieu, ; Daniel Bélanger. 2003. “The Electrochemical Generation of Ferrate at Pressed Iron Powder Electrode: Comparison with a Foil Electrode.” *Electrochimica Acta* 48(10): 1435–42.
- De Koninck, Mathieu, Thierry Brousse, ; Daniel Bélanger. 2003. “The Electrochemical Generation of Ferrate at Pressed Iron Powder Electrodes: Effect of Various Operating Parameters.” *Electrochimica Acta* 48(10): 1425–33.
- Korte, Nic E, ; Quintus Fernando. 1991. “A Review of Arsenic (III) in Groundwater.” *Critical Reviews in Environmental Control* 21(1): 1–39. <https://doi.org/10.1080/10643389109388408>.
- Kubiňáková, E; Fašková, L; Králiková, E; Híveš, J; & Mackuľak, T. 2018. “Micropollutants

- in Wastewater and Their Degradation by Ferrates (VI).” *Acta Chimica Slovaca* 11(1): 43–50.
- Lan, B; Wang, Y; Wang, X; Zhou, X; Kang, Y; & Li, L. 2016. “Aqueous Arsenic (As) and Antimony (Sb) Removal by Potassium Ferrate.” *Chemical Engineering Journal* 292: 389–97.
- Lee, Yunho, Ik Hwan Um, ; Jeyong Yoon. 2003. “Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation.” *Environmental Science and Technology* 37(24): 5750–56.
- Lee, Yunho, Jeyong Yoon, ; Urs von Gunten. 2005. “Spectrophotometric Determination of Ferrate (Fe(VI)) in Water by ABTS.” *Water research* 39(10): 1946–53.
- Lee, Yunho, Saskia Gisela Zimmermann, Anh Trung Kieu, ; Urs von Gunten. 2009. “Ferrate (Fe(VI)) Application for Municipal Wastewater Treatment: A Novel Process for Simultaneous Micropollutant Oxidation and Phosphate Removal.” *Environmental Science & Technology* 43(10): 3831–38.
- Lenoble, Véronique, Véronique Deluchat, Bernard Serpaud, ; Jean-Claude Bollinger. 2003. “Arsenite Oxidation and Arsenate Determination by the Molybdene Blue Method.” *Talanta* 61(3): 267–76.
- Li, C, X Z Li, ; N Graham. 2005. “A Study of the Preparation and Reactivity of Potassium Ferrate.” *Chemosphere* 61(4): 537–43.
- Licht, Stuart. 1985. “PH Measurement in Concentrated Alkaline Solutions.” *Analytical Chemistry* 57(2): 514–19.
- Licht, S; Naschitz, V; Halperin, L; Halperin, N; Lin, L; Chen, J; Ghosh, S; & Liu, B. 2001. “Analysis of Ferrate(VI) Compounds and Super-Iron Fe(VI) Battery Cathodes: FTIR, ICP, Titrimetric, XRD, UV/VIS, and Electrochemical Characterization.” *Journal of Power Sources* 101(2): 167–76.
- Licht, Stuart, ; Xingwen Yu. 2005. “Electrochemical Alkaline Fe(VI) Water Purification and Remediation.” *Environmental Science & Technology* 39(20): 8071–76.
- Licht, Stuart, Xingwen Yu, ; Deyang Qu. 2008a. “Electrochemical Fe(VI) Water Purification and Remediation.” In *Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*, ed. Virender K. Sharma. American Chemical Society, 268–91.

- . 2008b. “Electrochemical Fe(VI) Water Purification and Remediation.” In *Ferrates Synthesis Properties and Applications in Wastewater Treatment*, ed. Virender K. Sharma. American Chemical Society, 268–91.
- Liu, G. J; Zhang, X. R; Jain, J; Talley, J. W; & Neal, C. R. 2006. “Stability of Inorganic Arsenic Species in Simulated Raw Waters with the Presence of NOM.” *Water Science and Technology: Water Supply* 6(6): 175–82.
- Liviac, Danae, Amadeu Creus, ; Ricard Marcos. 2009. “Genotoxicity Analysis of Two Halonitromethanes, a Novel Group of Disinfection by-Products (DBPs), in Human Cells Treated in Vitro.” *Environmental research* 109(3): 232–38.
- Luo, Zhiyong, Meagan Strouse, Jia Qian Jiang, ; Virender K. Sharma. 2011. “Methodologies for the Analytical Determination of Ferrate(VI): A Review.” *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 46(5): 453–60.
- Machaca, D; B. Quispe, ; J. Fernández. 2018. *Estudio Hidrogeológico Del Distrito de Morrope*. https://repositorio.ingemmet.gob.pe/bitstream/20.500.12544/1743/9/A6830-Estudio_hidrogeologico_Morrope-Lambayeque.pdf.
- Machala, L; Zboril, R; Sharma, V. K; Filip, J; Schneeweiss, O; & Homonnay, Z. 2007. “Mössbauer Characterization and in Situ Monitoring of Thermal Decomposition of Potassium Ferrate(VI), K₂FeO₄ in Static Air Conditions.” *The Journal of Physical Chemistry B* 111(16): 4280–86.
- Máková, Z; Bouzek, K; Híveš, J; Sharma, V. K; Terryn, R. J; & Baum, J. C. 2009. “Research Progress in the Electrochemical Synthesis of Ferrate(VI).” *Electrochimica Acta* 54(10): 2673–83.
- Majumdar, Kunal K, ; D N Guha Mazumder. 2012. “Effect of Drinking Arsenic-Contaminated Water in Children.” *Indian journal of public health* 56(3): 223–26.
- Mandal, Badal Kumar, ; Kazuo T Suzuki. 2002. “Arsenic Round the World: A Review.” *Talanta* 58(1): 201–35.
- Manoli, K; Morrison, L. M; Sumarah, M. W; Nakhla, G; Ray, A. K; & Sharma, V. K. 2019. “Pharmaceuticals and Pesticides in Secondary Effluent Wastewater: Identification and Enhanced Removal by Acid-Activated Ferrate(VI).” *Water Research* 148: 272–80.

- Maohong, Fan, Brown Robert C; ; Huang Chin-Pao. 2002. "Preliminary Studies of the Oxidation of Arsenic (III) by Potassium Ferrate." *International Journal of Environment and Pollution* 18(1): 91–96.
- Minevski, Z, J Maxey, C Nelson, ; D Taylor. 2005. "Electrochemical Method and Apparatus for Producing and Separating Ferrate (VI) Compounds." <http://www.google.com/patents/US6946078>.
- Mohanty, Debasis. 2017. "Conventional as Well as Emerging Arsenic Removal Technologies—a Critical Review." *Water, Air, & Soil Pollution* 228(10): 381.
- Monzyk, B. F; Rose, J. K; Burckle, E. C; Smeltz, A. D; Rider, D. G; Cucksey, C. M; & Clark, T. O. 2013. "Method for Producing Ferrate (V) and/or (VI)." <https://www.google.com/patents/US8449756>.
- Mura, Stefania, Luca Malfatti, Gianfranco Greppi, ; Plinio Innocenzi. 2017. "Ferrates for Water Remediation." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 16(1): 15–35.
- Myers, David J; M. E. Heimbrook, Janet Osteryoung, ; S. M. Morrison. 1973. "Arsenic Oxidation State in the Presence of Microorganisms: Examination by Differential Pulse Polarography." *Environmental Letters* 5(1): 53–61.
- Naujokas, M. F; Anderson, B; Ahsan, H; Vasken Apsian, H; Graziano, J. H; Thompson, C; & Suk, W. 2013. "The Broad Scope of Health Effects from Chronic Arsenic Exposure: Update on a Worldwide Public Health Problem." *Environmental Health Perspectives* 121(3): 295–302.
- Nikolić-Bujanović, Ljiljana *et al.* 2012. "A Comparative Study of Iron-Containing Anodes and Their Influence on Electrochemical Synthesis of Ferrate(VI)." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(6): 1931–36.
- Nowik, I; Herber, R. H; Koltypin, M; Aurbach, D; & Licht, S. 2005. "Mössbauer Spectroscopic Studies of the Disintegration of Hexavalent Iron Compounds (BaFeO₄ and K₂FeO₄)." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66(7): 1307–13.
- Panagiotaras, Dionisios, George Panagopoulos, Dimitrios Papoulis, ; Pavlos Avramidis. 2012. "Arsenic Geochemistry in Groundwater System." In *Geochemistry - Earth's System Processes*, ed. Dionisios Panagiotaras. INTECH, 27–38.

- Pelly, Ithamar Z. 1994. "Determination of Trace Elements by Atomic Absorption Spectrometry." In *Determination of Trace Elements*, ed. Z.B. Alfassi. Weinheim: VCH, 145–90.
- Pepino Minetti, Roberto C, Héctor R Macaño, Javier Britch, ; M Carla Allende. 2017. "In Situ Chemical Oxidation of BTEX and MTBE by Ferrate: PH Dependence and Stability." *Journal of Hazardous Materials* 324: 448–56.
- Pio, I; Scarlino, A; Bloise, E; Mele, G; Santoro, O; Pastore, T; & Santoro, D. 2015. "Efficient Removal of Low-Arsenic Concentrations from Drinking Water by Combined Coagulation and Adsorption Processes." *Separation and Purification Technology* 147: 284–91.
- Prasad, S. M; Singh, V. P; Singh, S; Parihar, P; & Singh, R. 2015. "Arsenic Contamination, Consequences and Remediation Techniques: A Review." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112: 247–70.
- Prucek, R; Tuček, J; Kolařík, J; Filip, J; Marušák, Z; Sharma, V. K; & Zbořil, R. 2013. "Ferrate(VI)-Induced Arsenite and Arsenate Removal by in Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles." *Environmental Science and Technology* 47(7): 3283–92.
- Qin, W; Liu, K; Diao, M; Wang, J; Zhang, Y; Yang, C; & Jiao, F. 2013. "Oxidation of Arsenite (As(III)) by Ferric Iron in the Presence of Pyrite and a Mixed Moderately Thermophilic Culture." *Hydrometallurgy* 137: 53–59.
- R Core Team. 2019. "A Language and Environment for Statistical Computing."
- Rai, P. K; Lee, J; Kailasa, S. K; Kwon, E. E; Tsang, Y. F; Ok, Y. S; & Kim, K. H. 2018. "A Critical Review of Ferrate(VI)-Based Remediation of Soil and Groundwater." *Environmental Research* 160: 420–48.
- Reid, M. C; Maillard, J; Bagnoud, A; Falquet, L; Le Vo, P; & Bernier-Latmani, R. 2017. "Arsenic Methylation Dynamics in a Rice Paddy Soil Anaerobic Enrichment Culture." *Environmental Science & Technology* 51(18): 10546–54.
- Reuer, M. K; Bower, N. W; Koball, Jed, H; Hinojosa, E; De la Torre Marcas, M; Hurtado S; J; & Echevarría, S. 2012. "Lead, Arsenic, and Cadmium Contamination and Its Impact on Children's Health in La Oroya, Peru." *ISRN Public Health* 2012: 1–12.

- Richardson, S. D; Plewa, M. J; Wagner, E. D; Schoeny, R; & Demarini, D. M. 2007. "Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of Regulated and Emerging Disinfection by-Products in Drinking Water: A Review and Roadmap for Research." *Mutation research* 636(1–3): 178–242.
- Rush, James D, Zhongwei Zhao, ; Benon H J Bielski. 1996. "Reaction of Ferrate (VI)/Ferrate (V) with Hydrogen Peroxide and Superoxide Anion - a Stopped-Flow and Premix Pulse Radiolysis Study." *Free Radical Research* 24(3): 187–98. h
- Samanta, Gautam, ; Dennis A Clifford. 2005. "Preservation of Inorganic Arsenic Species in Groundwater." *Environmental Science & Technology* 39(22): 8877–82.
- Sánchez-Rodas, D, W T Corns, B Chen, ; P B Stockwell. 2010. "Atomic Fluorescence Spectrometry: A Suitable Detection Technique in Speciation Studies for Arsenic, Selenium, Antimony and Mercury." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25(7): 933–46.
- Schmidbaur, Hubert. 2018. "The History and the Current Revival of the Oxo Chemistry of Iron in Its Highest Oxidation States: FeVI- FeVIII." *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*.
- Schreyer, J M, and L T Ockerman. 1951. "Stability of Ferrate(VI) Ion in Aqueous Solution." *Analytical Chemistry* 23(9): 1312–14.
- Schreyer, J M, G.W Thompson, ; L.T. Ockerman. 1950a. "Oxidation of Chromium (III) with Potassium Ferrate (VI)." *Analytical Chemistry* 22(11): 1426–27.
- Schreyer, J M, G W Thompson, ; L T Ockerman. 1950b. "Ferrate Oxidimetry." *Analytical Chemistry* 22(5): 691–92.
- Serrano, M; Montesinos, I; Cardador, M. J; Silva, M; & Gallego, M. 2015. "Seasonal Evaluation of the Presence of 46 Disinfection By-Products throughout a Drinking Water Treatment Plant." *The Science of the total environment* 517: 246–58.
- Sharma, Virender K. 2002. "Potassium Ferrate(VI): An Environmentally Friendly Oxidant." *Advances in Environmental Research* 6(2): 143–56.
- . 2013. "Oxidation of β -Lactam Antibiotics by Ferrate(VI)." *Chemical Engineering Journal* 221: 446–51.

- Sharma, Virender K; Wayne Rivera, Jeremy O. Smith, ; Brandon O'Brien. 1998. "Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Cyanide." *Environmental Science & Technology* 32(17): 2608–13.
- Sharma, Virender K. 2011. "Oxidation of Inorganic Contaminants by Ferrates (VI, V, and IV)--Kinetics and Mechanisms: A Review." *Journal of environmental management* 92(4): 1051–73.
- Shaukat, Farooq, ; Bari Abdul. 1986. "Tertiary Treatment with Ferrate and Ozone." *Journal of Environmental Engineering* 112(2): 301–10.
- Shih, Ming Cheng. 2005. "An Overview of Arsenic Removal by Pressure-Driven Membrane Processes." *Desalination* 172(1): 85–97.
- Sigrist, Mirna E, ; Horacio R Beldoménico. 2004. "Determination of Inorganic Arsenic Species by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry with Variable Sodium Tetrahydroborate Concentrations." *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 59(7): 1041–45.
- Silva Puelles, María del Rosario. 2018. "Evaluación del Grado de Afectación de La Calidad Del Agua Del Rio Tumbes y Propuesta de Recuperación Sector Peruano – Año 2011 Al 2014." Universidad Nacional de Tumbes.
- Smichowski, Patricia, ; Darío Gómez. 2015. "Chapter 8 - Spectroscopic and Chromatographic Techniques and Methodologies for the Determination of Metals, Metalloids and Ions in Atmospheric Aerosols." In *Monitoring of Air Pollutants*, ed. Patricia B C B T - Comprehensive Analytical Chemistry Forbes. Elsevier, 239–66.
- Song, Yang, ; Greg M Swain. 2007. "Total Inorganic Arsenic Detection in Real Water Samples Using Anodic Stripping Voltammetry and a Gold-Coated Diamond Thin-Film Electrode." *Analytica Chimica Acta* 593(1): 7–12.
- Sun, X; Zhang, Q; Liang, H; Ying, L; Xiangxu, M; & Sharma, V. K. 2016. "Ferrate(VI) as a Greener Oxidant: Electrochemical Generation and Treatment of Phenol." *Journal of Hazardous Materials* 319: 130–36.
- Templeton, D. M; Ariese, F; Cornelis, R; Danielsson, L.-G; Muntau, H; van Leeuwen, H; & Lobinski, R. 2000. "Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological

- Approaches (IUPAC Recommendations 2000).” *Pure and Applied Chemistry* 72(8): 1453–70.
- Tiwari, Diwakar, ; Seung-Mok Lee. 2011. “Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical.” In *Waste Water - Treatment and Reutilization*, ed. Fernando Sebastián García Einschlag. INTECH, 241–76.
- Tiwari, Diwakar, Lalsaimawia Sailo, ; Lalramnghaki Pachuau. 2014. “Remediation of Aquatic Environment Contaminated with the Iminodiacetic Acid Metal Complexes Using Ferrate(VI).” *Separation and Purification Technology* 132: 77–83.
- Tyson, Julian. 2013. “The Determination of Arsenic Compounds: A Critical Review” eds. A Troiani, A Bouklouze, and P Campíns-Falcó. *ISRN Analytical Chemistry* 2013: 835371.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2000. *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water*.
- . 2003. *Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems*.
- van Geen, A; Bravo, C; Gil, V; Sherpa, S; & Jack, D. 2012. “Lead Exposure from Soil in Peruvian Mining Towns: A National Assessment Supported by Two Contrasting Examples.” *Bulletin of the World Health Organization* 90(12): 878–86.
- van Genuchten, Case M, Susan E a Addy, Jasquelin Peña, ; Ashok J Gadgil. 2012. “Removing Arsenic from Synthetic Groundwater with Iron Electrocoagulation: An Fe and As K-Edge EXAFS Study.” *Environmental science & technology* 46(2): 986–94.
- van Olphen, H. 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Venkatadri, A. S; W. F. Wagner, ; H. H. Bauer. 1971. “Ferrate(VI) Analysis by Cyclic Voltammetry.” *Analytical Chemistry* 43(8): 1115–19.
- Waite, Thomas D. 1979. “Feasibility of Wastewater Treatment with Ferrate.” *Journal of the Environmental Engineering Division* 105(6): 1023–34.
- Wang, Hongyu, Yibing Liu, Fancheng Zeng, ; Song Shuang. 2015. “Electrochemical Synthesis of Ferrate (VI) by Regular Anodic Replacement.” *Int. J. Electrochem. Sci.* 10: 7966–76.

- Wang, X; Rathinasabapathi, B; Oliveira, L. M. de, Guilherme, L. R. G; & Ma, L. Q. 2012. "Bacteria-Mediated Arsenic Oxidation and Reduction in the Growth Media of Arsenic Hyperaccumulator *Pteris Vittata*." *Environmental Science & Technology* 46(20): 11259–66.
- Wang, X; Rathinasabapathi, B; Oliveira, L. M. de, Guilherme, L. R. G; & Ma, L. Q. 2014. "Removal of As(III) and As(V) by Ferric Salts Coagulation – Implications of Particle Size and Zeta Potential of Precipitates." *Separation and Purification Technology* 135: 64–71.
- Welz, Bernhard, Youzhaoh He, ; Michael Sperling. 1993. "Flow Injection On-Line Acid Digestion and Pre-Reduction of Arsenic for Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry-a Feasibility Study." *Talanta* 40(12): 1917–26.
- WHO. 2010. *Exposure to Arsenic: A Major Public Health Concern*. Geneva.
- . 2012. "Arsenic. Media Center. Fact Sheet N°372."
- Winefordner, James D, ; Robert C Elser. 1971. "Atomic Fluorescence Spectrometry." *Analytical Chemistry* 43(4): 24A-42a. <https://doi.org/10.1021/ac60299a028>.
- Wise, J.M; D.C. Noble, C.E. Vidal, ; L.B. Gustafson. 2004. "Geology and Structural Control of the Huancavelica Mercury District, Central Peru." *Abstracts with Programs—Geological Society of America* 36(4): 22.
- Wu, J; Cai, Y; Zhang, M; Zhou, J; Zhou, X; Shu, W; Zhang, J; Huang, X; Qian, G; & Deng, Y. 2019. "Enhancing Oxidative Capability of Ferrate(VI) for Oxidative Destruction of Phenol in Water through Intercalation of Ferrate(VI) into Layered Double Hydroxide." *Applied Clay Science* 171: 48–56.
- Xiao, Lei, Gregory G Wildgoose, ; Richard G Compton. 2008. "Sensitive Electrochemical Detection of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle Modified Carbon Nanotubes via Anodic Stripping Voltammetry." *Analytica Chimica Acta* 620(1): 44–49.
- Xie, Xiande, ; Hefa Cheng. 2019. "A Simple Treatment Method for Phenylarsenic Compounds: Oxidation by Ferrate (VI) and Simultaneous Removal of the Arsenate Released with in Situ Formed Fe(III) Oxide-Hydroxide." *Environment International* 127: 730–41.
- Xin, S; Nin, C; Gong, Y; Ma, J; Bi, X; & Jiang, B. 2018. "A Full-Wave Rectified Alternating

- Current Wireless Electrocoagulation Strategy for the Oxidative Remediation of As(III) in Simulated Anoxic Groundwater.” *Chemical Engineering Journal* 351: 1047–55.
- Xu, J; Ding, W; Wu, F; Mailhot, G; Zhou, D; & Hanna, K. 2016. “Rapid Catalytic Oxidation of Arsenite to Arsenate in an Iron(III)/Sulfite System under Visible Light.” *Applied Catalysis B: Environmental* 186: 56–61.
- Yan, Xiu Ping, Robert Kerrich, ; M. Jim Hendry. 2000. “Distribution of Arsenic(III), Arsenic(V) and Total Inorganic Arsenic in Porewaters from a Thick till and Clay-Rich Aquitard Sequence, Saskatchewan, Canada.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(15): 2637–48.
- Yang, B; Ying, G.-G; Zhao, J.-L; Liu, S; Zhou, L.-J; & Chen, F. 2012. “Removal of Selected Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) during Ferrate(VI) Treatment of Secondary Wastewater Effluents.” *Water research* 46(7): 2194–2204.
- Yang, En-long, Jing-jing Shi, ; Hai-chao Liang. 2012. “On-Line Electrochemical Production of Ferrate (VI) for Odor Control.” *Electrochimica Acta* 63: 369–74.
- Yang, T; Wang, L; Liu, Y.-L; Zhang, W; Cheng, H.-J; Liu, M.-C; & Ma, J. 2019. “Ferrate Oxidation of Bisphenol F and Removal of Oxidation Products with Ferrate Resulted Particles.” *Chemical Engineering Journal*: 123167.
- Yang, X; Guo, W; Zhang, X; Chen, F; Ye, T; & Liu, W. 2013. “Formation of Disinfection By-Products after Pre-Oxidation with Chlorine Dioxide or Ferrate.” *Water research* 47(15): 5856–64.
- Yates, Brian J; Radek Zboril, ; Virender K. Sharma. 2014a. “Engineering Aspects of Ferrate in Water and Wastewater Treatment-a Review.” *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 49(14): 1603–14.
- . 2014b. “Engineering Aspects of Ferrate in Water and Wastewater Treatment-a Review.” *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 49(14): 1603–14.
- Yngard, Ria A; Virender K. Sharma, Jan Filip, ; Radek Zboril. 2008. “Ferrate(VI) Oxidation of Weak-Acid Dissociable Cyanides.” *Environmental Science & Technology* 42(8):

3005–10.

- Yokota, H; Tanabe, K; Sezaki, M; Akiyoshi, Y; Miyata, T; Kawahara, K; Tsushima, S; Hironaka, H; Takafuji, H; Rahman, M; Ahmad, S. ; Sayed, M. H. S. ; & Faruquee, M. 2001. “Arsenic Contamination of Ground and Pond Water and Water Purification System Using Pond Water in Bangladesh.” *Engineering Geology* 60(1–4): 323–31.
- Zhai, W; Wong, M. T; Luo, F; Hashmi, M. Z; Liu, X; Edwards, E. A; Tang, X; & Xu, J. 2017. “Arsenic Methylation and Its Relationship to Abundance and Diversity of ArsM Genes in Composting Manure.” *Scientific Reports* 7: 42198.
- Zhang, Miao-Rong, ; Ge-Bo Pan. 2017. “Porous GaN Electrode for Anodic Stripping Voltammetry of Silver(I).” *Talanta* 165: 540–44.
- Zhao-yang, Z; Deyang, J; Wenting, M; Yu, C; Qing, W; Lu, H; Hongliang, Z; Zhongming, W; Yixin, Z; Kasper, N; & Tao, L. 2018. “‘Dry’ Chemistry of Ferrate(VI): A Solvent-Free Mechanochemical Way for Versatile Green Oxidation.” *Angewandte Chemie* 0(ja).
- Zhou, S; Shao, Y; Gao, N; Zhu, S; Li, L; Deng, J; & Zhu, M. 2014. “Removal of Microcystis Aeruginosa by Potassium Ferrate (VI): Impacts on Cells Integrity, Intracellular Organic Matter Release and Disinfection by-Products Formation.” *Chemical Engineering Journal* 251: 304–9.