

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

TITULADA

ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE NANOPARTÍCULAS

DE TiO_2 , $TiO_2 - Fe$ Y TiO_2 IMPREGNADAS EN

CARBÓN ACTIVADO PARA LA REMOCIÓN DE

ARSÉNICO

PRESENTADA POR:

FERNANDO MIGUEL ANDRES OSCCO CHOQUE

ASESOR:

Dr. JOSÉ LUIS SOLÍS VÉLIZ

LIMA-PERÚ

2014

Agradecimiento

Un agradecimiento a las diferentes entidades, tales como el Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI) que me otorgó una beca para optar el título profesional, al Instituto de investigación de la Facultad de Ciencias (IdI-FC-UNI) de la Universidad Nacional de Ingeniería que me brindó su apoyo para poder realizar los análisis respectivos, al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCyTEC) del Perú que permitió la compra de insumos requeridos en el presente trabajo, a la Universidad de Oulu, Finlandia por el apoyo en los análisis de las muestras por microscopia electrónica y por ultimo al grupo de óptica de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por permitirme utilizar su espectrofotómetro UV.

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. José Solís, asesor del presente trabajo, y a la Dra. Mónica Gómez por la orientación, por el seguimiento y la supervisión continúa. De igual manera agradecer a mi compañera de laboratorio, Vanessa Martinez por sus acertados comentarios en el procedimiento experimental de la tesis.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo de mi madre.

A todos ellos, muchas gracias.

Resumen

Esta tesis inicia con la síntesis de tres grupos de agentes de remoción; nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de titanio modificado con hierro ($TiO_2 - Fe^{2+}$) y dióxido de titanio impregnado en carbón activado ($TiO_2 - CA$), por el método de Sol-Gel asistido por ultrasonido. Como segundo paso fue la caracterización estructural y morfológica de estos grupos. Como último paso fue el estudio de la capacidad de remoción de arsénico (As) por adsorción.

El proceso de síntesis del TiO_2 tuvo como inicio el isopropóxido de titanio, cuya fórmula química es $C_{12}H_{28}O_4Ti$, que fue disuelta en etanol para luego estar en un baño de radiación ultrasónica por un periodo de 3 horas, y finalmente las nanopartículas fueron sinterizadas por 1 hora a $350^\circ C$. El material obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X obteniendo como resultado la fase anatasa del dióxido de titanio, y un dominio cristalino promedio de 10 nm. El estudio morfológico se realizó por microscopia electrónica de barrido, obteniendo conglomerados cristalinos con forma esférica y diámetros entre 200 y 300 nm.

La modificación del TiO_2 con hierro ($TiO_2 - Fe^{2+}$) se realizó empleando soluciones de sulfato de hierro pentahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) a diferentes concentraciones. Se logró verificar que se obtuvo un compuesto entre TiO_2 y Fe por Espectroscopia de Energía Dispersiva, obteniéndose una distribución heterogénea del hierro en el TiO_2 .

La obtención del material compuesto carbón activado-óxido de titanio ($TiO_2 - CA$) se realizó por el método de Sol-Gel asistido por sonoquímica usando isopropóxido de titanio y carbón activado comercial en diferentes relaciones de volumen-peso, en una solución alcohólica. Se pudo observar por microscopia electrónica de barrido un contraste de grises en la superficie del carbón activado y se presume que es una película de TiO_2 sobre la superficie del carbón activado.

La evaluación de la eficiencia de la adsorción de Arsénico se realizó para tres diferentes sistemas: nanopartículas de TiO_2 , nanopartículas de TiO_2 modificadas con

hierro ($TiO_2 - Fe^{2+}$) y el material compósito con carbón activado ($TiO_2 - CA$). El proceso se realizó iluminando la solución con radiación UV, una lámpara Osram Vitalux, y con agitación constante. La cuantificación de la remoción de arsénico se realizó por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito.

Los resultados de remoción de arsénico mostraron una excelente capacidad de remoción de los tres grupos estudiados. Las nanopartículas de TiO_2 bajo la influencia de luz UV remueven más de 97% en tan solo 5 min demostrando una rápida remoción. Las nanopartículas de TiO_2 modificadas con Fe y bajo la influencia de la luz UV remueven prácticamente el 100% de arsénico al cabo de una hora superando a las nanopartículas de TiO_2 a las mismas condiciones, pues estas llegan a remover un porcentaje de 98% en 5 min. La mejor muestra del grupo de $TiO_2 - CA$ logró remover más del 94% de arsénico en 5 min y prácticamente el 100% en una hora.

Indice

Agradecimientos	I
Resumen	II
Índice	IV
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	X
I Introducción	1
II Objetivos	3
III Marco teórico	3
1. Descripción del proceso Sol-Gel	3
2. Descripción de los fenómenos involucrados	5
2.1. Fotocatálisis	5
2.2. Radiación de ultrasonido-Sonicación .	6
2.3. Adsorción	8
2.3.1. Tipos de adsorción	9
2.3.2. Adsorción del Arsénico	9
3. Descripción de las propiedades físico-químicas de los elementos y compuestos estudiados	10
3.1. Arsénico	10
3.1.1. El arsénico en el agua y en el aire	11

3.1.2. Comportamiento del arsénico respecto al pH	12
3.2. Dióxido de titanio (TiO_2)	14
3.3. Hierro (Fe).	16
3.4. Carbón activado (CA).	16
4. Descripción de las técnicas de caracterización y evaluación	17
4.1. Difracción de rayos X	17
4.2. Microscopía Electrónica de Barrido	22
4.3. Espectrómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito	24
IV Proceso experimental	26
5. Síntesis de los tres diferentes sistemas de nanopartículas	27
5.1. Síntesis de TiO_2	28
5.2. Síntesis de $TiO_2 - Fe^{2+}$	28
5.3. Impregnación de TiO_2 al carbón activado	29
6. Proceso de fotocatalisis	30
7. Proceso de evaluación de la adsorción y remoción de arsénico	33
V Resultados y discusiones	35
8. Análisis por DRX de las nanopartículas de TiO_2	35
9. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido	36
9.1. Nanopartículas de TiO_2	36
9.2. Nanopartículas de $TiO_2 - Fe^{2+}$	38
9.3. Nanopartículas de TiO_2 impregnadas en el carbón activado	38
10. Resultados por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)	40

11. Análisis de adsorción y remoción de arsénico	43
VI Conclusiones	47
VII Sugerencias para futuros trabajos	48
Bibliografía	49

Indice de figuras

1.	Países con acuíferos y aguas superficiales con altas concentraciones de arsénico [1].	2
2.	Esquema del proceso de Sol-Gel (imagen modificada de la referencia [2]).	4
3.	Rango de las frecuencias del sonido [3].	7
4.	Ciclo de vida una burbuja en el fenómeno de cavitación [4].	8
5.	Diagrama de potenciales redox (Eh) vs. acidez del medio para especies acuosas de arsénico en el sistema $As - O_2 - H_2O$ [5].	13
6.	Especies de As. (A) Especies del As (III) en función del pH. (B) Especies del As (V) en función del pH [5].	14
7.	Estructuras cristalinas del TiO_2 . A: Rutilo. B: Anatasa. C: Brookita [6].	15
8.	Espectro de rayos X generados por el choque de un haz de electrones contra un blanco metálico [7].	18
9.	Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg) [8].	19
10.	Pico de difracción, donde $B_{1/2}$ es el ancho del pico cuando la intensidad es la mitad de la intensidad máxima [8].	20
11.	Esquema del funcionamiento del MEB (BSE= electrones retrodispersados, SE= electrones secundarios, SC= corriente de muestra, EBIC= corriente inducida del haz de electrones, CRT= tubo de rayos catódicos [9].	23
12.	Procesos producidos en la interacción del haz primario (PE) y la muestra [9].	24
13.	Esquema de los constituyentes de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica [5].	25
14.	Procesos que se llevan a cabo en el tubo de grafito [10].	26

15.	Disposición del erlenmeyer en el equipo de ultrasonido para la síntesis de nanopartículas.	27
16.	Imagen de la cámara donde se realizaron los procesos de fotocatalisis.	31
17.	Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux [11].	31
18.	Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux medido en el laboratorio de fotometría-UNI.	32
19.	Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux en la zona UV, medido por el área de óptica de la PUCP.	32
20.	Disposición del vaso de precipitado respecto a la lámpara Ultra-Vitalux.	33
21.	Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 , donde la línea roja muestra el ajuste por el método de Rietveld.	36
22.	Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de las nanopartículas de TiO_2 . (A) Magnificación de 34.63 KX y (B) 75.69 KX.	37
23.	Micrografías por MEB de las muestras de TiO_2 modificadas con Fe. La micrografía (A) a una magnificación de 34.34 KX y la micrografía (B) a una magnificación de 100.42KX.	38
24.	Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 01$. (A) Magnificación de 9.23 KX y (B) 82.25 KX.	39
25.	Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 5$. (A) Magnificación de 8.21 KX y (B) 10.31 KX.	39
26.	Micrografías de la impregnación de TiO_2 al CA por el proceso TiO_2 -AC-5-5.	40
27.	Micrografías por EDS de $TiO_2 - Fe^{2+}$.	41
28.	Micrografías por EDS de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 01$.	41

29.	Micrografías por EDS de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 5$.	42
30.	Micrografías por EDS de la muestra $TiO_2 - AC - 5 - 5$.	42
31.	Comportamiento de la adsorción de As usando TiO_2 a partir del tiempo 0 min. B) Comportamiento de adsorción de As a partir del tiempo de 5 min.	45
32.	Comportamiento de la adsorción de As usando TiO_2 modificada con Fe en comparación de solo TiO_2 bajo luz UV a partir del tiempo 0 min (A) y a partir de los 5 min (B).	46
33.	A)Comportamiento de la adsorción de As usando TiO_2 impregnadas en CA a partir del tiempo 0 minutos. B) Comportamiento de adsorción de As a partir del tiempo de 5 minutos.	47

Indice de tablas

1.	Arsenato, sus productos de disociación y las constantes de disociación [5].	12
2.	Arsenito, sus productos de disociación y las constantes de disociación [5].	12
3.	Propiedades físicas del TiO_2 [6].	15
4.	Limite de detección de algunos elementos por el FAAS o GFAAS.	24
5.	Procesos que se llevan a cabo en el tubo de grafito.	26
6.	Características de los procesos de impregnación de las nanopartículas de TiO_2 en CA.	30
7.	Etapas del proceso de evaluación de la adsorción de arsénico en la cámara oscura.	34
8.	Masa molar de los elementos o compuestos estudiados.	43
9.	Relación atómica experimental y teórica entre los elementos estudiados.	43
10.	Resultados de la remoción de As.	44

Parte I

Introducción

La contaminación de As en el agua es un problema que se tiene en más de 70 países [1] como se puede apreciar en la Figura 1, incluyendo en el nuestro, esto conlleva a un problema de salud alarmante, pues el arsénico ha sido clasificado por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, comúnmente llamado IARC por las siglas de su nombre en inglés *International Agency for Research on Cancer*, como un agente cancerígeno para humanos [12] con base en estudios epidemiológicos que relacionan la ingestión de arsénico en el agua de bebida y cáncer en la piel, y estudios ocupacionales que relacionan la exposición al arsénico y cáncer de pulmón.

El problema de descontaminación de arsénico viene siendo tema de discusión e investigación en muchos países. En algunos de ellos con una elevada contaminación, como por ejemplo Antofagasta-Chile, donde alrededor de 500 000 personas estuvieron expuestas a agua contaminada cuya concentración de As era de 800 $\mu\text{g}/\text{l}$ desde 1958 hasta 1970, que es cuando se instaló una planta de remoción donde se pudo tratar el agua y reducir la concentración a un valor alrededor de 40 $\mu\text{g}/\text{l}$ [13].

El límite superior de concentración de arsénico en aguas para consumo humano, dado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), ha ido disminuyendo con el paso del tiempo. Las *Normas Internacionales para el Agua Potable* de la OMS de 1958 recomendaron 0.2mg/l como concentración máxima para el arsénico, luego este valor se redujo hasta 0.05mg/l en las normas internacional de 1963 y se mantuvo en las Normas Internacionales de 1971. El límite de 0.05mg/l también se mantuvo para las Guías para la calidad de agua potable, publicada en 1984. En las Guías de 1993 se fijó un valor de 0.01mg/l [14]. En el Perú, el ministerio de salud, según el “Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano” culminado

el 26 de setiembre del 2010 y a través del D.S. N° 031-2010-SA establece que el límite superior de concentración de arsénico para el agua de consumo humano es de 0.01mg/l [15].

Actualmente existe mucha información sobre métodos de remoción de Arsénico como ósmosis inversa [16], adsorción [17] [18] [19], entre otros . Algunos de los materiales más usados para la remoción de Arsénico por adsorción son el Fe, el dióxido de titanio (también conocido como titania) y el carbón activado donde han dado buenos resultados. Casos más concretos en el Perú, son por ejemplo, el uso de TiO_2 en la zona de Tacna-Perú [20] o el uso de alambres de hierro en la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM) [21].

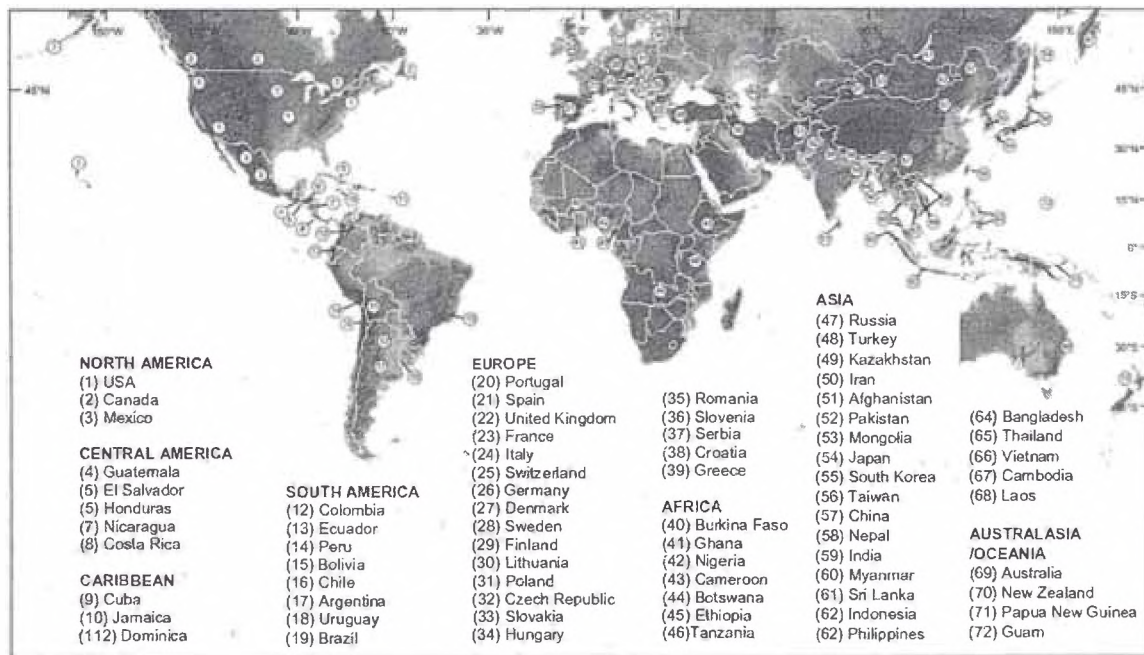


Figura 1: Países con acuíferos y aguas superficiales con altas concentraciones de arsénico [1].

Parte II

Objetivos

Los objetivos de la presente tesis son:

- La síntesis, caracterización estructural y morfológica, de tres sistemas que fueron sintetizados por Sol-Gel asistido por ultrasonido:
 - Nanopartículas de TiO_2 .
 - Nanopartículas de TiO_2 modificados con Fe ($TiO_2 - Fe^{2+}$).
 - Nanopartículas de TiO_2 impregnadas en carbón activado ($TiO_2 - CA$).
- Estudio de las propiedades de remoción de As de los tres sistemas antes presentados

Parte III

Marco teórico

En esta sección se presenta el fundamento del proceso de Sol-Gel, los fenómenos físico-químicos, las propiedades de los elementos usados y las técnicas de caracterización que se desarrollaron en la presente tesis.

1. Descripción del proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y en sus propiedades. Los beneficios de esta técnica de síntesis con relación a otras técnicas de fabricación radican en la versatilidad de la misma, así como en los bajos costos que ella demanda [22].

Se denomina “Sol” a una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, estas partículas sólidas deben tener un tamaño de 1-1000 nm para que la fuerza gravitacional sea despreciable [2]. Y al “Gel” se denomina como una red (porosa) tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido.

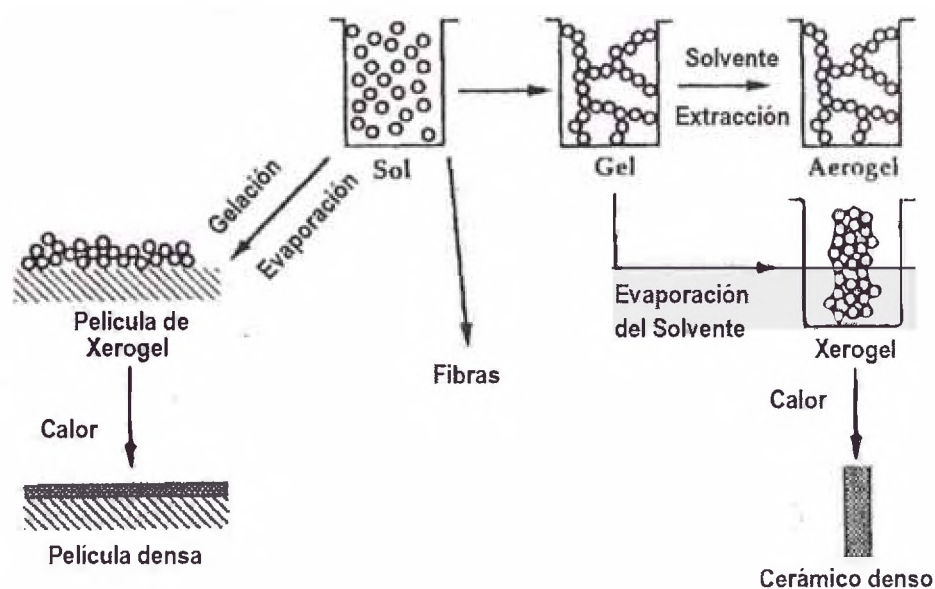
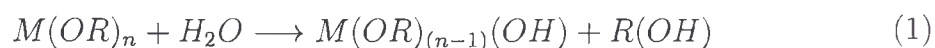


Figura 2: Esquema del proceso de Sol-Gel (imagen modificada de la referencia [2]).

Definimos Sol-Gel de manera bastante amplia como la preparación de materiales cerámicos por preparación de un Sol, gelificación del Sol por reacciones de hidrólisis y condensación [2] [23]. La eliminación del disolvente para obtención del Gel tiene diferentes caminos y dependiendo de eso se obtiene diferentes resultados (Figura 2) [24].

Para el caso de un alcóxido las reacciones de hidrólisis (Ecuación 1) y condensación (Ecuación 2) serán las siguientes:





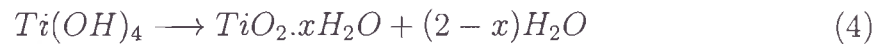
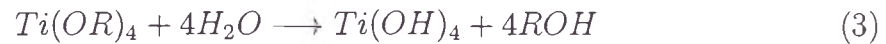
Donde

R: es un grupo alquilo

O: oxígeno

M: ión metálico u otro tipo de catión

Los grupos alcóxido más frecuentes para la síntesis del dióxido de titanio suelen ser cadenas de 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) carbonos. Las reacciones de hidrólisis (Ecuación 4) y condensación (Ecuación 3) pueden ser expresadas como sigue [25]:



2. Descripción de los fenómenos involucrados

En la presente tesis se utiliza el dióxido de titanio (TiO_2) en fase anatasa, este compuesto ha demostrado tener buenas cualidades fotocatalíticas.

Las síntesis de los materiales en esta tesis, TiO_2 , $TiO_2 - Fe^{2+}$ y $TiO_2 - CA$, fueron por Sol-Gel asistida por ultrasonido, y el ultrasonido conlleva a la formación de burbujas con cualidades de alta presión y temperatura. El colapso de estas burbujas se llama cavitación.

2.1. Fotocatálisis

La catálisis es el proceso por el cual la velocidad de reacción aumenta, y la fotocatalisis es el incremento de la reacción debido a la acción de luz [26] y comenzó a ser atractivo para la ciencia y para las aplicaciones porque se puede usar el sol, obteniendo un proceso sencillo. La fotocatalisis es un proceso en donde un catalizador, generalmente un semiconductor, absorbe un fotón de luz y este proceso genera un par electrón-hueco. Este par electrón-hueco del incremento de la

velocidad de la reacción química.

La fotocatalisis se suele dividir en 2 partes. Se denomina fotocatalisis homogénea cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, y se denomina fotocatalisis heterogénea cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases.

En el año 1972 A. Fujishima y K. Honda [27] alcanzaron la división del agua con radiación UV (fotocatalisis del agua) usando un electrodo de TiO_2 y un contraelectrodo de platino en un electrolito acuoso. Generando así un espectro de posibilidades para esta tecnología para convertir la energía solar en energía química mediante semiconductores. Una de las aplicaciones recientes es la purificación de agua usando la oxidación fotocatalítica de polvos o películas de TiO_2 . Actualmente la fotocatalisis heterogénea es usada en una variedad de aplicaciones, una de ellas es la descontaminación de aguas [28].

2.2. Radiación de ultrasonido-Sonicación

El uso del ultrasonido en química (sonoquímica) puede ser utilizada en distintas aplicaciones como limpieza, descontaminación de superficies, en biología, medicina, entre otros [3].

Este método proporciona al químico o físico una metodología de síntesis distinta con un amplio potencial; el efecto del ultrasonido sobre las reacciones químicas se debe principalmente a la cavitación, que es un proceso físico de creación, crecimiento e implosión de burbujas gaseosas en el líquido irradiado. Este fenómeno de cavitación influye en la reacción debido a que en los puntos de la implosión se producen temperaturas y presiones muy altas (llamados "hot spot"); condiciones que favorecen los procesos químicos [26].

Los rangos de frecuencia de sonido se dividen de la siguiente forma (Figura 3):

- El rango en la cual una persona joven puede percibir sonidos esta entre 20 Hz y 20 KHz, y va disminuyendo con la edad.

- El ultrasonido convencional, que va de 20 a 100 KHz, cuyo uso es la limpieza y últimamente la sonoquímica.
- El rango extendido para sonoquímica, que va de 20 KHz a 2 MHz; que se extiende también para la sonoquímica con el fenómeno de cavitación.
- El diagnóstico de ultrasonido, que va de 2 MHz a más; generalmente es usado con propósitos médicos. La máquina de ultrasonido, en este rango, envía ondas sonoras de alta frecuencia que hacen eco en las estructuras corporales y un computador recibe dichas ondas reflejadas y las utiliza para crear una imagen [3].

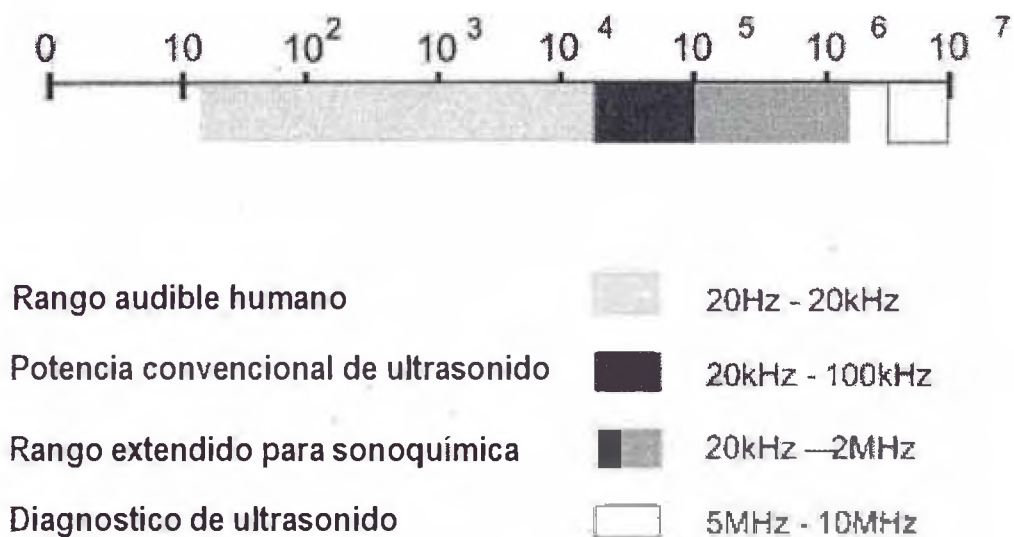


Figura 3: Rango de las frecuencias del sonido [3].

Cavitación

El ultrasonido genera en el medio, en el que se aplica, una serie de ondas que se contraen y expanden (rarefacción); cuando la expansión es más fuerte que las fuerzas de atracción de las moléculas del medio se forman unas burbujas. Estas burbujas irán aumentando de tamaño tomando gas o vapor del medio hasta que la frecuencia de resonancia de estas coincida con la frecuencia aplicada; sin embargo

no será estable por la formación de nuevas burbujas y por la resonancia de otras burbujas a su alrededor. Como resultado la burbuja tiende a crecer repentinamente y colapsan por implosión; cuando se produce la implosión se crea un punto con una alta temperatura (alrededor de 5000°C), una alta presión (alrededor de 2000 atm) y una vida alrededor de $350\ \mu\text{s}$ [29]. Este proceso se denomina cavitación. La Figura 4 muestra una imagen del proceso de cavitación.

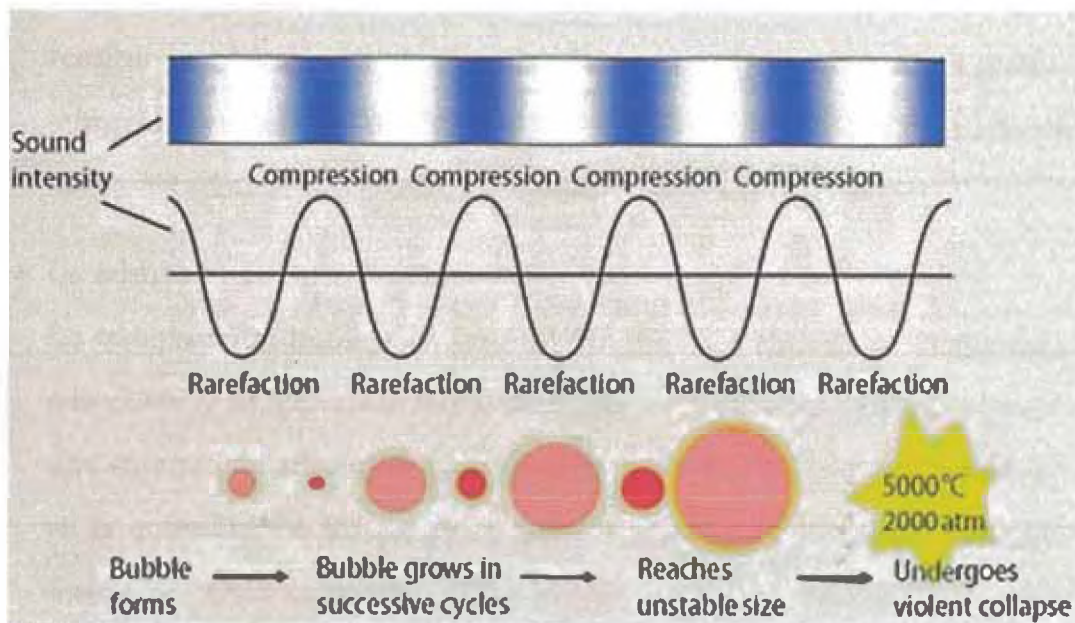


Figura 4: Ciclo de vida una burbuja en el fenómeno de cavitación [4].

2.3. Adsorción

La adsorción es un importante fenómeno en los procesos físicos, químicos y biológicos; y se entiende como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre 2 fases (es decir la capa de interfase) [30]. El carbón activado es uno de los materiales más usados para el tratamiento de agua y aguas residuales por su característica de ser un excelente adsorbente.

El material que adsorbe se denomina el adsorbente, y el material que se adsorbe el adsorbato [30].

2.3.1. Tipos de adsorción

La adsorción se puede clasificar en 2 tipos dependiendo de las fuerzas involucradas:

- La adsorción física o fisisorción:

La adsorción física es aquella adsorción que se tiene cuando las fuerzas que unen al adsorbato y al adsorbente son fuerzas de Van Der Waals. Cabe resaltar que las fuerzas de Van Der Waals son débiles con una entalpia de adsorción que esta entre 5 y 40 KJ/mol, y la fisisorción es independiente de las características electrónicas del adsorbato y adsorbente [31].

- La adsorción química o quimisorción:

La quimisorción implica un intercambio de electrones de las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente formando un enlace químico con una entalpia de adsorción que esta entre 40 y 800 KJ/mol. El hecho de que en la quimisorción haya enlaces químicos implica que es más fuerte que la fisisorción. Otra característica importante es que la quimisorción se da en puntos específicos de la superficie del adsorbente, mientras que la fisisorción no es específica [31].

2.3.2. Adsorción del Arsénico

El carbón activado es uno de los elementos más utilizados para adsorber arsénico (As); sin embargo existen otros materiales que también sirven como adsorbentes del As, como [32]:

- Alúmina activada, con una composición similar a Al_2O_3 , en el cual el agua a tratar se pasa a través de un lecho fijo que contiene dicha sustancia. Es muy efectivo para remover As (V) y el pH debe estar cerca de 8.
- Hierro y otros óxidos.
- Adsorbentes naturales: bentonitas, sílices, etc.

3. Descripción de las propiedades físico-químicas de los elementos y compuestos estudiados

A continuación se presenta las propiedades físico-químicas de los elementos y/o compuestos empleados. Estos fueron arsénico, dióxido de titanio, hierro y carbón activado.

3.1. Arsénico

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y en la biósfera ($\sim 5 \times 10^{-4}$ % de la corteza terrestre) [5] y es uno de los elementos más abundantes de la tierra, se encuentra entre los 20 más abundantes [33], y está presente en 4 diferentes estados de valencia que son: As^{3-} , As^0 , As^{3+} y As^{5+} [32] donde predomina el arsenato, As^{5+} , y arsenito, As^{3+} .

Es bien conocido que el arsénico es un muy toxico para la salud humana y responsable de una enfermedad crónica llamada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), que culmina con lesiones en la piel como hiperpigmentaciones, hiperqueratosis, entre otros y cáncer [33]. La enfermedad de HACRE fue descubierta en Córdoba-Argentina en 1913 y al principio se trató como casos aislados de intoxicación con arsénico, pero debido al aumento de pacientes con los mismos síntomas y fue llamada enfermedad de Bell Ville; en esta zona el agua llegaba a tener niveles de arsénico de 1000 $\mu\text{g/l}$. En 1917 la enfermedad de Bell Ville se denominó HACRE y en 1982 se comprobó que la fuente de esta enfermedad era la contaminación de arsénico [33].

La toxicidad del arsénico decrece de la siguiente forma:

Arsina > forma inorgánica del As(III) > forma orgánica del As(III) > forma inorgánica del As(V) > forma orgánica del As(V) > arsonio y por último el arsénico en su forma elemental [34].

La *International Agency for Research on Cancer* (IARC) ha declarado al arsénico como un agente cancerígeno para los humanos [12] y la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha declarada como límite máximo de concentración de arsénico $10 \mu\text{g/l}$ para el agua de consumo humano [14]. En el Perú, el ministerio de salud también como límite máximo de concentración de arsénico $10 \mu\text{g/l}$ para el agua de bebida [15].

3.1.1. El arsénico en el agua y en el aire

El arsénico en el agua se suele presentar, generalmente, en As (III) y As (V) en forma inorgánica y su concentración varía dependiendo de qué tipo de aguas se traten [33]:

- Agua de mar: menor a $2 \mu\text{g/l}$.
- Aguas superficiales: entre 1 y $10 \mu\text{g/l}$.
- Aguas geoquímicas y asociadas a la actividad geotermal: niveles elevados pues depende de la zona.

El límite máximo dado por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE.UU. (OSHA) para la concentración de arsénico en el aire en lugares de trabajo es de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [35] y el límite máximo permisible para la emisión gaseosa de arsénico según el Ministerio de Energía y Minas de la República del Perú es de $25 \text{mg}/\text{Nm}^3$ (Nm^3 : metro cubico a condiciones de 0°C y 1 atm) [36]. La concentración de arsénico en el aire depende de la zona en la cual se mida [33]:

- En zonas rurales: entre 1 y $10 \text{ng}/\text{m}^3$
- En zonas urbanas: cerca de $20 \text{ng}/\text{m}^3$
- Cerca de las plantas de la quema de carbón: hasta $1000 \text{ng}/\text{m}^3$

3.1.2. Comportamiento del arsénico respecto al pH

En esta sección se detalla el comportamiento de las formas inorgánicas del arsénico con estados de oxidación de As (V) y As (III) respecto al pH y al potencial redox (Eh); pues como se mencionó en la sección 3.1.1 el arsénico en el agua se encuentra generalmente como As (V) y As (III).

Los productos de disociación y las constantes de disociación del arsenato (As^{+5}) se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Arsenato, sus productos de disociación y las constantes de disociación [5].

Arsenato	Productos de disociación	Constante de disociación (pKa)
H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$pK_{a1}=2.3; pK_{a2}= 6.8;$ $pK_{a3}=11.6$
	$HAsO_4^{2-}$	
	AsO_4^{3-}	

Mientras que las formas y las constantes de disociación del arsenito (As^{+3}) se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Arsenito, sus productos de disociación y las constantes de disociación [5].

Arsenito	Productos de disociación	Constante de disociación (pKa)
H_3AsO_3	$H_4AsO_3^+$	$pK_{a1}=9.2; pK_{a2}=12.7$
	$H_2AsO_3^-$	
	$HAsO_3^{2-}$	
	AsO_3^{3-}	

El hecho de que las constantes de disociación del arsenito sean mayores que las constantes de disociación del arsenato, implica que el arsenato se combina más fácilmente con otros compuestos haciendo que su remoción sea más eficiente [32]. El estado de oxidación del As y por lo tanto su movilidad están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 5).

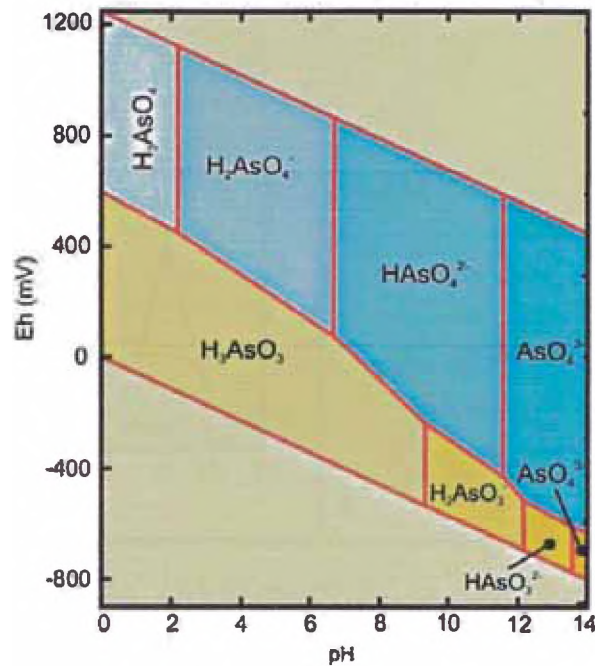


Figura 5: Diagrama de potenciales redox (Eh) vs. acidez del medio para especies acuosas de arsénico en el sistema $As - O_2 - H_2O$ [5].

Tanto el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad [5].

Dependiendo del valor del pH de la solución puede obtenerse la especie y la proporción de la especie del As. Por ejemplo para aguas subterráneas contaminadas con As se suele encontrar con un pH entre 6.5 a 8.5. A partir del dato del pH podemos tener una idea general de la especie del As considerando que estado de oxidación tiene.

Generalmente el As (V) es más predominante que el As (III), bajo condiciones oxidantes [5].

En la Figura 6 se muestra la especiación de As (III) y As (V) en función del pH.

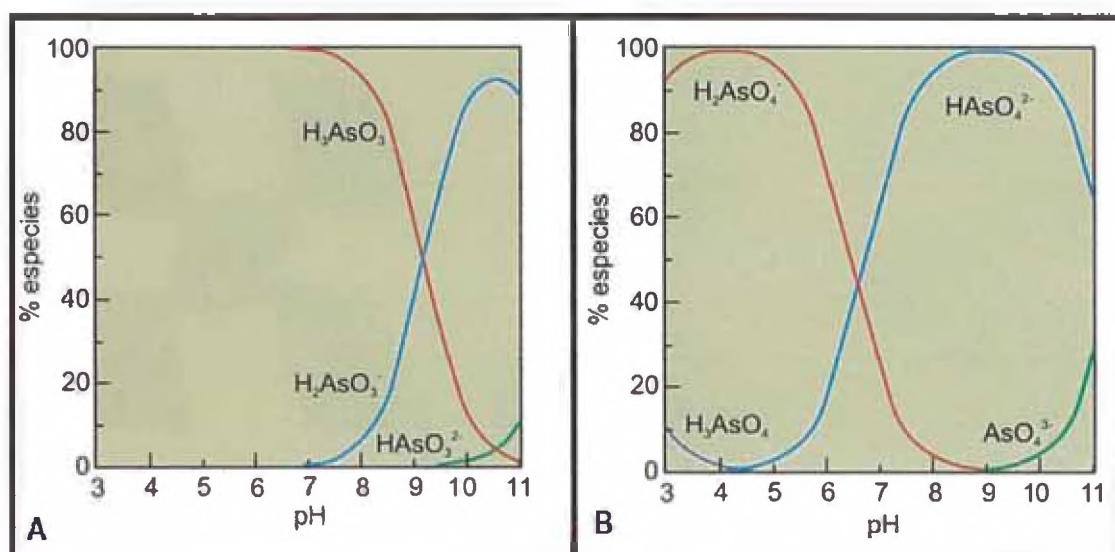


Figura 6: Especies de As. (A) Especies del As (III) en función del pH. (B) Especies del As (V) en función del pH [5].

3.2. Dióxido de titanio (TiO_2)

El titanio es un elemento que se encuentra en el grupo IV B y periodo 4, y su estado de oxidación más estable es +4.

El dióxido de titanio tiene tres distintas fases cristalinas: anatasa, brookita y rutilo; y es un material usado ampliamente en diferentes aplicaciones, como pintura [37], sensores de gas [38], aplicaciones fotovoltaicas [39] [40], entre otras [41]. Pero la que más nos interesa, en esta tesis, es la aplicación de purificación de agua debido a sus características fotocatalíticas.

La fase anatasa tiene un ancho de banda de 3.2 eV y la fase rutilo tiene 3.0 eV [42] [43]. De estas 2 fases la que tiene mejor actividad fotocatalítica es la anatasa [42] [44] [45], probablemente debido a un área específica superior, una diferencia de *band gap* o diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores [44]. La Figura 7 muestra las estructuras cristalinas de las tres fases del dióxido de titanio: anatasa, brookita y rutilo; y en la Tabla 3 se encuentra una comparación de las características físicas de cada una de las especies cristalinas.

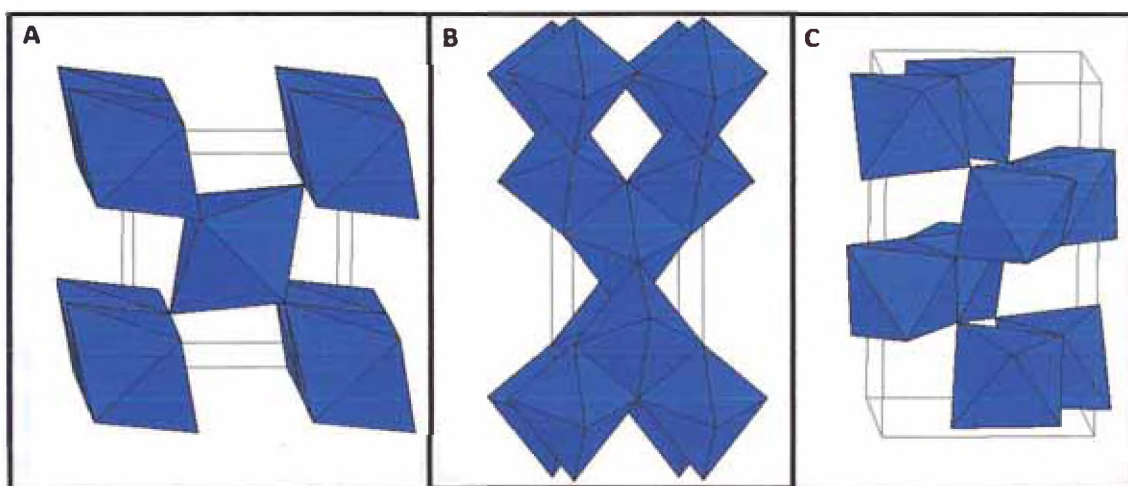


Figura 7: Estructuras cristalinas del TiO_2 . A: Rutilo. B: Anatasa. C: Brookita [6].

Tabla 3: Propiedades físicas del TiO_2 [6].

	RUTILO	ANATASA	BROOKITA
Peso molecular [g/mol]	79.89	79.89	79.89
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómico
Celda unitaria			
a [Å]	4.5845	3.7842	9.184
b [Å]	4.5845	3.7842	5.447
c [Å]	2.9533	9.5146	5.145
Volumen[Å ³]	62.07	136.25	257.38
Volumen molar [m^3/mol]	18693	20156	19377
Densidad [Kg/m^3]	42743	3895	4123

En diferentes artículos científicos el TiO_2 ha sido estudiado por su capacidad de oxidación del arsénico, de As(III) a As(V), bajo radiación UV [46–48]. La radiación UV hace que el TiO_2 produzca electrones y huecos. Los huecos generados en la superficie del óxido, que tienen una alta capacidad de oxidar, son capaces de llevar el arsénico de As(III) a As(V) [34].

Otra de las capacidades del TiO_2 es la adsorción del arsénico. Según T.V. Nguyen et al. [34] las partículas de TiO_2 pudieron reducir la concentración de arsénico, partiendo de As(III), de $500\mu/l$ a valores menores de $10\mu g/l$ por fotocatalisis y una posterior adsorción [34].

3.3. Hierro (Fe).

El hierro es un elemento que se encuentra en el grupo 8 y periodo 4, y sus estados más comunes de oxidación son +2 y +3.

Algunos procedimientos de oxidación del arsénico se basan en el uso de hierro(0), hierro(II) y hierro(VI). Al principio puede parecer contrario a la intuición de que el hierro (0) o hierro (II) provocaría la oxidación del arsénico (III), pero en estos casos el hierro de menor valencia no es el oxidante, pero juega un papel importante en la oxidación por oxígeno o peróxido de hidrógeno. Cuando el arsénico (III) y el hierro (0) y/o (II) se oxidan, el hidróxido de hierro (III) formado sirve como un adsorbente para las especies de arsénico contaminantes [49].

Los óxidos de hierro son excelentes adsorbentes de una gran variedad de especies químicas, incluyendo iones metálicos [50], aniones inorgánicos [51] y algunos compuestos orgánicos [52].

Uno de los pioneros de síntesis de nanopartículas por sonoquímica fue Suslick, quien en 1991 [53] preparó nanopartículas de Fe por sonicación a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en una solución de ácida, obteniéndose Fe amorfo con tamaño de partícula entre 10 y 20 nm.

En el presente trabajo el precursor usado fue $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfato de hierro hepta hidratado, de la marca Merck y con una pureza mayor al 99.5 %, donde el Fe tiene un estado de oxidación de +2.

3.4. Carbón activado (CA).

El carbón activado (CA) es un carbón procesado (proceso de activación) que tiene una gran cantidad de poros, maximizando su área superficial [54]. El carbón activado puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 1 000 metros cuadrados, por gramo de carbón [55]. El proceso de activación puede ser por una gasificación selectiva de átomos de carbono (activación térmica) o si la activación implica el uso de ácido fosfórico se denomina activación química [55].

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) mide al poro basándose en su ancho, lo que representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de hendidura o el radio de un poro cilíndrico. Los poros en carbones activados se dividen en tres grupos: los microporos con diámetros de menos de 2 nm, mesoporos con diámetros de entre 2 y 50 nm, y los macroporos con diámetros mayores de 50 nm [54].

El carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones. Entre las aplicaciones ambientales tenemos tratamiento de agua de bebida, de aguas de subsuelo, aguas superficiales y aguas residuales generalmente es utilizado para descontaminar agua o aguas residuales; y en las aplicaciones comerciales está relacionada con la industria alimenticia, textil, farmacéutica, entre otras [31].

La adsorción de metales pesados como Hg, Pb, Cr entre otros que se encuentran en el agua es un problema de salud y el uso del carbón activado es un método ampliamente usado [56]. El arsénico no es ajeno a este método de remoción.

Otra propiedad importante del carbón activado es que puede usarse como soporte para impregnar otro material de remoción, como por ejemplo el Fe [57] o nanocristales de TiO_2 [58].

4. Descripción de las técnicas de caracterización y evaluación

A continuación se describe todas las técnicas utilizadas en el presente trabajo, como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito.

4.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda se encuentran en el rango de 10 a 10^{-3} nm y uno de los métodos de generación de los

mismos se produce cuando un haz de electrones es acelerado en un campo eléctrico y al chocar contra un blanco metálico se produce rayos X. El haz de electrones al interactuar con la materia debido a que pierde energía genera radiación. Genera 2 tipos de radiación; el primer tipo de radiación se llama radiación de frenado o Bremsstrahlung, y genera un espectro continuo de emisión cuya intensidad aumenta con el voltaje de aceleración de los electrones. El segundo tipo de radiación ocurre cuando el haz de electrones choca con los electrones de los elementos del blanco, excitando a estos últimos a un nivel de energía superior, luego cuando los electrones vuelven a su estado original emiten un espectro discreto (Figura 8) [7,8,59].

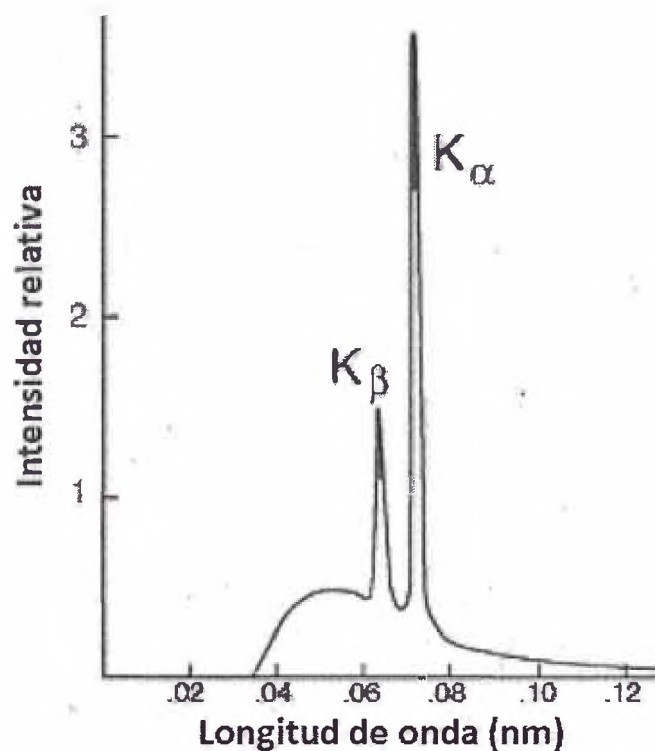


Figura 8: Espectro de rayos X generados por el choque de un haz de electrones contra un blanco metálico [7].

Cuando los rayos X difractados se combinan e interfieren de manera constructiva (Figura 9) se cumple la ley de Bragg [7](Ecuación 5), que dice que la diferencia de caminos ópticos recorridos por cada rayo debe ser igual a un número entero multiplicado por la longitud de onda del haz.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (5)$$

Dónde:

n : número entero positivo.

d : distancia interplanar.

θ : ángulo de incidencia.

λ : longitud de onda del haz incidente.

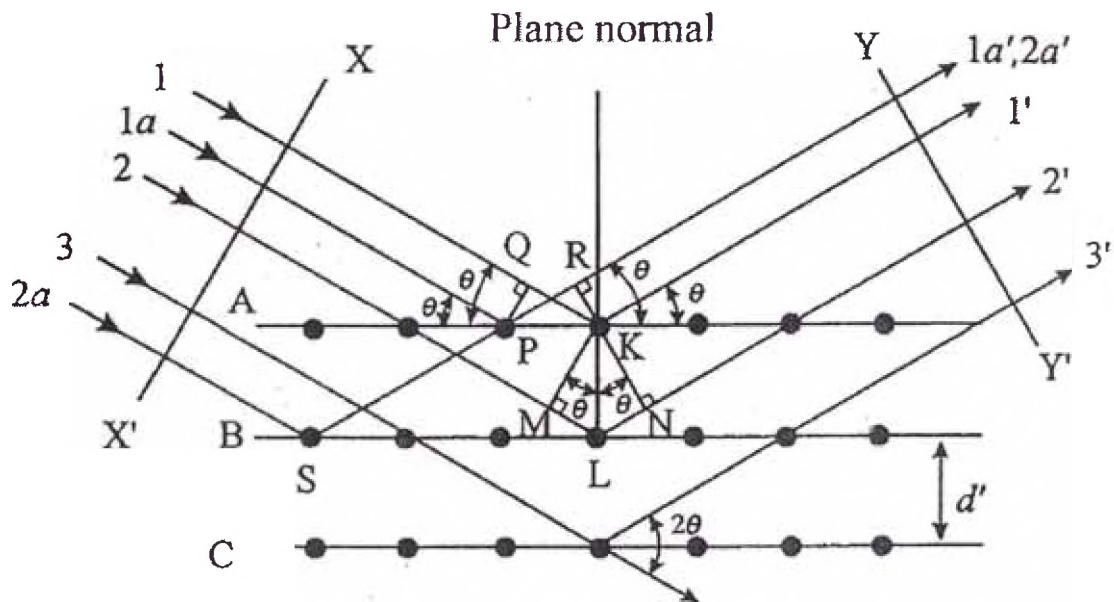


Figura 9: Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg) [8].

La difracción de rayos X (DRX) no solo se utiliza para determinar la fase de una sustancia desconocida, sino también sirve para determinar, en promedio, el tamaño de dominio cristalino (también llamado cristalito) a partir de las dimensiones de los picos del difractograma con la ecuación de Scherrer (Ecuación 6) donde $B_{1/2}$ es el ancho del pico (medido en radianes) cuando la intensidad del pico se encuentra en la mitad de la intensidad máxima, θ_B es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda del haz incidente (Figura 10) [7].

$$t = \frac{0,9\lambda}{B_{1/2}\cos\theta} \quad (6)$$

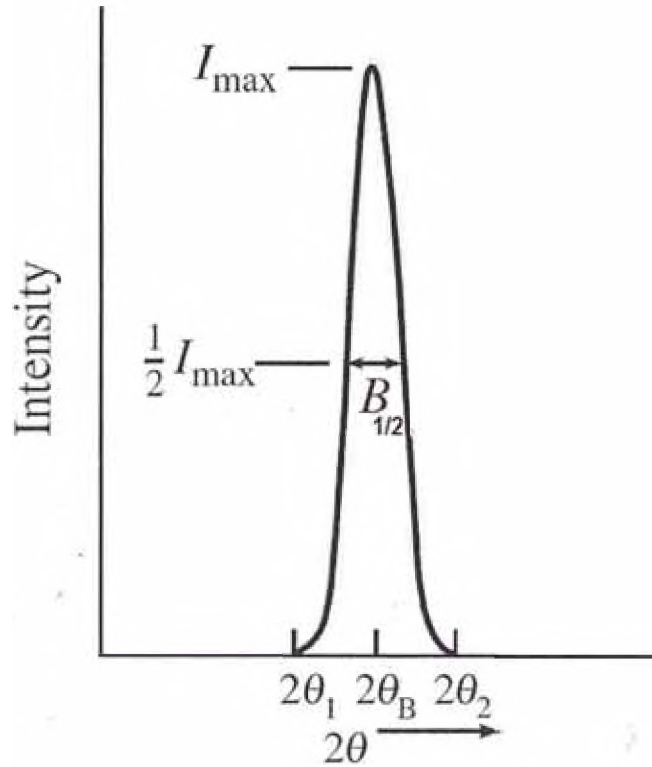


Figura 10: Pico de difracción, donde $B_{1/2}$ es el ancho del pico cuando la intensidad es la mitad de la intensidad máxima [8].

El modelo de difractómetro usado fue RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray con ánodo de Cu, operado con radiación CuK_λ ($\lambda = 0.15045 \text{ nm}$), en un montaje experimental convencional $\theta - 2\theta$.

Método de Rietveld

El método de Rietveld ([22, 60, 61]) consiste en ajustar un difractograma, obtenido experimentalmente, a un difractograma calculado de tal manera que la diferencia entre ambos sea lo mínimo posible. Para alcanzar esta convergencia se hacen variar los parámetros del difractograma calculado hasta llegar a una convergencia. El término a minimizar, S_y , se da en la Ecuación 7.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (7)$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} , es la intensidad calculada en el paso del i -ésimo del difractograma y la sumatoria se extiende a todo el difractograma, sin embargo solo los puntos donde ocurren las reflexiones proporcionan información útil.

Las intensidades calculadas, y_{cal} , son determinadas de la siguiente manera (Ecuación 8):

$$y_{cal} = s \sum_k L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \quad (8)$$

Donde “ s ” es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo, “ K ” representa el conjunto de índices de Miller: $h k l$, para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas (pseudo - Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría, y_{bi} es el valor de fondo para el i -ésimo punto, $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$, O_K es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción y F_K es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg, que usualmente tiene la forma de la Ecuación 9:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \text{sen}^2\theta/\lambda^2] \quad (9)$$

donde: h, k, l son los índices para la K -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad

de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica experimental de gran importancia para determinar las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales, pues está diseñado para analizar, en alta resolución, la morfología de los sólidos.

El MEB es similar al microscopio óptico con la relevante importancia que el MEB usa un haz de electrones y el microscopio óptico usa luz visible; esta diferencia implica una mayor resolución según la Ecuación 10, donde “ r ” es la distancia mínima a la que pueden estar dos puntos para que se distingan en la imagen, λ es la longitud de onda [62].

$$r \approx 0,5\lambda \quad (10)$$

El principio de funcionamiento del MEB se inicia con la generación de electrones, generalmente por el efecto termoiónico, para que estos electrones no regresen al metal se usa un cilindro de Wehnelt, luego estos electrones son acelerados por una diferencia de potencial que va puede ser entre 0.1 y 50 KV, debido a la repulsión eléctrica el haz de electrones tiende a separarse por ese motivo se usan lentes para condensarlo y un lente deflector para poder dirigir el haz y de esa forma hacer un barrido a la muestra (Figura 11) [62] [9].

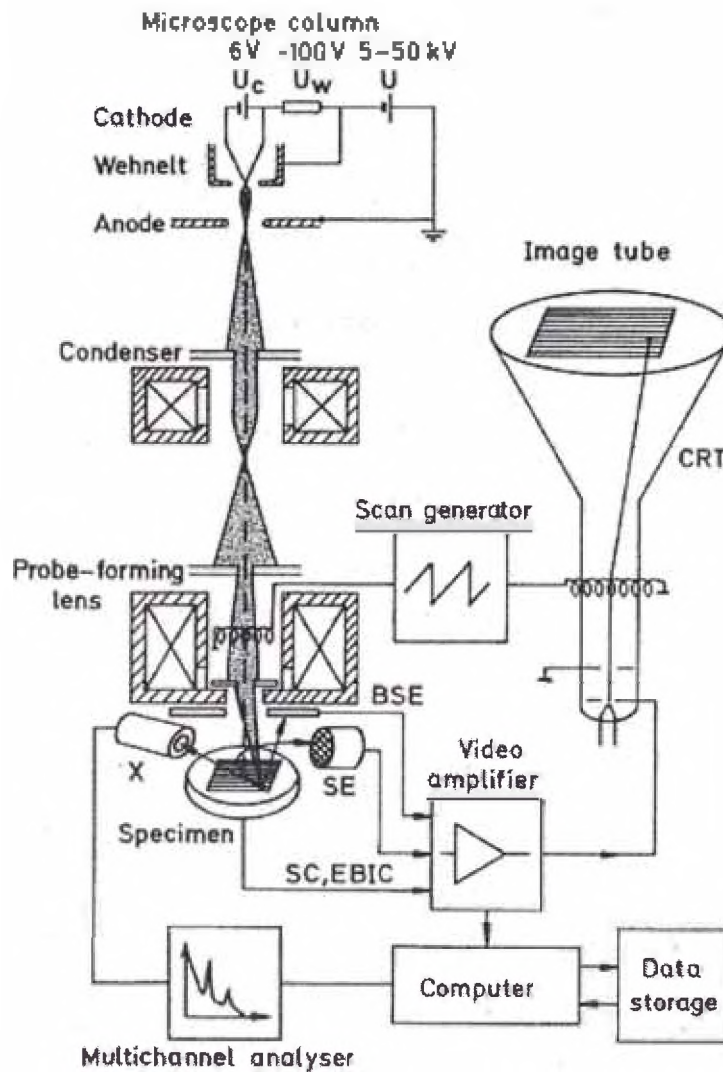


Figura 11: Esquema del funcionamiento del MEB (BSE= electrones retro-dispersados, SE= electrones secundarios, SC= corriente de muestra, EBIC= corriente inducida del haz de electrones, CRT= tubo de rayos catódicos [9]).

Cuando el haz de electrones impacta sobre la muestra ocurren diferentes procesos. Los procesos más importantes que se llevan a cabo son: electrones secundarios (SE), electrones retro-dispersados (BSE), electrones Auger (AE), rayos X (X), entre otros. Y la profundidad de acción del haz de electrones (R) con la muestra, donde se producen las interacciones antes mencionadas se encuentra entre 10 nm-10 μm (Figura 12) [9].

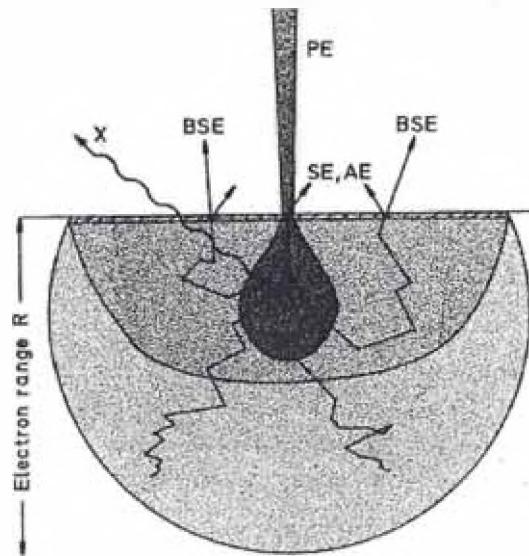


Figura 12: Procesos producidos en la interacción del haz primario (PE) y la muestra [9].

El microscopio electrónico de barrido usado en el presente trabajo fue Zeiss Sigma FESEM, de la Universidad de Oulu, Finlandia.

4.3. Espectrómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito

El espectrómetro de absorción atómica es una técnica capaz de determinar cuantitativamente la concentración de la mayoría de los elementos químicos. La Tabla 4 [63] muestra los límites de detección de algunos elementos por absorción atómica de llama (FAAS) y absorción atómica por horno de grafito (GFAAS).

Tabla 4: Limite de detección de algunos elementos por el FAAS o GFAAS.

Elemento	Limite de detección para FAAS (ppb)	Limite de detección para GFAAS (ppb)
Arsénico	100	1.0
Bario	8	0.2
Cadmio	1	0.01
Litio	0.5	1.0
Molibdeno	10	0.06
Selenio	100	0.2

El proceso por el cual el espectrómetro de absorción atómica puede medir la cantidad o concentración de un elemento consiste en tener los elementos de la muestra como átomos o iones elementales en estado gaseoso, esto se puede lograr mediante un proceso que se denomina atomización, estos átomos absorben la radiación incidente proveniente de una tubo de cátodo hueco específico para cada elemento; a medida que los átomos absorben más radiación incidente implica que el analito es más concentrado (Figura 13).

Los dos métodos más utilizados para lograr la atomización de la muestra incluyen la aplicación de una llama, Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), o el uso de energía electrotérmica con un horno de grafito, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). Este último es el que se ha usado en el presente trabajo y consta de un tubo de grafito de pequeñas dimensiones (alrededor de 5 cm de largo y 1 cm de diámetro) que tiene un pequeño agujero en la pared del tubo para colocar la muestra, en forma líquida, que se desea analizar y es calentada progresivamente por el paso de una corriente eléctrica [5].

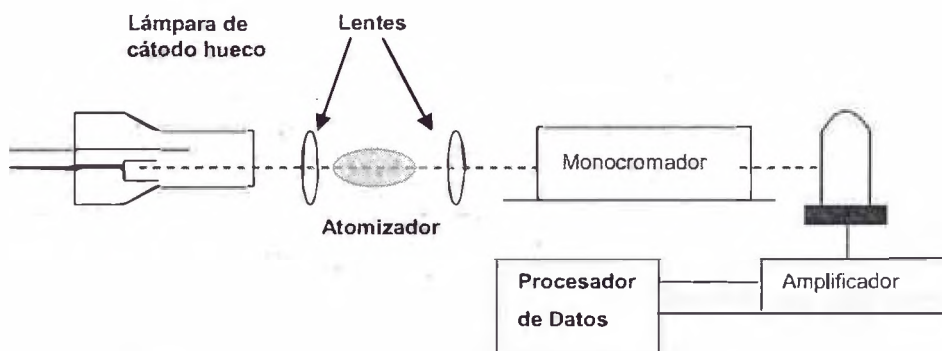


Figura 13: Esquema de los constituyentes de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica [5].

El proceso de atomización con el tubo de grafito consta de 3 etapas y una cuarta para la limpieza (Tabla 5), estos procesos se aprecian a través del tiempo en la Figura 14.

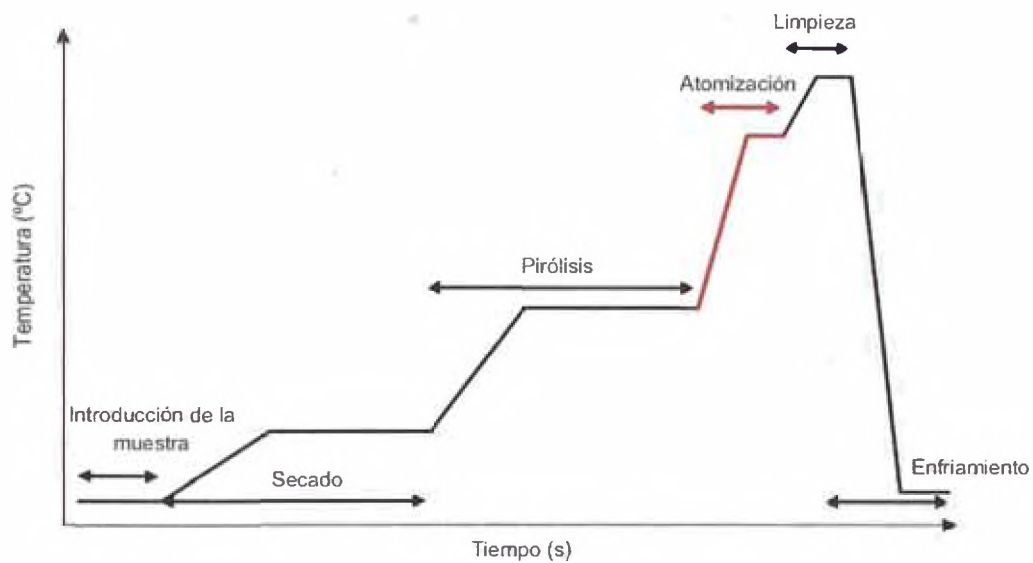


Figura 14: Procesos que se llevan a cabo en el tubo de grafito [10].

Tabla 5: Procesos que se llevan a cabo en el tubo de grafito.

Etapa	Descripción	Temperatura
Evaporación del solvente o secado	Evaporación del solvente por calentamiento sin afectar la cantidad de partículas del analito	La muestra es sometida a una temperatura algo inferior al solvente; entre 80 y 180°C
Calcinación de la muestra	El objetivo es remover la mayor parte de los componentes orgánicos sin afectar la cantidad del analito	La temperatura de calcinación esta entre 350 y 1600°C
Atomización	En esta etapa se eleva la temperatura rápidamente y se crea los átomos libres. Se mide la absorbancia en esta etapa	Las temperaturas llegan a 1800-2800°C, en un proceso rápido
Limpieza del tubo	La etapa de limpieza sirve para eliminar el material residual que queda en el tubo	Se eleva la temperatura unos cientos de grados más a la temperatura de atomización

La elección de usar el GFAAS, en vez de FAAS, es su capacidad de medir en el rango de partes por billón (ppb) y que necesita poca cantidad de muestra para el análisis.

Parte IV

Proceso experimental

Esta parte explica a detalle el procedimiento que se realizó para sintetizar los diferentes grupos de nanopartículas.

5. Síntesis de los tres diferentes sistemas de nanopartículas

En los procesos de síntesis de los nanopartículas se usó un equipo de ultrasonido de la marca: Cole-Parmer, modelo: 08891-26, con un frecuencia de $42\text{KHz} \pm 6\%$. La disposición del matraz de erlenmeyer en el equipo de ultrasonido, para sintetizar los diferentes sistemas de nanopartículas (TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{Fe}^{2+}$ y $\text{TiO}_2 - \text{CA}$), se muestra en la Figura 15.

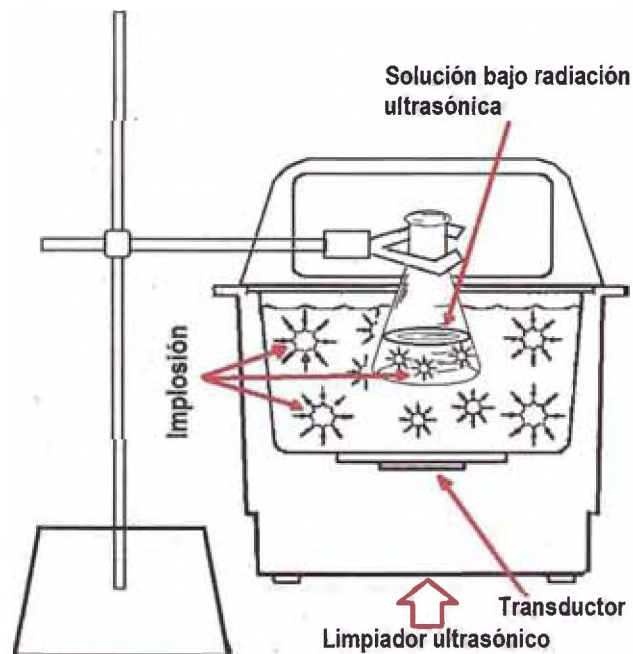


Figura 15: Disposición del erlenmeyer en el equipo de ultrasonido para la síntesis de nanopartículas.

El modelo de centrifugadora que se utilizó en todos los procesos de síntesis fue 5810 R de la marca Eppendorf, este equipo se encuentra en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias.

5.1. Síntesis de TiO_2

Los compuestos que se utilizaron fueron el isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) con una pureza mayor al 98 % y etanol (C_2H_5OH) con una pureza mayor al 99.9 %; ambos de la empresa Merck.

Se disolvió 10 ml del precursor, isopropóxido de titanio, en 40 ml de etanol, esta mezcla se sometió al ultrasonido (Figura 15) en las siguientes condiciones:

- 5 min de DEGAS, el proceso DEGAS es una característica del equipo de ultrasonido en el cual se elimina las burbujas de la solución.
- 60°C de temperatura de la solución.
- 3 horas de ultrasonido.

Después del proceso de ultrasonido se añadió a la mezcla 30 ml de agua destilada para separar la mayor cantidad de dióxido de titanio, luego la mezcla fue separada usando una centrifuga durante 10 min a 10 000 rpm, se retiró y se desechó el exceso de líquido quedándonos con un sustancia sólida y húmeda; esta última sustancia se sinterizó a 350°C por una hora. El peso promedio que se obtuvo fue de 2.4 g de TiO_2 en la fase anatasa, esta cantidad es reproducible. Este proceso ya ha sido antes reportado [64].

Esta muestra se codificó como TiO_2 .

5.2. Síntesis de $TiO_2 - Fe^{2+}$

El compuesto precursor fue el sulfato de hierro heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, de la marca Merck con una pureza del 99.5 %, donde el estado de oxidación del

hierro es +2.

El proceso de modificación del TiO_2 con Fe comenzó mezclando 0.112 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, que contiene 0.023 g de Fe (esta cantidad representa 1.5 % de 1.5 g de TiO_2), con 1.5 g de la síntesis de TiO_2 , mencionada en la sección 5.1, en 30 ml de etanol, luego la mezcla fue sometida a un baño de ultrasonido durante 90 min a una temperatura de solución de 60°C y luego del proceso previo de DEGAS de 5 min. La mezcla se centrifugó 10 min a 10 000 rpm, y se retiró el exceso de líquido. Por último se secó durante 2.5 h a 80°C. Los 0.023 g utilizados de la masa de Fe corresponde a 1.5 % de la masa utilizada de TiO_2 , que en este caso es 1.5 g. La muestra se denominó $TiO_2 - Fe^{2+}$.

La masa obtenida del $TiO_2 - Fe^{2+}$ fue en promedio 1.4 g usando 1.5 g de TiO_2 . Los resultados de masa del $TiO_2 - Fe^{2+}$ fueron reproducibles.

La relación molar, expresada en porcentaje, entre el Fe y el dióxido de titanio para la muestra $TiO_2 - Fe^{2+}$ fue 2.15 %.

5.3. Impregnación de TiO_2 al carbón activado

El CA con el que se trabajó fue de la marca Panreac. El proceso de impregnación del TiO_2 al CA fue asistido por sonoquímica y se realizó de tres maneras distintas, codificados por TiO_2 -AC-10-01, TiO_2 -AC-10-5 y TiO_2 -AC-5-5. Los tres procedimientos difieren en la relación del volumen del isopropóxido de titanio con la masa de carbón activado o en el tiempo de sonicación.

El proceso inició con la mezcla de isopropóxido de titanio y etanol en un matraz para luego llevarlo a un baño de ultrasonido por cierto tiempo, luego de este tiempo se añade una cantidad de CA y se continúa con el baño de ultrasonido; después se añade 20ml de agua destilada para extraer el máximo posible de soluto, luego se centrifuga a 10000 rpm por 10 minutos. Por último se lleva a sinterizar a una temperatura de 350°C por una hora.

En la Tabla 6 se muestra la cantidad de los reactivos utilizados, los tiempos en los

que las muestras estuvieron sometidas al baño de ultrasonido y el peso promedio obtenido en cada uno de los tres procesos. El tiempo de centrifugado y sinterizado fueron obviados porque son los mismos para los tres procesos. Cabe resaltar que en el punto 5.1 se obtuvo 2.4 g de TiO_2 a partir de la mezcla de 10 ml de isopropóxido de titanio y 40 ml de etanol, de tal manera se planteó una relación de 10 a 2.4 entre el volumen de isopropóxido de titanio y la masa de TiO_2 .

Tabla 6: Características de los procesos de impregnación de las nanopartículas de TiO_2 en CA.

	TiO ₂ -AC-10-01	TiO ₂ -AC-10-5	TiO ₂ -AC-5-5
Cantidad de reactivo			
Isopropóxido de titanio (ml)	10 ¹	10 ¹	5 ²
etanol (ml)	40	40	20
CA (g)	0.1	5	5
Tiempo de sonicación	50	50	90
Peso obtenido (g)	2.61	6.64	6.03

6. Proceso de fotocatalisis

Para realizar el proceso de fotocatalisis, se usó una cámara de paredes negras donde la fuente de radiación UV fue una lámpara Ultra-vitalux de la marca Osram (Figura 16) cuya potencia es de 300 W. El espectro de la lámpara en mención según el fabricante se muestra en la Figura 17, además de esto se midió el espectro de la lámpara en el rango de 350 a 850 nm en unidades Vatios por nanómetro el laboratorio de fotometría de la Universidad Nacional de Ingeniería(UNI) usando una esfera integradora, modelo LMS-400 de la marca Labsphere (Figura 18), y en el rango de 300 a 400 nm en la facultad de física de la Pontificia Universidad Católica del Perú(PUCP) usando un espectrómetro Ocean Optics, modelo HR2000+, en unidades arbitrarias (Figura 19).

¹A partir de la mezcla de 10 ml de isopropóxido de titanio y 40 ml de etanol se pudo obtener aproximadamente 2.4 g de TiO_2 (ítem 5.1).

²Se espera que a partir de la mezcla de 5 ml de isopropóxido de titanio y 20 ml de etanol se pueda obtener 1.2 g de TiO_2 .



Figura 16: Imagen de la cámara donde se realizaron los procesos de fotocatalisis.

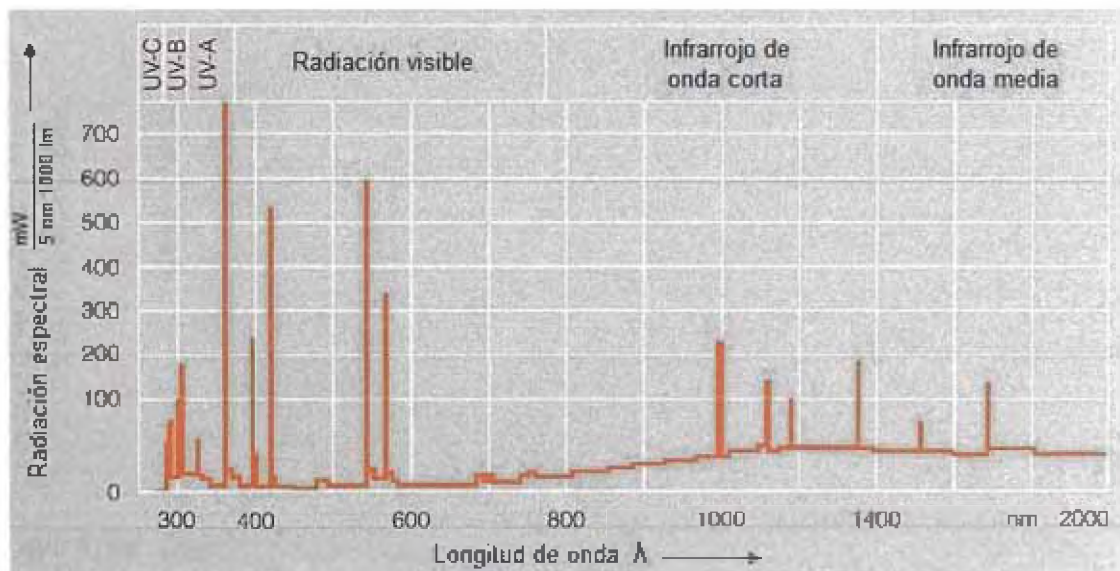


Figura 17: Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux [11].

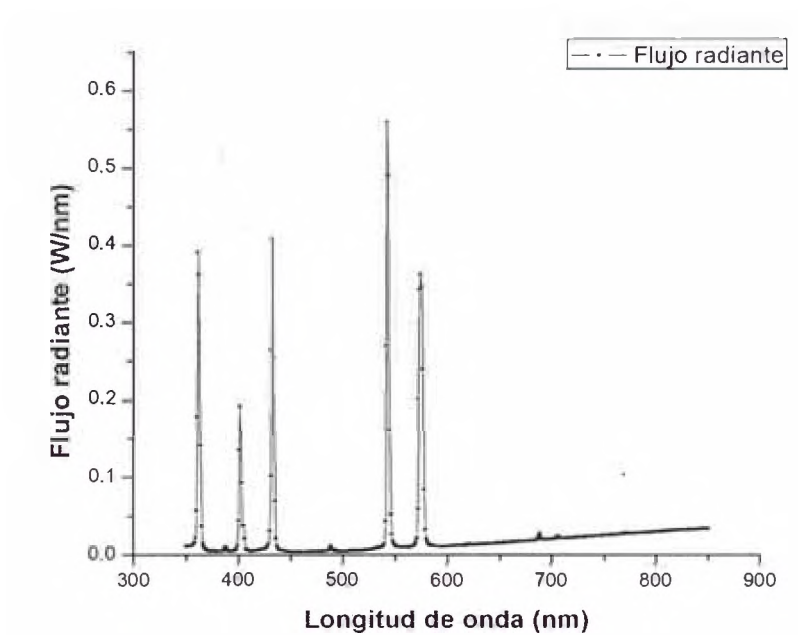


Figura 18: Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux medido en el laboratorio de fotometría-UNI.

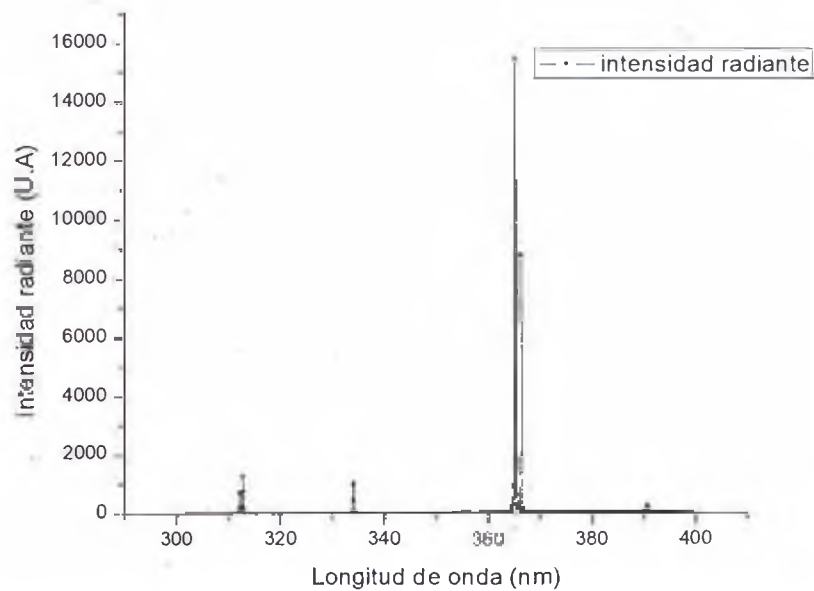


Figura 19: Espectro de la lámpara Ultra-Vitalux en la zona UV, medido por el área de óptica de la PUCP.

Debajo de la lámpara se ubicó un vaso de precipitado de 1 l, este vaso estuvo bajo agitación constante con la ayuda de un agitador magnético. La ubicación de

la lámpara fue a 40 cm de la base de la cámara oscura o a 25 cm de la base del vaso, tal como muestran las Figuras 16 y 20.



Figura 20: Disposición del vaso de precipitado respecto a la lámpara Ultra-Vitalux.

7. Proceso de evaluación de la adsorción y remoción de arsénico

El proceso se inicia con la extracción 15 ml (muestra cero) de la solución patrón, que tiene una concentración aproximada de 640 ppb de arsénico. Esta solución se somete a agitación constante con la ayuda de un agitador magnético de la marca VELP-scientifica, modelo ARE y una barra magnética en la cámara oscura y se añade 1 g de la sustancia cuya función será adsorber (TiO_2 , $TiO_2 - Fe^{2+}$ o $TiO_2 - CA$) el arsénico. Los pasos a partir de aquí son explicados a detalle en la Tabla 7.

Las cinco muestras inmediatamente después de ser extraídas, tomando el cuenta el respectivo tiempo luego de la irradiación, son centrifugadas usando el equipo

5810 R de la marca Eppendorf, por 5 min a 10 000 rpm, luego son filtradas por 8 min usando papel Whatman número 42 y acidificadas a un pH menor a 2 con la ayuda de ácido nítrico. Por ultimo son almacenadas en envases plásticos y opacos para su posterior análisis de concentración de As por espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito en la unidad de servicios de análisis químicos (USAQ) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Tabla 7: Etapas del proceso de evaluación de la adsorción de arsénico en la cámara oscura.

Tiempo (min)	Acción realizada	Comentario
0-5	Radiación UV	Lámpara ON
5-6	Apagado y extracción de la muestra	Lámpara OFF
6-8	Encendido de la lámpara	Estabilización del encendido de la lámpara
8-13	Radiación UV	Lámpara ON
13-14	Apagado y extracción de la muestra	Lámpara OFF
14-16	Encendido de la lámpara	Estabilización del encendido de la lámpara
16-26	Radiación UV	Lámpara ON
26-27	Apagado y extracción de la muestra	Lámpara OFF
27-29	Encendido de la lámpara	Estabilización del encendido de la lámpara
29-69	Radiación UV	Lámpara ON
69-70	Apagado y extracción de la muestra	Lámpara OFF

Las muestras que siguieron este proceso fueron TiO_2 , $TiO_2 - Fe^{2+}$, $TiO_2 - AC - 10 - 01$, $TiO_2 - AC - 10 - 5$ y $TiO_2 - AC - 5 - 5$. Obteniéndose 5 muestras para cada sustancia que han sido sometidas a 0, 5, 10, 20 y 60 minutos de radiación UV. Adicionalmente, se trabajó una vez más con el TiO_2 sin el efecto de la radiación UV pero respetando los tiempos mencionados en la Tabla 7. Las muestras fueron codificadas con [codigo del compuesto]-[con luz o sin luz]-[tiempo], por ejemplo $TiO_2 - Fe^{2+}$ -con luz-20min.

Parte V

Resultados y discusiones

Esta sección detalla los resultados de los análisis de las nanopartículas, en lo que concierne a composición y morfología, y la adsorción de As obtenida por el espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito.

8. Análisis por DRX de las nanopartículas de TiO_2

El resultado experimental del difractograma (puntos negros de la Figura 21) de la muestra sintetizada siguiendo el procedimiento mostrado en el ítem 5.1, usando una mezcla de isopropóxido de titanio y al etanol durante 3 h en un baño de ultrasonido, se obtuvo la fase anatasa del TiO_2 . Esta no fue la única información que se obtuvo del difractograma pues se logró obtener la información del tamaño del dominio cristalino de las nanopartículas de TiO_2 para lo cual se usó la fórmula de Scherrer y el refinamiento del difractograma por el método de Rietveld (línea roja de la Figura 21) con ayuda del programa comercial llamado TOPAS donde se ingresa la información de la fase cristalina y las condiciones experimentales: Fase anatasa, grupo espacial: I 4 1/a m d (141) Tetragonal, parámetros de red: $a=b= 3.7842 \text{ \AA}$ $c=9.5146 \text{ \AA}$, el radio del goniómetro y otros con lo que se logra el refinamiento del difractograma (línea roja en la Figura 21). El tamaño de cristalito o dominio hallado fue de 10 nm. La línea azul de la Figura 21 indica la diferencia entre el resultado experimental y el ajuste que realiza el programa TOPAS.

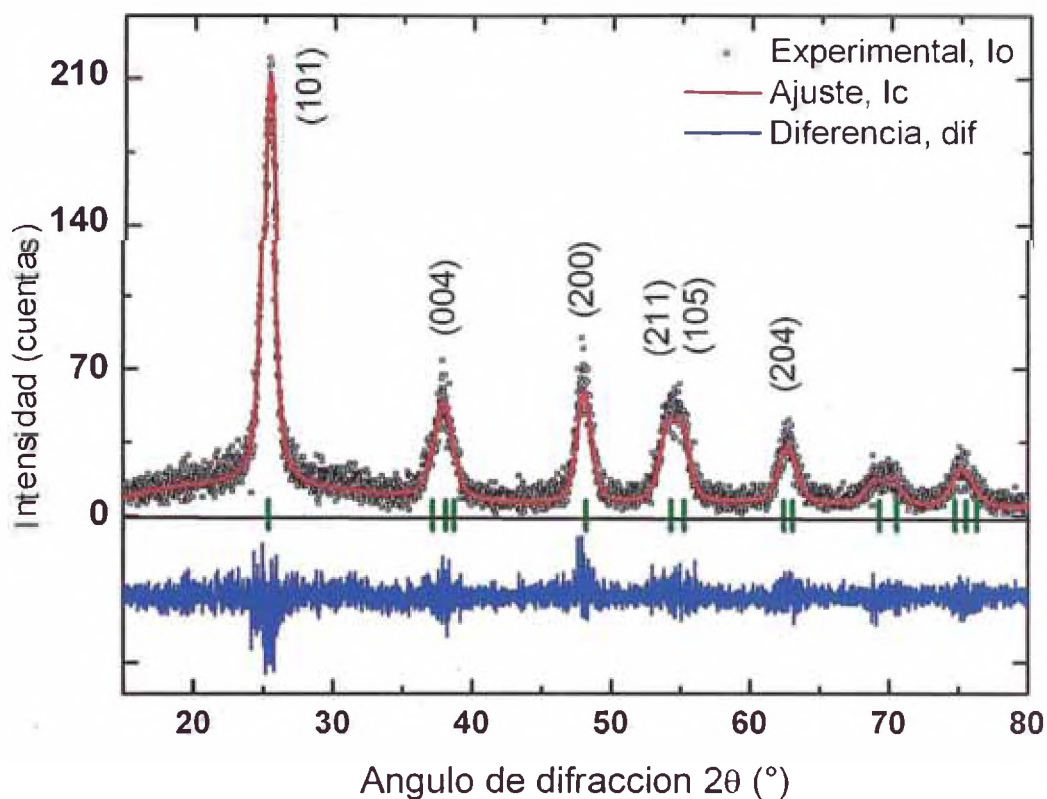


Figura 21: Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 , donde la línea roja muestra el ajuste por el método de Rietveld.

9. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

A continuación se detalla los resultados obtenidos del estudio morfológico de las nanopartículas de TiO_2 , del material compuesto $TiO_2 - Fe^{2+}$ y $TiO_2 - CA$, mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

9.1. Nanopartículas de TiO_2

En la Figura 22 se observa las micrografías por MEB de las nanopartículas de dióxido de titanio que fueron sintetizadas a partir de 10 ml de isopropóxido de titanio y 40 ml de etanol en un baño de ultrasonido que duró 3 h (se explicó mayor detalle en el ítem 5.1). Estas nanopartículas de TiO_2 fueron las que utilizaron

para obtener el material compuesto por Fe ($TiO_2 - Fe^{2+}$) y CA ($TiO_2 - CA$). En la micrografía mostrada en la Figura 22A, se observa cualitativamente que los conglomerados cristalinos están homogéneamente distribuidos. Mientras que en la micrografía de la Figura 22B, se puede apreciar con mayor detalle que los conglomerados cristalinos del TiO_2 que poseen una forma esférica con un diámetro entre 200 y 300 nm. Este valor no se refiere al tamaño del dominio cristalino de 10 nm que fue hallado por DRX.

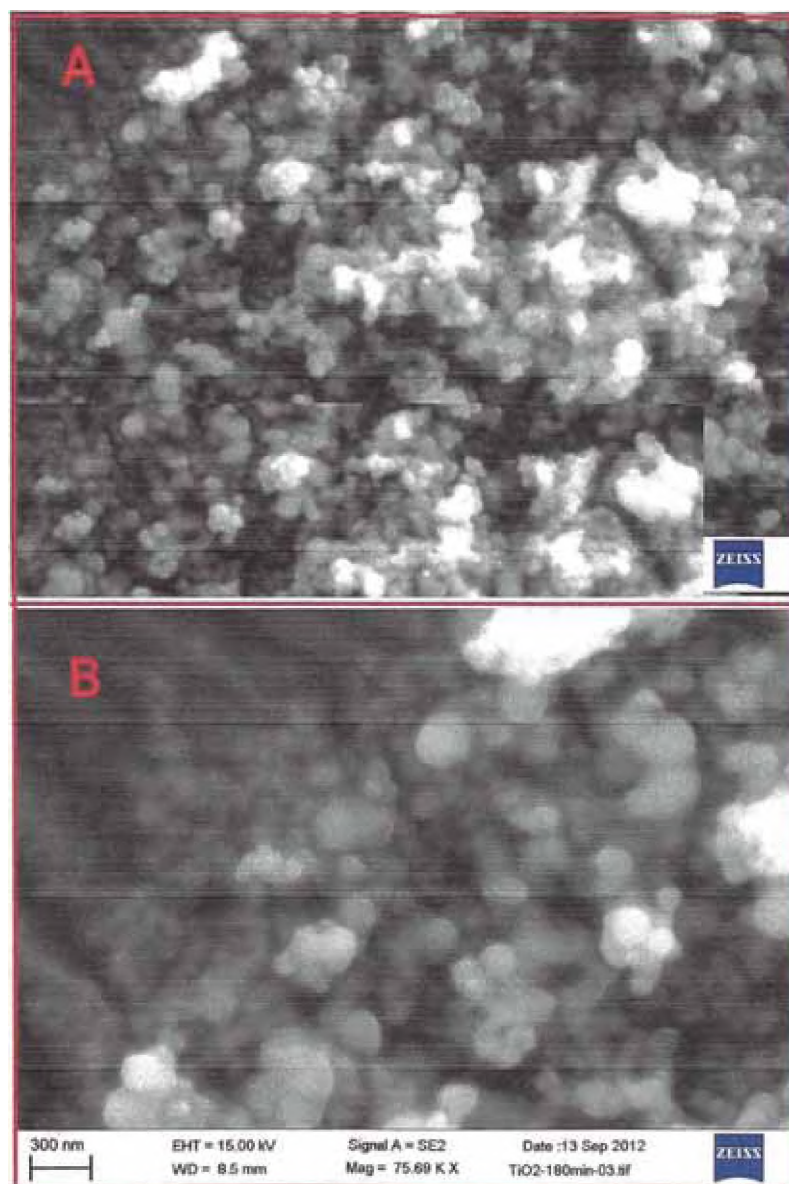


Figura 22: Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de las nanopartículas de TiO_2 . (A) Magnificación de 34.63 KX y (B) 75.69 KX.

9.2. Nanopartículas de $TiO_2 - Fe^{2+}$

En la Figura 23 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de las nanopartículas de TiO_2 modificadas con Fe ($TiO_2 - Fe^{2+}$). Estas micrografías tienen una magnificación de 34.34KX (Figura 23A) y 100.42KX (Figura 23B), respectivamente. El procedimiento de la síntesis de la muestra ($TiO_2 - Fe^{2+}$) fue detallada en el ítem 5.2. En la Figura 23A se puede observar conglomerados esféricos, mientras que en la Figura 23B se observa que esos conglomerados esféricos tienen diámetros entre 50 y 300 nm, esta dispersión del tamaño es mayor que la dispersión que se encontró en la muestra de TiO_2 que fue de 200 a 300 nm. Además no se pudo detectar la presencia de algún compuesto de Fe y se presume que fue por la poca cantidad de Fe que se utilizó.

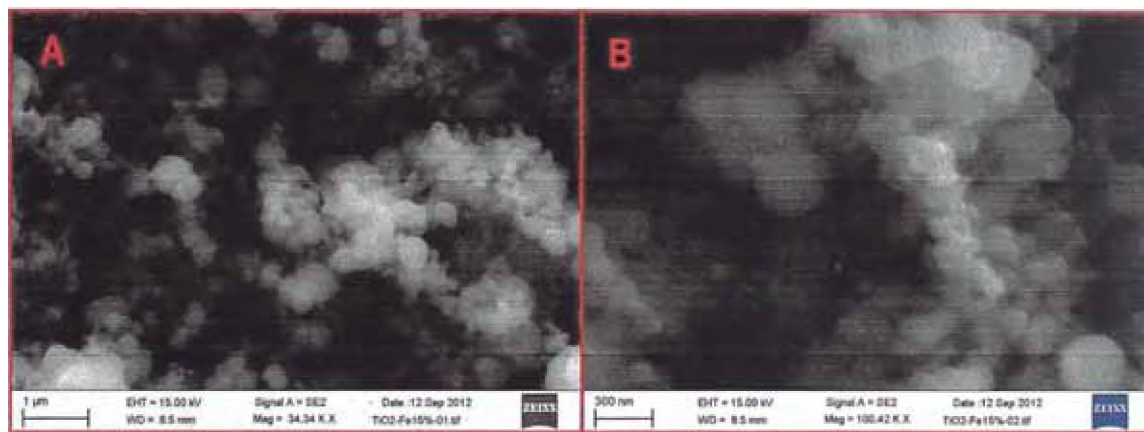


Figura 23: Micrografías por MEB de las muestras de TiO_2 modificadas con Fe. La micrografía (A) a una magnificación de 34.34 KX y la micrografía (B) a una magnificación de 100.42KX.

9.3. Nanopartículas de TiO_2 impregnadas en el carbón activado

Las Figuras 24, 25 y 26 muestran las micrografías obtenidas por MEB del TiO_2 impregnado en CA por los métodos TiO_2 -AC-10-01, TiO_2 -AC-10-5 y TiO_2 -AC-5-5 respectivamente.

En la Figura 24A, correspondiente a la muestra TiO_2 -AC-10-01, se puede apre-

ciar varios conglomerados de morfología esférica alrededor del bloque de carbón activado, incluso encima de él; mientras que en la Figura 24B se observa un claro contraste en la superficie del carbón activado que podría denotar la presencia de una película de TiO_2 .

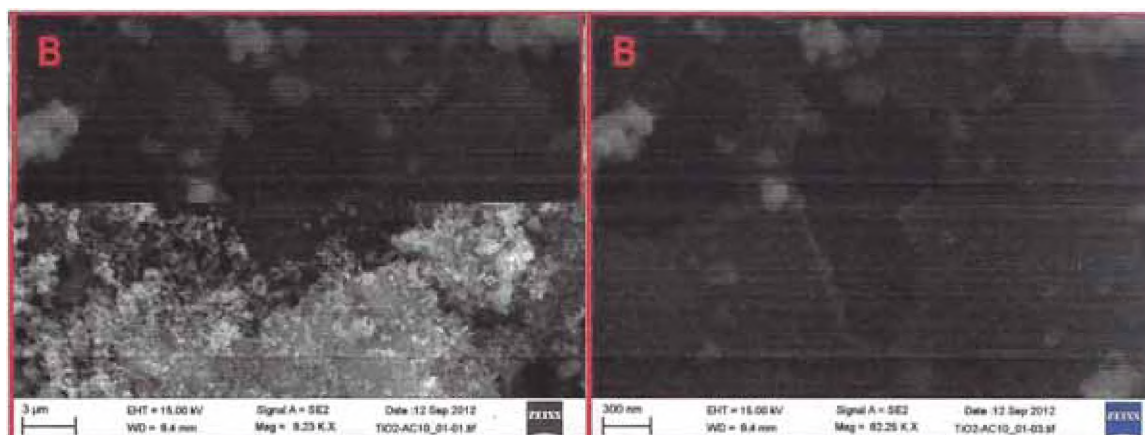


Figura 24: Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 01$. (A) Magnificación de 9.23 KX y (B) 82.25 KX.

En la Figura 25A, se observa la muestra $TiO_2-AC-10-5$ consta de bloques de carbón activado los cuales están cubiertos parcialmente de conglomerados cristalinos de TiO_2 ; mientras que en la Figura 25B se puede observar a mayor detalle un bloque de carbón activado con conglomerados cristalinos sobre él.

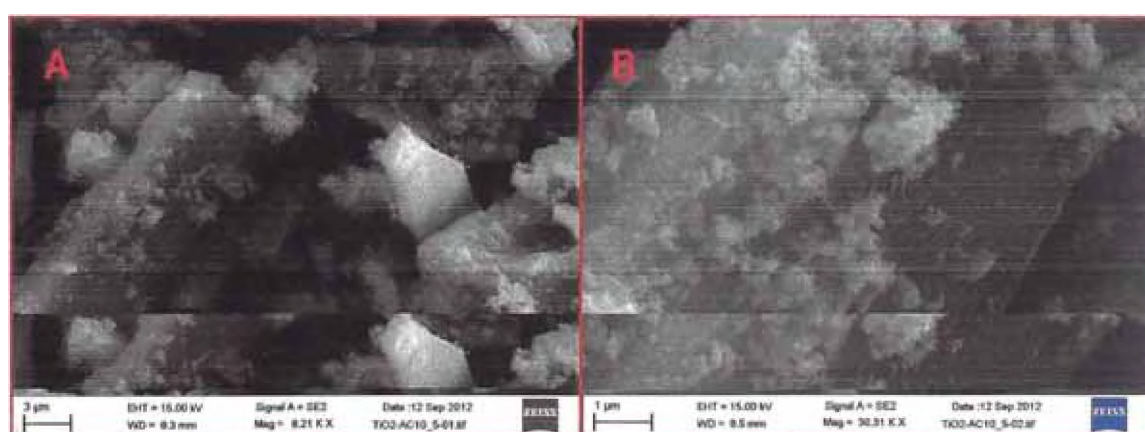


Figura 25: Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 5$. (A) Magnificación de 8.21 KX y (B) 10.31 KX.

En la Figura 26A, se observa la muestra $TiO_2-AC-10-01$ y esta consta de bloques de carbón activado, algunos de estos bloques son más brillantes que los

otros, este contraste puede ser debido a que los más brillantes se encuentran impregnadas las nanopartículas de TiO_2 . En la Figura 26B se aprecia una capa de conglomerados cristalinos que se encuentran sobre un bloque de carbón activado.

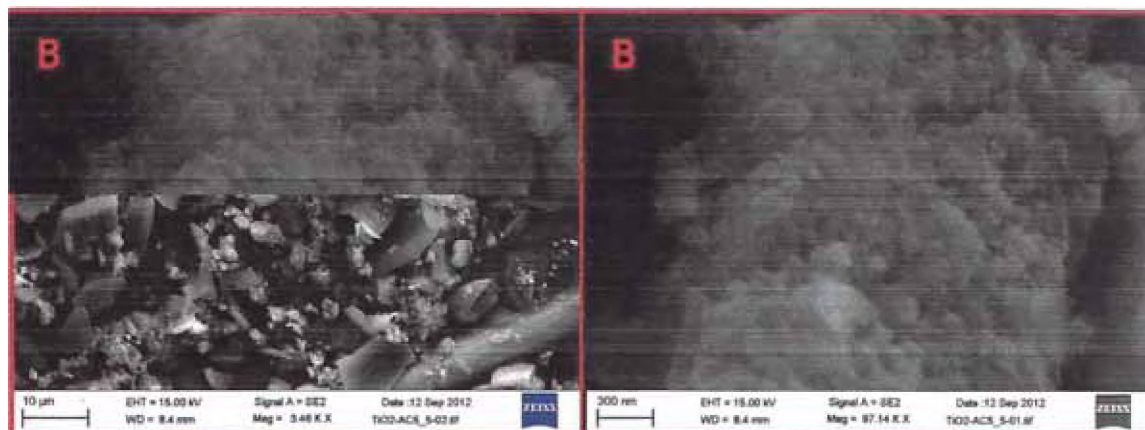


Figura 26: Micrografías de la impregnación de TiO_2 al CA por el proceso TiO_2 -AC-5-5.

Morfológicamente la muestra TiO_2 -AC-10-5 se considera la más adecuada debido a que cuenta con, prácticamente, todas las nanopartículas de TiO_2 sobre el carbón activado y sin exceso de estas; a diferencia de la muestra TiO_2 -AC-10-01 donde se observa una cantidad de las nanopartículas de TiO_2 sin alguna interacción con el carbón activado.

10. Resultados por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Con el uso de la Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se obtuvo el análisis de elementos de una muestra en un área determinada, las dimensiones de esa área fueron calculadas por ImageJ para todos los casos analizados.

La Figura 27 muestra el resultado por EDS de la muestra $TiO_2 - Fe^{2+}$ en un área aproximada de $88 \mu m^2$ que confirmó la presencia de Fe en la muestra con lo cual se confirma un compuesto entre el Fe y el TiO_2 . La relación experimental entre la

cantidad de átomos de Fe y la cantidad de átomos del Ti es de 0.03.

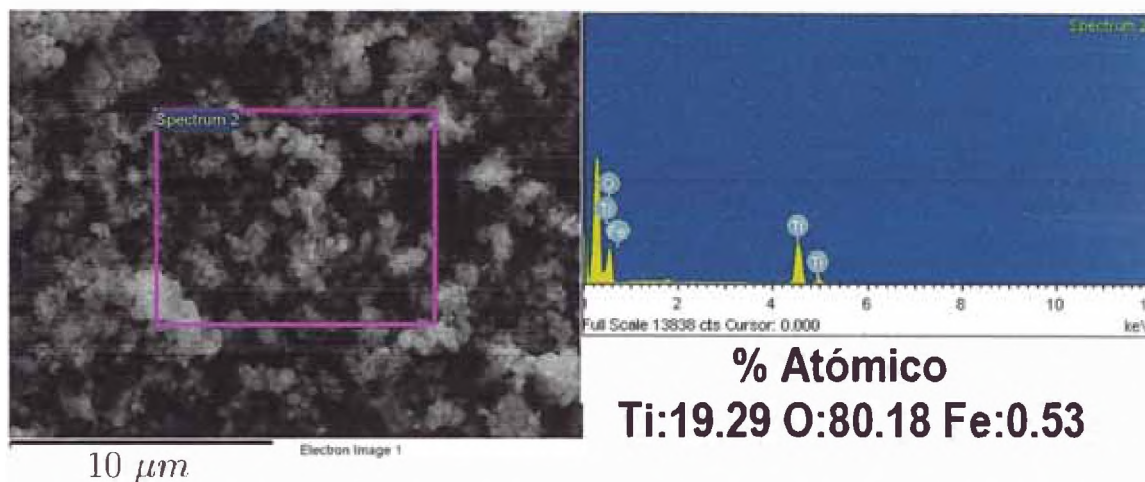


Figura 27: Micrografías por EDS de $TiO_2 - Fe^{2+}$.

Las Figuras 28, 29 y 30 muestran las micrografías realizadas y su respectivo análisis EDS en áreas de de las muestras TiO_2 -AC-10-01, TiO_2 -AC-10-5 y TiO_2 -AC-5-5, respectivamente. La Figura 28 muestra una micrografía y su respectivo EDS de la muestra TiO_2 -AC-10-01 cuya área de análisis fue aproximadamente de $21\ 730\ \mu m^2$ con una relación entre en el Ti y el C es de 0.51.

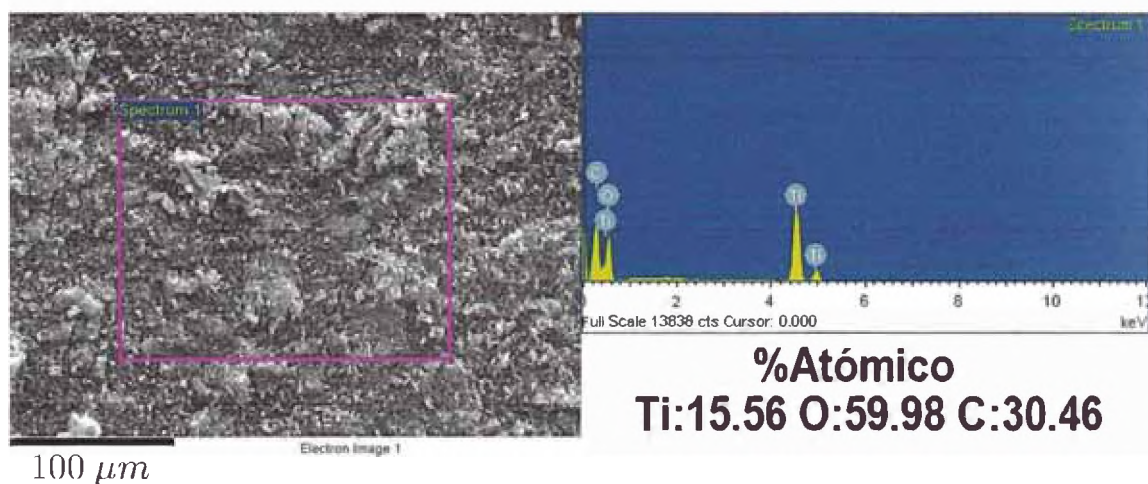


Figura 28: Micrografías por EDS de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 01$.

La Figura 29 se muestra una micrografía con su respectivo EDS de la muestra TiO_2 -AC-10-5 cuya área de análisis fue aproximadamente de $8\ 640\ \mu m^2$ con una relación entre en el Ti y el C es de 0.12.

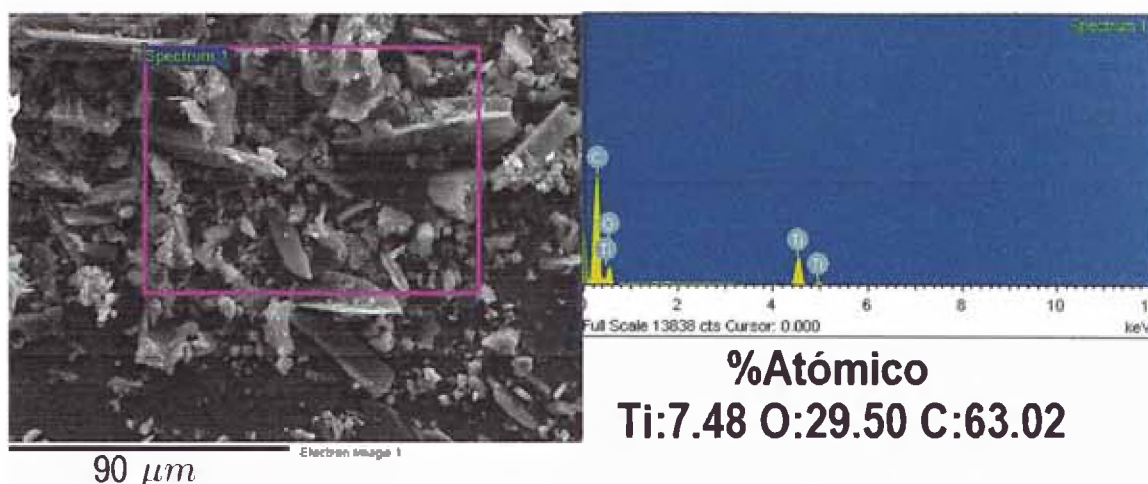


Figura 29: Micrografías por EDS de la muestra $TiO_2 - AC - 10 - 5$.

La Figura 30 muestra una micrografía con su respectivo EDS de la muestra $TiO_2-AC-5-5$ cuya área de análisis fue aproximadamente de $1\ 120\ \mu m^2$ con una relación entre en el Ti y el C es de 0.035.

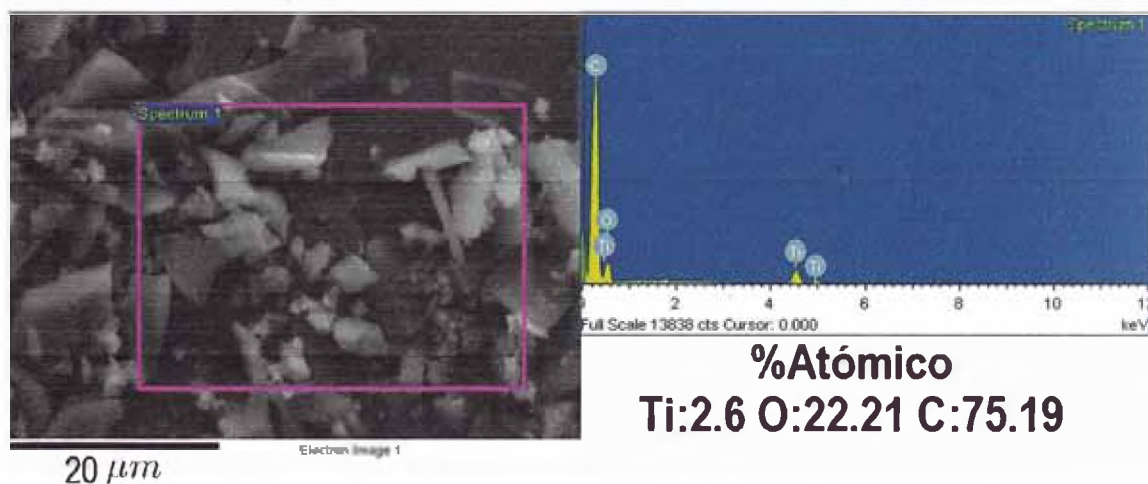


Figura 30: Micrografías por EDS de la muestra $TiO_2 - AC - 5 - 5$.

La Tabla 8 muestra cada sustancia estudiada con su respectiva masa molar que representa la cantidad de masa en g tiene una mol de elementos o moléculas. La masa molar es numéricamente idéntica al peso atómico. Al conocer la cantidad de masa, en gramos, que se utilizó de cada elemento y su masa molar se puede obtener por división la cantidad teórica de átomos de cada elemento presente en la muestra.

Tabla 8: Masa molar de los elementos o compuestos estudiados.

Elemento o compuesto	Masa molar (g/mol)
TiO_2	79.866
Ti	47.867
Fe	55.845
C	12.011

La Tabla 9 muestra la cantidad de masa, en gramos, de los elementos o compuestos utilizados y la relación teórica y experimental de la cantidad de átomos del Fe y el Ti para la muestra $TiO_2 - Fe^{2+}$, y Ti y C para las muestras del grupo $TiO_2 - CA$. La relación experimental se obtuvo por medio de EDS y la relación teórica a partir de la división de la masa, en gramos, utilizada de cada elemento o compuesto entre su respectiva masa molar.

Para las muestras del grupo del $TiO_2 - CA$ se parte de la suposición de que se obtiene 1.2 g de TiO_2 a partir de la mezcla de 5 ml de isopropóxido de titanio con 20 ml de etanol y siguiendo los pasos del ítem 5.1, pues se obtuvo 2.4 g de TiO_2 cuando se usó 10 ml de isopropóxido de titanio con 40 ml de etanol en el mismo procedimiento.

Tabla 9: Relación atómica experimental y teórica entre los elementos estudiados.

Muestra	Relación entre el número de átomos						
	Masa (g)			Teórica		Experimental	
	TiO_2	Fe	C	Fe/Ti	Ti/C	Fe/Ti	Ti/C
$TiO_2 - Fe^{2+}$	1.5	0.023		0.022		0.03	
$TiO_2 - AC - 5 - 5$	1.2		5		0.036		0.035
$TiO_2 - AC - 10 - 5$	2.4		5		0.072		0.120
$TiO_2 - AC - 10 - 01$	2.4		0.1		3.601		0.51

11. Análisis de adsorción y remoción de arsénico

El análisis de remoción de arsénico se evaluó mediante el uso del espectrómetro de absorción atómica por horno de grafito con una resolución de 1 ppb y un límite

de detección de 5 ppb. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10: Resultados de la remoción de As.

Muestras	Concentración de As en ppb para los tiempos indicados				
	0 min	5 min	10 min	20 min	60 min
TiO ₂ sin luz	504	59	32	25	27
TiO ₂ bajo luz	557	16	18	12	9
TiO ₂ – Fe ²⁺ % con luz	667	39	16	7	0 ³
TiO ₂ -AC-10-01 con luz	883	46	14	8	0 ³
TiO ₂ -AC-10-5 con luz	777	56	31	16	23
TiO ₂ -AC-5-5 con luz	517	34	31	19	14

La Figura 31 muestra el comportamiento de remoción de As debido a su interacción con las nanopartículas de *TiO₂* con y sin la influencia de la luz UV. La Figura 31A muestra el comportamiento de remoción, a partir de 0 min hasta los 60 min, y la Figura 31B muestra el comportamiento luego de 5 min hasta los 60 min. De la Figura 31B se obtiene que las nanopartículas de *TiO₂* sin la influencia de luz UV pudo remover más del 88 % de As en 5 min y aproximadamente el 94 % en 1 h, mientras que las mismas nanopartículas con la influencia de la luz UV pudieron remover más del 97 % de As en 5 min y prácticamente el 98 % en una hora.

³Indica que el resultado de la lectura de concentración de As es menor a 5ppb.

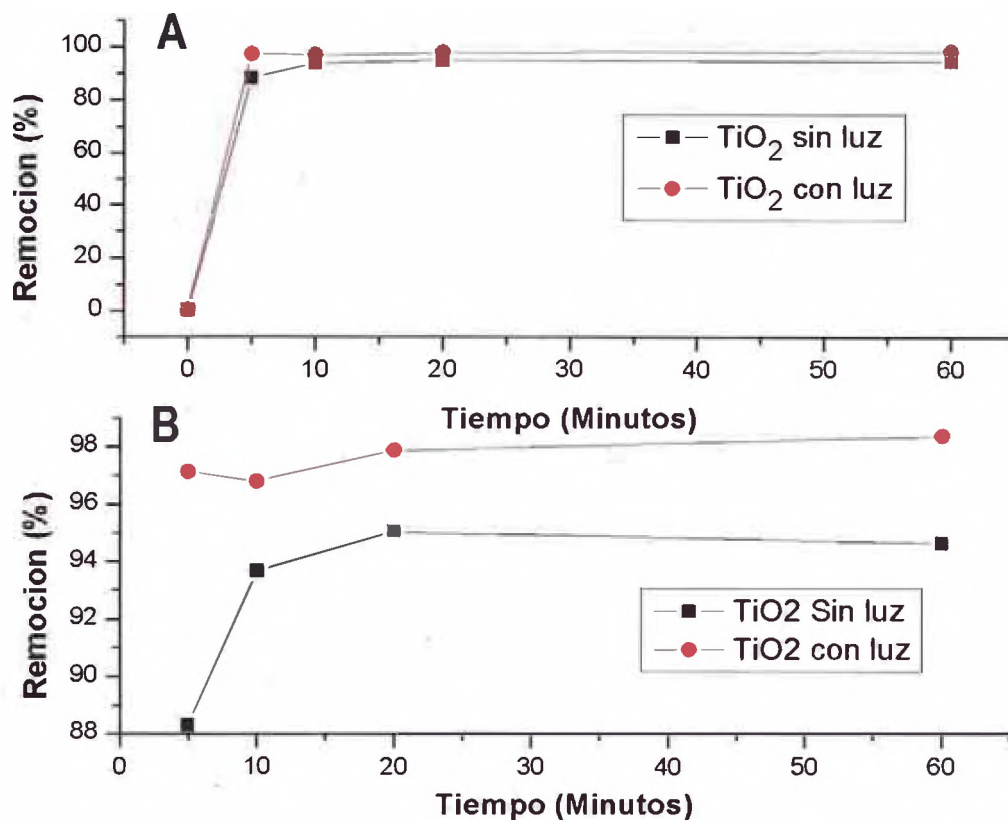


Figura 31: Comportamiento de la adsorción de As usando TiO_2 a partir del tiempo 0 min. B) Comportamiento de adsorción de As a partir del tiempo de 5 min.

La Figura 32 muestra el comportamiento de remoción de As debido a su interacción con las nanopartículas de TiO_2 modificadas con Fe bajo iluminación UV y de manera similar a la Figura 32 se divide en 2 partes, la Figura 32A muestra el comportamiento de remoción de 0 min hasta 60 min y la Figura 32B muestra el comportamiento de remoción de 5 min hasta 60 min. La muestra de $TiO_2 - Fe^{2+}$ logra remover el 94% de arsénico en 5 min y prácticamente un 100% en una hora. De esto se concluye que el $TiO_2 - Fe^{2+}$ es mejor catalizador que el TiO_2 al cabo una hora a las mismas condiciones.

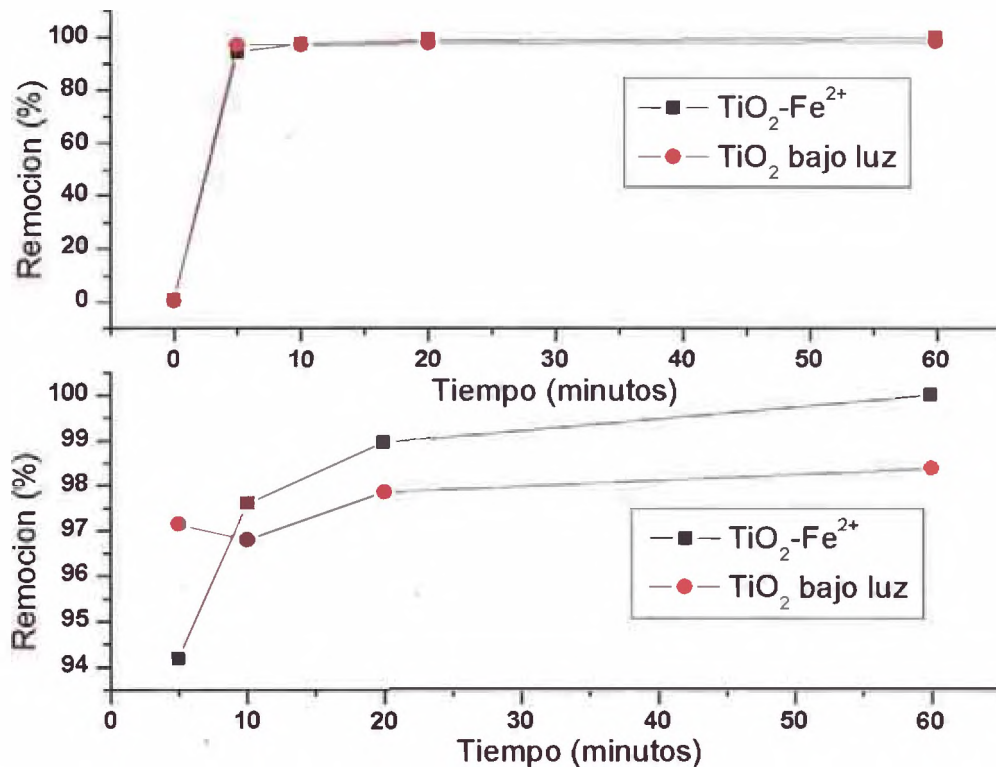


Figura 32: Comportamiento de la adsorción de As usando TiO_2 modificada con Fe en comparación de solo TiO_2 bajo luz UV a partir del tiempo 0 min (A) y a partir de los 5 min (B).

Por último la Figura 33 muestra como el comportamiento de remoción de las tres muestras ($TiO_2 - AC - 10 - 01$, $TiO_2 - AC - 10 - 5$ y $TiO_2 - AC - 5 - 5$) del grupo $TiO_2 - CA$. De manera similar a las anteriores, se divide en 2 partes, la Figura 33A muestra todo el comportamiento de remoción, a partir de 0 min hasta los 60 min, y la Figura 33B muestra el comportamiento a partir de 5 min hasta los 60 min. La muestra $TiO_2 - AC - 10 - 01$ fue la que obtuvo los mejores resultados removiendo más del 94% de arsénico en una hora y prácticamente el 100% en una hora, mientras que las otras 2 remueven alrededor de 93% a los 5 min y alrededor del 97% en una hora.

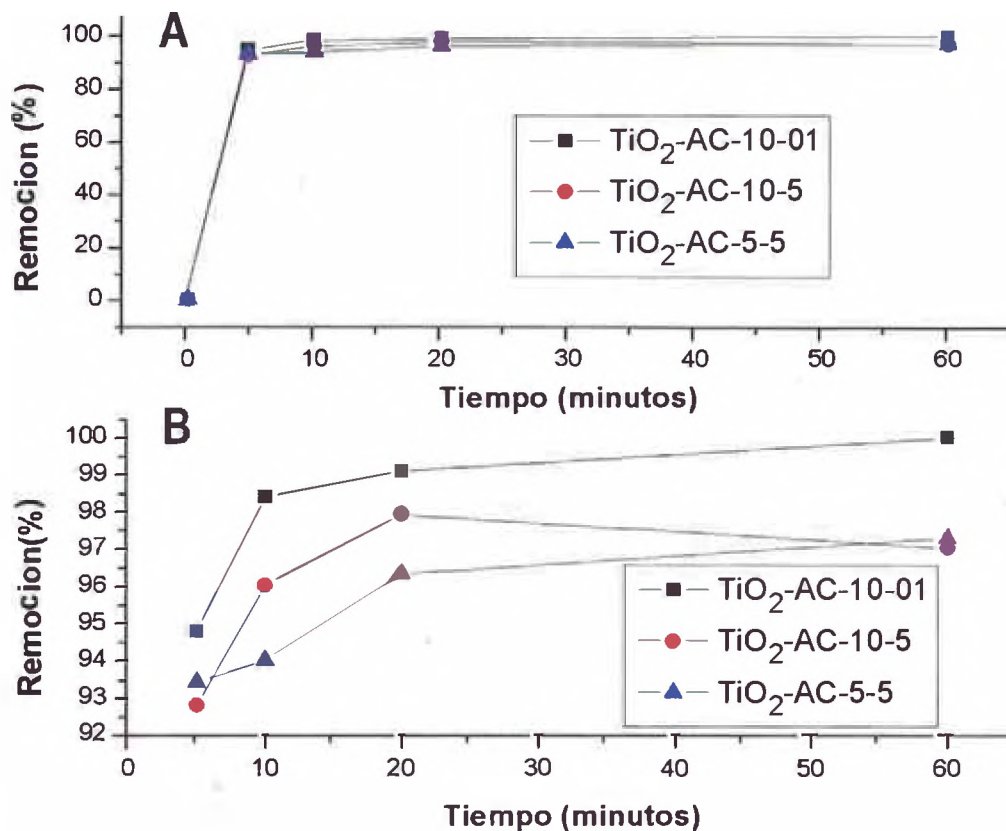


Figura 33: A) Comportamiento de la adsorción de As usando TiO_2 impregnadas en CA a partir del tiempo 0 minutos. B) Comportamiento de adsorción de As a partir del tiempo de 5 minutos.

Parte VI

Conclusiones

El análisis de difracción de rayos X dio la información, que efectivamente, se obtuvo nanopartículas de dióxido de titanio que se encuentran en fase anatasa con tamaño de dominio cristalino que está alrededor de 10 nm. Con lo que se pudo reproducir el trabajo de la referencia [64].

Los análisis por medio del MEB de las nanopartículas del TiO_2 dieron a conocer que los conglomerados cristalinos poseen forma esférica con un diámetro entre 200

y 300 nm, mientras que las nanopartículas $TiO_2 - Fe^{2+}$ también fueron conglomerados esféricos con un diámetro entre 50 y 300 nm.

En las micrografías de la Figura 30 se observó un contraste de grises sobre el carbón activado y se presume que puede ser una película de TiO_2 sobre el carbón activado. Mediante el análisis de EDS se pudo verificar la existencia de un compuesto entre el TiO_2 y el Fe.

Las nanopartículas de TiO_2 sin la presencia de luz UV puede remover más del 88 % del arsénico en 5 min y prácticamente el 94 % del As al cabo de una hora, mientras que las nanopartículas de TiO_2 bajo la influencia de la luz UV pudieron remover más del 97 % de As en 5 min y prácticamente el 98 % de arsénico en una hora.

Al cabo de una hora del proceso de remoción, las nanopartículas de TiO_2 modificadas con Fe demuestran una remoción de arsénico de casi 100 %. Este porcentaje de remoción es mejor que el porcentaje que se obtuvo con la nanopartículas de TiO_2 (98 %) sin modificación.

Parte VII

Sugerencias para futuros trabajos

Existen ciertos parámetros que no han sido abordados en el presente trabajo con respecto a la solución patrón de arsénico, como el pH, la temperatura y la concentración inicial de arsénico +3. En futuros trabajos se pueden variar estos parámetros para poder conocer cómo es que cambia la propiedad de adsorción de arsénico de las nanopartículas estudiadas. De manera similar repetir este proceso con una solución patrón de arsénico cuyo estado de oxidación sea +5.

En el presente trabajo se utilizó el sulfato de hierro hepta-hidratado en donde el estado de oxidación del Fe es +2. Para futuros trabajos se puede trabajar con Fe

de estado de oxidación +3 y seguir el mismo procedimiento de síntesis y adsorción de arsénico. De manera adicional sería analizar el estado final de oxidación del As.

Bibliografía

- [1] Nalan Kabay, Jochen Bundschuh, Bruce Hendry, Marek Bryjak, Kazuharu Yoshizuka, Prosun Bhattacharya, S Anac, et al. *The global arsenic problem: challenges for safe water production*. CRC Press/Balkema, Great Britain, 2010.
- [2] C. Jeffrey Brinker and George W Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Elseiver, USA, 1990.
- [3] Lorimer J.P. Mason T.J. *Applied Sonochemistry. Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany, 2002.
- [4] Timothy J. Mason. Sonochemistry-beyond synthesis. *Education in chemistry*, 46:140 – 144, 2009.
- [5] M.I. Litter, M.A. Armienta, and S.S. Farías. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, Argentina*, 2009.
- [6] University of Colorado. Mineral Structure and Property Data- TiO_2 Group. Ultimo acceso Enero 2014. <http://ruby.colorado.edu/smyth/min/tio2.html>.
- [7] René Guinebretière. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. ISTE, Great Britain, 2007.
- [8] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, and Kozo Shinoda. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer, 2011.

- [9] Ludwig Reimer. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, volume 45. Springer, 1998.
- [10] Universidad de Alicante. Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS). Último acceso, Octubre 2014. <http://w3.ua.es/ite/proyectos/proyectoGFAAAS/teoria/atomizacion.html>, 2008.
- [11] Osram. *Catálogo general de luz 2000*. Osram, 2000.
- [12] W.M. Anders, R.J. Bull, K.P. Cantor, D. Chakraborti, C. Chen, A.B. DeAngelo, D.M. DeMarini, C. Ferreccio, S. Fukushima, T.W. Gebel, et al. *IARC monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Human: Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic*, volume 84. IARC, France; 2002.
- [13] Jochen Bundschuh, MA Armienta, Peter Birkle, Prosun Bhattacharya, Jörg Matschullat, and AB Mukherjee. *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. CRC Press/Balkema, Great Britain, 2008.
- [14] World Health Organization. *Guidelines for Drinking-water quality*, volume 4. World Health Organization, 3 edition, 2008.
- [15] Ministerio de Salud Dirección General de Salud. *Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano*. Lima-Perú, 1 edition, 2011.
- [16] Robert Y. Ning. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 143, 2002.
- [17] Deedar NABI; Irfan ASLAM; Ishtiaq A. QAZI. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 2009.
- [18] Yuttasak Chammui, Ponlayuth Sooksamiti, Wimol Naksata, Sakdiphon Thiansem, and Orn-anong Arqueropanyo. Removal of arsenic from aqueous

- solution by adsorption on leonardite. *Chemical Engineering Journal*, 240:202–210, 2014.
- [19] Shripal; Sinha Amalendu Lunge, Sneha; Singh. Magnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 04 2014.
- [20] M.I. (ed.) Litter. Resultados finales del proyecto oea/ae141: investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de américa latina y el caribe.(final results of the oas/ae/141 project: research, development, validation and application of solar technologies for water potabilization in isolated rural zones of latin america and the caribbean), 2006.
- [21] Mary Luz Chávez Quijada and María Miglio Toledo. Remoción de arsénico por oxidación solar en aguas para consumo humano. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 77(4):307–314, 2011.
- [22] Roberto Colonia, Vanessa C Martínez, José L Solís, and Mónica M Gómez. Síntesis de nanopartículas de ZnO_2 empleando ultrasonido: caracterización estructural y morfológica para aplicaciones bactericidas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(2):126–135, 2013.
- [23] L C Klein. Sol-gel processing of silicates. *Annual Review of Materials Science*, 15, 08 1985.
- [24] Randall L Simpson, Ronald S Lee, Thomas M Tillotson, Lawrence W Hrubesh, Rosalind W Swansiger, and Glenn A Fox. Sol-gel manufactured energetic materials, December 23 2003. US Patent 6,666,935.
- [25] Danijela Vorkapic; Themis Matsoukas. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1998.

- [26] Dency José Pacheco and Edwin Coba Alfaro. Ejemplos selectos de son-química: Una alternativa ecoamigable. *Revista Dugandia*, 2(1), 2006.
- [27] Masao Kaneko and Ichiro Okura. Photocatalysis science and technology. *Kodansha Springer*, 2002.
- [28] Kazuya Nakata and Akira Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3):169–189, 2012.
- [29] F. Priego. Analytical applications of ultrasound. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 23, 2007.
- [30] Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, and Kenneth SW Sing. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [31] Ferhan Çeçen and Özgür Aktas. *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*. Wiley-VCH and Co. KGaA, Singapore, 2012.
- [32] Dinesh Mohan and Charles U. Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142:1 – 53, 2007.
- [33] Alexandra Galetovic Carabantes and Nilda AGG de Fernicola. Arsénico en el agua de bebida: un problema de salud pública. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 39(4):365–372, 2003.
- [34] T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, J. Kandasamy, and H.C. Choi. Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system. *Separation and purification Technology*, 61(1):44–50, 2008.

- [35] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). *Estudios de Caso en Medicina Ambiental (CSEM): La toxicidad del arsénico*. 1 edition, 2009.
- [36] República del Perú Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros, Ministerio de Energía y Minas. *Guía para la evaluación de impactos en la calidad del aire por actividades minero metalúrgicas*. Lima-Perú, 1 edition, 2007.
- [37] JH Colling and J Dunderdale. The durability of paint films containing titanium dioxide contraction, erosion and clear layer theories. *Progress in Organic Coatings*, 9(1):47–84, 1981.
- [38] C Garzella, E Comini, E Tempesti, C Frigeri, and G Sberveglieri. TiO₂ thin films by a novel sol–gel processing for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68(1):189–196, 2000.
- [39] M. Gómez. *Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited titanium oxide electrodes*, Ph.D. Thesis, . PhD thesis, Faculty of Science UNI, Uppsala University Sweden, 2001.
- [40] Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2):145–153, 2003.
- [41] Gerhard J Nohynek, Eric Antignac, Thomas Re, and Herve Toutain. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. *Toxicology and applied pharmacology*, 243(2):239–259, 2010.
- [42] Santiago A. Cabello Berdun. *Degradación Fotocatalítica de Fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y Sulfato*. PhD thesis, Universidad de Málaga, 2000.
- [43] Janusz Nowotny. *Oxide semiconductors for solar energy conversion: Titanium Dioxide*. CRC Press-Taylor and Francis Group, Ohio, USA, 2012.

- [44] Guillaume Sauthier. *Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones activadas mediante radiación UV o visible*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de Ciencias, 2012.
- [45] *ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO EN FASE ANATASA*, volume S1 (3). Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009.
- [46] Gautham Jegadeesan, Souhail R Al-Abed, Vijayakumar Sundaram, Hyèok Choi, Kirk G Scheckel, and Dionysios D Dionysiou. Arsenic sorption on tio_2 nanoparticles: Size and crystallinity effects. *Water research*, 44(3):965–973, 2010.
- [47] Monique Bissen, Morgane-Marie Vieillard-Baron, Andreas J Schindelin, and Fritz H Frimmel. TiO_2 -catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere*, 44(4):751 – 757, 2001.
- [48] Hyunjoo Lee and Wonyong Choi. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO_2 suspension: kinetics and mechanisms. *Environmental science & technology*, 36(17):3872–3878, 2002.
- [49] Dion E Giles, Mamata Mohapatra, Touma B Issa, Shashi Anand, and Pritam Singh. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of environmental management*, 92(12):3011–3022, 2011.
- [50] A Breeuwsma and J Lyklema. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Journal of Colloid and Interface Science*, 43(2):437–448, 1973.
- [51] Frank J Hingston. A review of anion adsorption. *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*, 1981.

- [52] E Tipping. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2):191–199, 1981.
- [53] Seok-Burm; Cichowlas Andrzej A.; Grinstaff Mark W. Suslick, Kenneth S.; Choe. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature*, 353, 1991.
- [54] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal. *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Group, United State of America, 2005.
- [55] Harry Marsh and Francisco Rodríguez Reinoso. *Activated carbon*. Elsevier Science and Technology Books, Great Britain, 2006.
- [56] G Cruz, M Pirilä, M Huuhtanen, L Carrión, E Alvarenga, and RL Keiski. Production of activated carbon from cocoa (theobroma cacao) pod husk. *J Civil Environment Eng*, 2:1–6, 2012.
- [57] Weifang Chen, Robert Parette, Jiying Zou, Fred S. Cannon, and Brian A. Dempsey. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41(9):1851 – 1858, 2007.
- [58] Edward Carpio, Patricia Zúñiga, Silvia Ponce, José Solis, Juan Rodriguez, and Walter Estrada. Photocatalytic degradation of phenol using tio_2 nanocrystals supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228(1–2):293 – 298, 2005. Proceedings of the Third San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis.
- [59] Angelica Damián Briones. Películas de óxidos mixtos de cobre y tungsteno obtenidas por Sol-Gel: caracterización estructural y evaluadas como sensor de vapor. Tesis para optar el título de licenciado, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 2002.
- [60] S. Petrick Casagrande and R Castillo Blanco. Método de rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI : REVCIUNI*. Vol. 9, 2005.

- [61] Vicente José Esteve Cano. *El método de Rietveld*, volume 9. Universitat Jaume I, 2006.
- [62] José María Albella Martín. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, volume 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [63] Ralph Levinson. *More modern chemical techniques*. London: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [64] Vanessa Martínez Rojas. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON Pd. Tesis para optar el título de licenciado, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 2014.