

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química



Trabajo de Tesis Doctoral

“Uso de Nanomateriales Magnéticos y Destilación por Membrana para el Tratamiento de iones fluoruro y arsénico en solución”

Tesista: Ing. Lucía Isabel Morán Ayala

Director: Dr. Daniel Mártire

Co-Directora: Dra. Gabriela Bosio

Índice

Agradecimientos.....	7
Introducción General.....	9
Uso de Nanomateriales Magnéticos y Destilación por Membrana para el Tratamiento de iones fluoruro y arsénico en solución	
Introducción.....	10
Acceso al agua en Argentina.....	10
Fluoruro como contaminante.....	10
Arsénico como contaminante.....	12
Consecuencias para la salud.....	13
Fluoruro.....	13
Fluoración del agua y una gran controversia.....	14
Arsénico.....	14
Tratamientos actuales.....	16
Fluoruro.....	16
Arsénico.....	17
Proceso de potabilización.....	18
Objetivos Generales.....	21
Objetivos específicos.....	21
Capítulo 1: Destilación por Membrana y Nanofiltración.....	23
Introducción.....	24
Membrana de destilación.....	24
Funcionamiento.....	25
Ventajas de la DM.....	27
Nanofiltración.....	27
Materiales y Métodos.....	28
Materiales.....	28
Métodos.....	28

Resultados y discusión.....	31
Comparación de NF y DM para la eliminación de iones fluoruro.....	31
Productividad de agua.....	31
Selectividad de fluoruro.....	33
Retención de sales.....	34
Incrustaciones y permeado.....	36
Sales en el concentrado de DM.....	39
Destilación por membrana para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico y mezclas de contaminantes.....	41
Medidas a 65 y 15 °C para alimentación y permeado.....	42
Medidas a 80 y 5 °C para alimentación y permeado.....	46
Conclusiones.....	52
Capítulo 2: Nanopartículas Magnéticas como Materiales Adsorbentes.....	53
Introducción.....	54
Nanopartículas Magnéticas.....	54
Materiales y Métodos.....	55
Materiales.....	55
Métodos.....	55
Síntesis de Nanopartículas: NP1 y NP2.....	55
Recubrimiento.....	56
Caracterización de las nanopartículas.....	57
TEM.....	57
Magnetometría.....	57
FT-IR.....	57
DRX.....	58
Mössbauer.....	59
XPS.....	60
ICP-MS.....	61

Espectroscopia de absorción de rayos X.....	61
Determinación de la concentración de fluoruro.....	63
Evaluación de citotoxicidad.....	63
Resultados y discusión.....	65
Caracterización de las Nanopartículas sin recubrimiento.....	65
XPS.....	65
DRX.....	66
Mössbauer.....	67
XAS: Relación Fe(III)/Fe(II).....	69
Caracterización de Nanopartículas recubiertas con Al(OH) ₃	71
TEM.....	71
Magnetometría.....	71
FT-IR.....	72
XAS.....	74
Adsorción de fluoruro.....	75
Experimentos de adsorción.....	75
Isotermas de adsorción.....	76
Reutilización de Nanopartículas.....	78
ICP-MS.....	79
XAS.....	80
Toxicidad en células hepáticas.....	81
Conclusiones.....	85
Capítulo 3: Oxidación de As (III) Fotocatalizada por Nanomateriales Magnéticos.....	86
Introducción.....	87
Uso de nanofotocatalizadores magnéticos (NFCM) en el tratamiento de agua.....	87
Arsénico como contaminante y especiación en solución acuosa.....	87
Sustancias solubles aisladas de residuos biológicos urbanos.....	88
Semiconductores y Teoría del par electrón-hueco.....	89

Materiales y Métodos.....	93
Materiales.....	93
Métodos.....	93
Nanocompositos BBS.....	93
Ensayos de irradiación continua.....	94
Láser Flash Fotólisis (LFF).....	94
Detección de As Total.....	96
Detección de As (V).....	96
Resultados y discusión.....	98
Nanocompositos de Fe y Cu como fotocatalizadores.....	98
Arsénico Total.....	100
Arsénico (V).....	102
Estudio del Mecanismo de Fotocatálisis para los Nanocompositos NPa.....	105
Nanopartículas NP1 y NP2 como fotocatalizadores de la oxidación de As (III).....	110
Arsénico total.....	110
Detección de Arsénico As (III) y (V).....	111
Ensayos de Fotocatálisis a pH controlado.....	113
Arsénico total.....	113
Detección de As (V).....	117
Estudio del Mecanismo de Fotocatálisis por LFF.....	119
Conclusiones.....	126
Conclusiones Generales.....	127
Anexos: Información complementaria.....	130
Bibliografía.....	136

Agradecimientos

A mami, papi, Flor, Ale, Cami, Willy, Lili y Noa.

A la familia que una elige: les amigos en Mar del Plata, sin los que nada tendría sentido.

A Laza, mi compañero incondicional.

A Carlos Bosio, por haber estado en el momento justo, y en el lugar indicado.

A toda “la ofi” porque me dio nuevos amigos.

A Daniel y Gaby, un gracias para siempre.

A Vittorio y a la Universidad de Aalborg por la gran experiencia.

A Silvia “la tana” por las cenas, a Malwina “la polaca” por el día a día de 3 meses compartidos y a Sofi por los viajes y las charlas.

A todes les que son parte del INIFTA, al CONICET y a la UNLP, por el acompañamiento y la oportunidad.

¡Gracias educación pública Argentina!

El presente trabajo de tesis, para acceder al grado académico de Doctora en Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, se desarrolló en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Dr. Daniel Mártire.

Ing. Lucía Isabel Morán Ayala

La Plata, Argentina.

Introducción General

*“... Quisiera esta tarde divina de octubre
Pasear por la orilla lejana del mar;
Que la arena de oro, y las aguas verdes,
Y los cielos puros me vieran pasar...”*

Alfonsina Storni.

“Uso de Nanomateriales Magnéticos y Destilación por Membrana para el tratamiento de iones fluoruro y arsénico en solución”

Introducción

Acceso al agua en Argentina

Según datos de la UNESCO se cree que alrededor de 1200 millones de personas (el 20% de la población mundial) carecen actualmente de agua apta para consumo. En la Argentina 40 millones de habitantes tienen acceso al agua potable por red pública (la cobertura de agua es del 87%) y el 58% cuenta con desagüe de inodoro a red pública según el último censo 2010. El abastecimiento de agua para consumo humano está definido como un servicio que suministra agua en cantidad y calidad para el desarrollo de la vida de los individuos en un ámbito saludable, ambos aspectos deben estar plenamente garantizados. El agua de red es suministrada por un organismo prestatario, mediante un sistema que comprende el *tratamiento* y la distribución centralizada. En relación a la cantidad, se consideran necesarios 50 litros por día por persona, tomados como una necesidad básica¹.

Por todo esto, el acceso a agua potable es la clave para la protección de la salud, por lo que se ha convertido en una necesidad de las sociedades modernas². En particular, las elevadas concentraciones de contaminantes, específicamente fluoruro y arsénico en aguas naturales son un problema en muchos lugares. Los fluoruros se encuentran principalmente en zonas que presentan basamentos graníticos, climas áridos o rocas volcánicas alcalinas. El arsénico por su parte es un contaminante de origen geológico, pero su presencia puede deberse también a actividad industrial y agrícola en la zona.

Fluoruro como contaminante

El flúor es un oligoelemento electronegativo sumamente reactivo de la familia de los halógenos y con gran afinidad por el calcio y el fósforo. No se encuentra libre en el medio ambiente, sino combinado en forma de fluoruros. Abundan en agua de ríos, mares, pozos profundos y mantos freáticos³. La corteza terrestre por sus características geoquímicas es la principal fuente de flúor en forma de ion fluoruro (F⁻), por lo que es frecuente encontrar este ion en diferentes zonas geográficas con una concentración muy elevada en el agua de consumo (ver Figura A).

En Argentina, el Código Alimentario Argentino (C.A.A.) establece que la cantidad permitida de flúor en el agua potable varía según la temperatura de la región. En los lugares más fríos, se recomienda 0.9 ppm como límite inferior y 1.7 ppm como límite superior. En los lugares más cálidos en cambio, el límite inferior debe ser 0.6 ppm y el superior 0.8 ppm⁴.

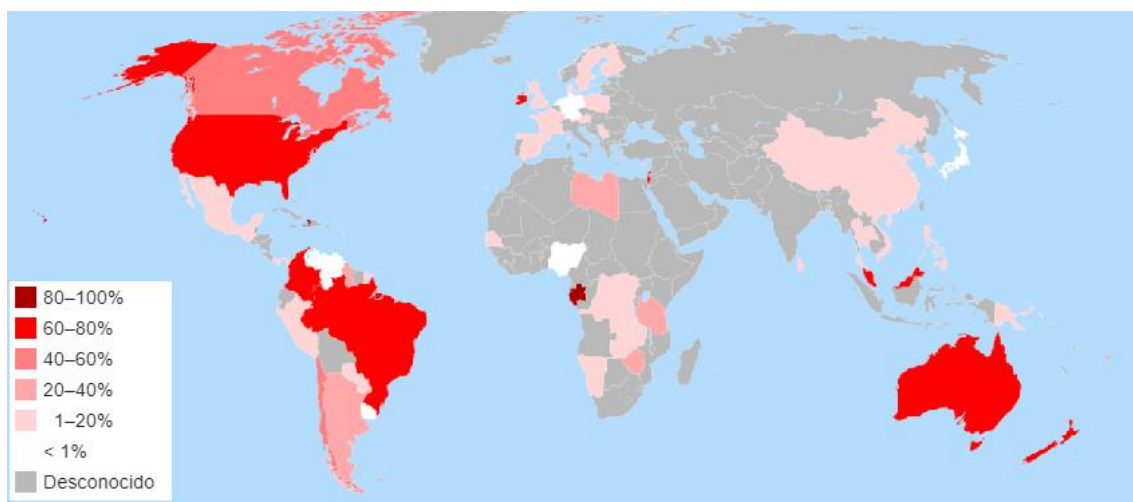


Figura A. Porcentaje de la población que consume agua fluorada, tanto de manera natural como artificial.⁵

En nuestro país existen zonas donde el agua subterránea, que es ampliamente utilizada para consumo, excede los valores permitidos de flúor. Estas zonas son: sureste y centro de la provincia de Córdoba; suroeste de la provincia de Santa Fe; suroeste y centro de la Provincia de Buenos Aires; norte de La Pampa, La Rioja y Catamarca^{6,7}. La Figura B presenta un mapa de la Argentina, donde pueden observarse las zonas con mayores concentraciones de flúor en el agua subterránea.

La presencia de flúor en las aguas de la provincia de Córdoba, está relacionada con la composición mineralógica de los suelos de la llanura Chaco-Pampeana y por la presencia de minerales con contenidos de flúor en rocas cristalinas del cordón serrano-pampeano. La llanura Chaco-Pampeana en particular, está constituida por formaciones sedimentarias cuaternarias, con alto contenido de vidrio volcánico, estos depósitos sedimentarios cubren un área de más de 600.000 km² del centro del país⁸.

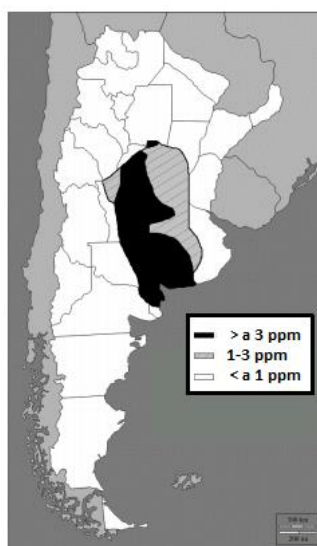


Figura B. Concentración de fluoruros en agua de segunda napa en la Argentina (Trelles⁹ modificado).

Arsénico como contaminante

El arsénico (As) es un elemento tóxico y está clasificado como carcinógeno humano del Grupo I¹⁰. La contaminación por arsénico en aguas subterráneas es ampliamente reconocida como un problema de salud a nivel mundial. Se cree que cerca de 137 millones de personas en más de 70 países se ven afectadas por un alto nivel de arsénico en el agua de consumo cotidiano. Esta contaminación se origina por varios procesos: alrededor de un tercio del arsénico presente en la atmósfera proviene de fuentes naturales como reacciones ambientales, actividad biológica, emisiones volcánicas, y el resto proviene de un amplio rango de actividades antropogénicas. El hecho de que se encuentre presente en la atmósfera, suelo, rocas, cuerpos de agua, minerales, en su forma inorgánica, orgánica y metilada, evidencia su fácil movilización bajo condiciones naturales. Sin embargo, el hombre ha tenido un importante impacto en la generación de formas tóxicas a través de la actividad minera, uso de combustibles fósiles, de pesticidas orgánicos, herbicidas y desecantes agrícolas, así como por el uso del arsénico como un aditivo de alimentos para ganado y aves de corral¹¹.

En el medio ambiente puede penetrar en el aire, el agua y el suelo a través de tormentas de polvo y aguas de escorrentía, por lo que la contaminación por arsénico está muy extendida debido a su fácil dispersión^{12,13}. Cuando hay mayor presencia geológica natural de arsénico, se pueden encontrar altos niveles en aguas subterráneas (ver Figura C), como es el caso de Argentina, Bangladesh, China, Chile, México, India, Taiwán, Mongolia, y numerosos lugares de Estados Unidos de Norteamérica^{14,15}.

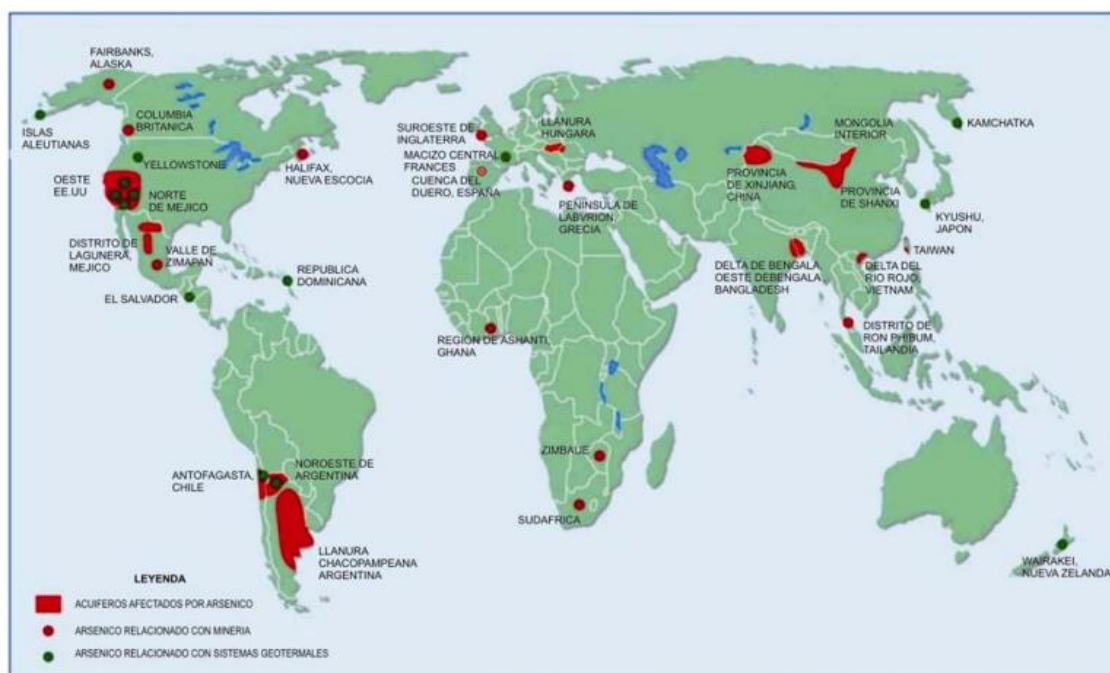


Figura C. Distribución mundial de acuíferos naturales con alto contenido de arsénico en aguas subterráneas¹⁶.

La contaminación de aguas subterráneas por arsénico es una grave amenaza para la humanidad, ya que puede incorporarse fácilmente en la cadena alimenticia y favorecer su distribución en todo el reino animal y vegetal^{17,18}. Dependiendo de las condiciones físico-

químicas del medio ambiente, algunos compuestos de arsénico se pueden solubilizar fácilmente en agua y, desde ahí ser tomados por los microorganismos, dando lugar a altos niveles de biodisponibilidad. Debido a su toxicidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera el consumo de agua con una concentración de arsénico superior a 1 mg.L^{-1} , como perjudicial para el ser humano¹⁹.

En el año 2000 se estimaba que más de dos millones de personas en Argentina estaban potencialmente expuestas a la ingestión de aguas con más de 1 mg.L^{-1} (1ppm) de arsénico. El área afectada se extiende en un continuo noroeste-sureste desde el Altiplano hacia la costa atlántica. Esta vasta zona puede subdividirse en:

- Zona cordillerana (que incluye el Altiplano, la Puna y áreas limítrofes).
- Zona peri-cordillerana.
- Zona pampeana.

A excepción de algunos pocos casos (minas y fundiciones), el origen del arsénico es natural y está relacionado con el vulcanismo y la actividad hidrotermal asociada de la cordillera de los Andes entre las latitudes 14° y 28° S. La dispersión secundaria a través de aguas superficiales ha sido el mecanismo dominante que ha llevado al arsénico hasta la costa atlántica.

La región Chaco Pampeana es la zona de mayor índice de contaminación con arsénico de América Latina, esto se debe a que en ciertas zonas de esta región (por encima de las napas freáticas de las cuales se extrae "agua de pozo"), existe un estrato de cenizas volcánicas debido a antiguísimas erupciones en los Andes que poseen arsénico. Tal estrato suele encontrarse entre el metro y medio de profundidad y los 2.5 m.

Consecuencias para la salud

Fluoruro

Aproximadamente entre el 75 y el 90% del fluoruro ingerido se absorbe. En un estómago ácido, el fluoruro se convierte en ácido fluorhídrico (HF) y hasta el 40% del fluoruro ingerido se absorbe del estómago como HF. El ion fluoruro tiene propiedades de gran interés que se relacionan con la salud humana, en particular con la salud dental en la prevención de caries. El pH estomacal bajo, disminuye la absorción gástrica del HF. El fluoruro no absorbido en el estómago se absorbe en el intestino donde no se ve afectado por el pH²⁰.

En relación con la cantidad de fluoruro ingerido, las altas concentraciones de cationes que forman complejos insolubles con fluoruro (por ejemplo, calcio, magnesio y aluminio) pueden disminuir notablemente la absorción de fluoruro gastrointestinal. No obstante, cuando su concentración supera 1 ppm aparece un cuadro clínico denominado fluorosis dental. Esta patología presenta hipomineralización del esmalte que se caracteriza por una mayor porosidad de superficie comparada con la del esmalte normal, como resultado de un exceso en la ingesta de flúor durante la formación de esta estructura²¹. Además de la consecuencia más común ya descripta, las altas concentraciones de fluoruro producen fluorosis esquelética, dañan los

sistemas gastrointestinal, renal, hepático e inmunológico. La fluorosis se ha reportado en 28 países dentro de los que se encuentra Argentina.

Fluoración del agua y una gran controversia

A principios de los años treinta, se descubrió una asociación entre los dientes moteados y altas concentraciones naturales de fluoruro en el agua de beber, recibiendo el fenómeno el nombre de fluorosis dental. Así, se dio comienzo a investigaciones clínicas, determinando que las personas con fluorosis presentaban una baja prevalencia de caries, llegando a establecerse que la concentración de 1 ppm de flúor en el agua potable causaba dichas motas. Los científicos determinaron que la coloración provocada en el esmalte dental resultaba de escasa significancia estética comparada con el beneficio de mejorar la salud bucal. Además, concluyeron que era posible reproducir los beneficios del agua natural, ajustando artificialmente la concentración de flúor en el agua.

La implementación como política pública de esta intervención en salud ha sido diversa en el mundo. En Europa, varias naciones incorporaron la fluoración a partir de los años cincuenta, pero fue eliminada paulatinamente. Así por ejemplo, Alemania suspendió la medida en 1971; Holanda en 1976; Bélgica, Italia y Portugal en 1978. En Suiza, la intervención abarcó al 4% de la población. Suecia, después de 10 años de un programa experimental, declaró ilegal la fluoración en 1971, ante el rechazo de la solicitud de la Organización Mundial de la Salud de proporcionar evidencia de la inocuidad de la fluoración del agua. Francia jamás la consideró como esencial para la protección de la salud humana. En Finlandia, el programa cesó en 1993.

Se ha argumentado que la disminución de la prevalencia de caries se debería al uso de pastas fluoradas, estrategias de educación y la mejora en las prácticas de higiene en la población, concluyendo que existe una asociación significativa entre fluorosis dental y nivel de fluoruro ingerido, no encontrando evidencia que avale la fluoración para prevenir caries en adultos o el efecto en los niveles de caries si se detienen los programas de fluoración²².

Arsénico

En humanos, las formas solubles del arsénico ingerido son absorbidas entre un 60 y un 90% por el tracto gastrointestinal. Luego de la absorción, el arsénico inicialmente se acumula en el hígado, bazo, riñones, pulmones y en el mismo tracto gastrointestinal donde fue absorbido. Las reacciones de oxidación–reducción resultan en la conversión del As (V) en As (III) in vivo. El principal mecanismo por el cual el arsénico produce sus efectos tóxicos es a través de la alteración de la respiración celular por medio de la inhibición de varias enzimas mitocondriales.

El arsénico se puede encontrar en diferentes estados de oxidación, por ejemplo: arseniato As (+5), arsenito As (+3), arsénico elemental As (0) y arseniuro As (–3); encontrándose más frecuentemente como arsenito o arseniato.

En el cuerpo humano el As (III) entra en las células a un pH neutro por proteínas de transporte de glicerol, y su toxicidad reside en su capacidad para unirse a los grupos sulfhidrilo de los residuos de cisteína en las proteínas, lo que las inactiva y lo hace altamente tóxico. También actúa como disruptor endócrino mediante la unión a receptores hormonales e interfiere con la señalización de las células. Por su parte, la toxicidad del As (V) se debe

principalmente a que puede sustituir al fosfato, pues posee una estructura análoga y, por consiguiente, puede inhibir la fosforilación oxidativa y entrar a las células a través del sistema de transporte del fosfato^{23,24,25}. En el contexto de la salud humana, se ha sugerido que el *arsenito* es 25-60 veces más tóxico que el *arseniato*. Esto se debe a que el arseniato es poco soluble en agua, y por lo tanto menos biodisponible^{26,27}, es decir posee una menor movilidad en este medio. La inmovilización se puede mejorar (aumentar) mediante la oxidación de arsenito a arseniato²⁸.

Los efectos adversos para la salud dependen de la dosis y duración de la exposición. Los efectos inespecíficos como los gastrointestinales (diarrea y dolor abdominal); los hematológicos (anemia); y la neuropatía periférica podrían ocurrir luego de semanas o meses de exposición a altas dosis de arsénico (0.04 mg/kg/día). Estos efectos agudos son reversibles, mientras que los efectos dérmicos específicos son característicos de la exposición crónica.

El arsénico se acumula en el organismo produciendo Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE)²⁹ en la población expuesta. Esta es una enfermedad grave de larga evolución que afecta varias provincias argentinas (ver Figura D), provocada por el consumo de aguas contaminadas naturalmente con arsénico. Existen amplias áreas de nuestro país que registran en las aguas de consumo humano cifras muy por encima de las máximas aceptadas para agua potable, y que ponen a las poblaciones residentes en riesgo de padecer enfermedades dermatológicas, cardiovasculares y cáncer. El HACRE revela una doble condición: alta prevalencia y letalidad potencial; conformando un problema de salud de primer orden. Algunos autores la han definido como una enfermedad social, que afecta a la población más empobrecida de las áreas rurales que no tiene acceso al agua potable de red.

Se ha observado la hiperpigmentación moteada o difusa luego de 6 meses a 3 años de la ingesta crónica de altas dosis de arsénico, o bien con 5 a 15 años de ingestión de bajas dosis (cerca de 0.01 mg/kg/día). La hiperqueratosis palmo plantar es usualmente evidente luego de algunos años de la aparición inicial de la hiperpigmentación arsenical. Existe evidencia que sugiere también que la ingestión de arsénico puede tener efectos sobre los sistemas inmune y respiratorio.



Figura D. Niveles aproximados de arsénico en Argentina, según el SPAR (Servicio provincial de agua potable y saneamiento rural)³⁰.

Tratamientos actuales

Fluoruro

Las acciones que se han realizado respecto a la defluoruración del agua para consumo humano y los altos costos que implica realizar dicho proceso, normalmente resultan ser el justificante para la no realización de los mismos. Las características antiestéticas e indeseables que produce en los dientes la fluorosis, ya se conocía mucho antes de los años 40. Posteriormente se empezó a investigar y a experimentar en las posibles formas de eliminar este exceso de fluoruro en el agua. Hoy en día se cuenta con tres diferentes métodos de defluoruración que pueden ponerse en práctica bajo diferentes condiciones de la calidad del agua a tratar, y disponibilidad de químicos necesarios. Estos métodos involucran el uso de alúmina activa, carbón de origen animal o compuestos de magnesio. Los dos primeros métodos emplean medios insolubles y granulados que eliminan los fluoruros a medida que el agua se filtra a través de ellos; el medio se regenera periódicamente cuando se satura con el fluoruro extraído del agua; en el tercer método, los fluoruros se eliminan junto con el magnesio que puede agregarse en forma de cal. Tanto los fluoruros como el magnesio se eliminan en una etapa posterior, mediante el uso de tanques de sedimentación³¹.

Los métodos engloban distintas técnicas según se trate de aplicaciones industriales o de sistemas domésticos. Los métodos basados en la tecnología de membranas no suelen considerarse adecuados para el suministro de agua a la población en general en países en desarrollo, pero pueden representar una alternativa viable para instalaciones de tamaño medio³².

Siguiendo lo que propone el C.A.A., en algunos casos el agua debe someterse a un proceso de fluoración, lo que sucede actualmente en la planta potabilizadora General San Martín, que provee de agua potable a parte de la Provincia de Buenos Aires. Si bien el C.A.A. se apega a valores máximos de 1.7 ppm, la cantidad de fluoruros aquí se controla hasta 2 ppm, por encima del límite de tolerancia; aclarando que en caso de fluorar, el Ministerio de Salud y Acción Social debe establecer las concentraciones a usar³³.

En Argentina existen varias técnicas³⁴ para remover el flúor del agua, entre las que se pueden enumerar las siguientes:

- ✓ Ablandamiento con cal (contempla el agregado de sulfato de magnesio para co-precipitar fluoruros con hidróxido de magnesio)
- ✓ Coagulación con sulfato de aluminio o policloruro de aluminio
- ✓ Alúmina activada (óxido de aluminio calcinado)
- ✓ Resinas de intercambio iónico
- ✓ Precipitación por contacto
- ✓ Sistemas de filtrado por ósmosis inversa

Si bien todas las tecnologías nombradas anteriormente han sido aplicadas y han demostrado eficacia, algunas de ellas no han sido probadas a escala de planta, existiendo sólo algunas experiencias a escala de laboratorio o piloto (como la osmosis inversa), por lo que será necesario realizar ensayos previos a nivel de planta piloto que aseguren obtener la eficiencia requerida.

Arsénico

Existen numerosos procesos para bajar el contenido de As en el agua, la elección del más apropiado va a depender de: el volumen de agua a tratar y su concentración inicial de arsénico, la velocidad requerida para el tratamiento, la cantidad de usuarios, el tipo y volumen de residuo generado por el tratamiento, el costo del tratamiento y la tecnología disponibles para su empleo³⁵. Entre ellos se destacan:

Coagulación - precipitación - filtrado: es la técnica que más se ha utilizado en el mundo y para ello se emplean sales metálicas o hidróxidos como coagulantes, entre los que se pueden mencionar: sulfato de aluminio, cloruro e hidróxido férricos o cal hidratada. Dado que la remoción de As (V) es mucho más efectiva que la de As (III), generalmente se lo oxida, previamente a la coagulación³⁶.

Adsorción: las arcillas resultan muy efectivas como adsorbentes, especialmente las ferruginosas, con las que se ha alcanzado (a nivel de experiencia piloto) disminuir el contenido de arsénico hasta en un 95%.

Intercambio iónico: para la fijación del arsénico se utilizan resinas a base de sulfato en el caso del As (V) y de nitrato para el As (III).

Ósmosis: se basa en el empleo de membranas semipermeables que permiten el paso del agua, pero que retienen gran parte de las sustancias en solución. La ósmosis inversa implica el pasaje del agua a través de los microporos de la membrana, para lo cual deben aplicarse elevadas presiones (entre 10 y 20 bar). Esta técnica también permite la reducción de otros contaminantes cuando se presentan en concentraciones elevadas como fluoruros, nitritos,

nitratos, metales, hidrocarburos, plaguicidas, sulfatos, cloruros, sales totales, etc. El mayor inconveniente de la ósmosis inversa es que genera un importante volumen de agua de desecho, altamente salinizada y contaminada.

Cualquiera de los procesos que se empleen para bajar el contenido de arsénico en el agua, termina en un efluente (líquido, sólido o semisólido), de alto riesgo para la salud y el ambiente. Este requisito constituye el inconveniente principal con que se enfrentan las plantas reductoras de arsénico. Actualmente están funcionando 34 plantas en la Provincia de Buenos Aires, de las cuales sólo 4 están conectadas a la red de distribución y las 30 restantes, entregan el agua tratada mediante bidones, lo que resulta en un escaso e ineficiente abastecimiento para la población³⁷.

Proceso de potabilización

A modo de ejemplo, se muestra en la Figura E el esquema actual de la planta potabilizadora de General San Martín, en la provincia de Buenos Aires³⁸:

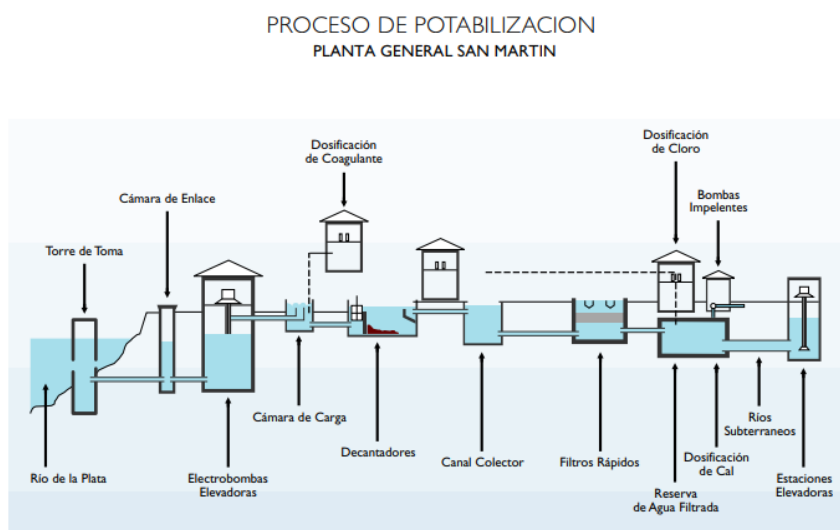


Figura E. Planta potabilizadora General San Martín, Buenos Aires, Argentina³⁸.

La potabilización se realiza bajo un concepto de “barreras sucesivas” a través de los siguientes pasos:

1^{ro}) Captación

De forma octogonal, tiene protección de rejas gruesas a 1200 m de la costa, a fin de evitar la entrada de impurezas que podrían existir en la franja costera y dificultarían la potabilización. A través de un conducto de 5.40 m de diámetro llega a la planta.

2^{do}) Elevación

La planta cuenta con 13 bombas elevadoras (8 verticales y 5 horizontales) que funcionan según la demanda para elevar hasta 3.1 millones de litros de agua por día, a una altura de 10 m con respecto al nivel del río. Esta elevación permite que el recorrido en la planta se realice por gravedad.

3^{ro}) *Dosificación de coagulante*

A partir de los ensayos que realiza el laboratorio de la planta, se determina la dosificación de coagulante. La arcilla que contiene el río es lo que le da el aspecto de turbidez del agua. La misma posee principalmente una carga eléctrica negativa. La causa de la estabilidad de estas partículas del tipo coloides (tamaños entre 0.001 y 1 μm), es que presentan cargas superficiales electrostáticas del mismo signo, lo que hace que existan fuerzas de repulsión entre ellas y les impida aglomerarse para sedimentar. Al agregar el coagulante con carga eléctrica positiva, se produce una atracción física, que da como resultado coágulos que llamamos "flocs". La adhesión de un polielectrolito puede llegar a aumentar la cohesión o resistencia de este floculado.

4^{to}) *Floculación*

Tiene como objetivo aumentar el peso y la cohesión del floculado formado. Se necesita para ello, una agitación suave, generada por medio de un agitador de palas, instalado en la entrada de los decantadores que permite la agrupación de los flóculos, aumentando su tamaño y la velocidad de sedimentación.

5^{to}) *Decantación*

El agua mezclada con el coagulante ingresa a los decantadores permaneciendo 2 h en estado de semiquietud, permitiendo que se realice la aglutinación (mediante atracción física) de las partículas de arcilla, microorganismos y materias orgánicas en grandes coágulos que precipitan.

6^{to}) *Filtración*

Hay 130 filtros que son los encargados de retener las partículas que superaron la etapa de decantación. Existen dos tipos de filtros: 1^{ro} Lavado con agua y aire (62 unidades) que trabajan a una velocidad entre 8 y 12 m/h con un lecho filtrante de entre 1 y 1.20 m de altura que permiten un gran ahorro de agua de lavado. El 2^{do} es un lavado con agua (68 unidades): poseen un manto sostén de grava y arena gruesa y un manto filtrante de arena fina. En ambos casos el lavado se efectúa cada 24 h aproximadamente.

7^{mo}) *Cloración*

El laboratorio Aguas Argentinas agrega una dosis de cloro a las reservas a fin de eliminar el resto de bacterias que hubieran podido llegar hasta este punto del proceso.

8^{vo}) *Dosificación de Cal*

El efecto secundario del coagulante es aumentar la acidez del agua, por lo que se agrega cal para equilibrarla. La misma permite también ablandar, purificar, eliminar su turbidez remanente, eliminar el sabor, olor y color del agua.

9^{no}) *Distribución*

Una vez que el agua potable llega a la reserva, es clorada y corregido su pH, ya está en condiciones de ser consumida. Es decir, reúne las características propias del agua potable, siendo totalmente transparente. Las cañerías de 4.6 m de diámetro aproximadamente, llevan agua por gravedad hacia las 13 estaciones elevadoras. Además, el Laboratorio Aguas Argentinas lleva a cabo todos los análisis físicos, químicos y biológicos desde que el agua ingresa a la planta hasta que llega a los hogares para ser consumida.

Como puede verse, no existe actualmente una parte del tratamiento dedicada a la eliminación de fluoruros o arsénico en solución según los niveles que indica el C.A.A. en la principal planta potabilizadora de la provincia de Buenos Aires. Por lo tanto, el desarrollo de este tipo de tratamientos a gran escala, sigue siendo de vital importancia para nuestro país, señalando la necesidad de unificar y controlar criterios que mejoren la calidad del agua de consumo, para toda la población argentina.

Objetivos generales

Para la remoción de fluoruros en aguas de consumo humano, se han propuesto en los últimos tiempos métodos altamente eficientes, que tienen la desventaja de ser muy costosos como la ósmosis inversa y la electrodiálisis, pero entre las diferentes tecnologías que existen hoy en día, se destacan la *adsorción* y la *destilación por membrana* por su fácil aplicación y bajo costo.

Después de llevar a cabo la adsorción, los adsorbentes suelen ser difíciles de separar de la solución o dejan residuos, lo que requiere un tratamiento adicional para alcanzar la calidad deseada. Por este motivo en los últimos años surgieron adsorbentes magnéticos que pueden separarse fácilmente del agua tratada mediante la aplicación de un campo magnético externo que puede ser generado por diferentes fuentes, como por ejemplo imanes de Neodimio.

En este trabajo, y con el fin de abaratar costos y/o mejorar los tratamientos actuales de aguas contaminadas, se proponen dos estrategias:

- ✓ El empleo de la técnica de destilación de membrana para la remoción de fluoruro, arsénico y ácidos húmicos, como así también corrientes con una mezcla de estos contaminantes.
- ✓ El empleo de nanomateriales magnéticos como adsorbentes de fluoruro, As (III) y As (V) y como fotocatalizadores para la oxidación de As (III) a As (V).

Objetivos específicos

- ✓ Emplear un equipo por destilación de membrana de fabricación íntegramente casera y que funciona actualmente en la Universidad de Aalborg, Dinamarca para la remoción de fluoruros y arsénico. Esta metodología requiere menos energía para la destilación (por lo tanto menor costo para su funcionamiento), entregando agua de alta calidad y apta para consumo.
- ✓ Comparar la técnica de destilación por membrana con la nanofiltración, utilizada actualmente para el tratamiento de aguas, también en la Universidad de Aalborg.
- ✓ Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxidos de hierro recubiertas con hidróxido de aluminio para facilitar la adsorción química de fluoruros.
- ✓ Evaluar la eficiencia de los materiales sintetizados como nanoadsorbentes de fluoruro.
- ✓ Investigar la capacidad de reciclado de los nanomateriales magnéticos usados en la adsorción de fluoruro y comprobar su toxicidad en células hepáticas humanas, como modelo in vitro para evaluar el metabolismo xenobiótico humano.
- ✓ Investigar el empleo de los nanomateriales magnéticos sintetizados en esta tesis y nanocompositos de Fe-Cu como fotocatalizadores de la oxidación de As (III) a As (V).

Capítulo 1

Destilación por Membrana y Nanofiltración

Introducción

Membrana de destilación

La *destilación por membrana* (DM) es una tecnología emergente, que se basa en el transporte de vapor de agua a través de una membrana macroporosa hidrofóbica. La principal ventaja de la DM es su capacidad de operar a una temperatura de alimentación más baja que la destilación convencional, empleando una presión hidrostática más baja que la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI). Además, se ve afectada de manera despreciable por el aumento de la presión osmótica durante la concentración de la alimentación³⁹.

La DM es un proceso no isotérmico que utiliza energía térmica para proporcionar una fase de vapor de moléculas volátiles presentes en la corriente de alimentación (agua contaminada) y la condensación del vapor permeado en el lado frío (Figura 1).

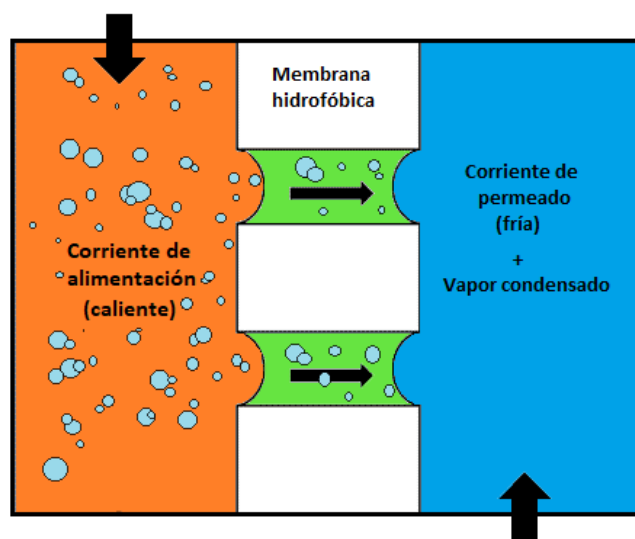


Figura 1. Principio básico de funcionamiento de la destilación por membrana.

La DM es un sistema de separación accionado térmicamente en el que la separación se activa debido al cambio de fase. La fuerza impulsora del proceso viene dada por una diferencia de presión parcial de vapor, generada por una diferencia de temperatura entre las corrientes. En este caso, los poros de la membrana tienen un tamaño dos órdenes de magnitud mayor que los iones hidratados, por lo que el mecanismo de separación no involucra la exclusión de tamaño ni la interacción de la carga. La DM actúa como una barrera entre la solución contaminada caliente y el permeado frío³⁹. Debido a sus propiedades hidrófobas, la membrana no es permeable al agua en estado líquido, pero permite el permeado del vapor. Los mecanismos de transferencia de masa y calor gobiernan el flujo de vapor desde la alimentación en caliente hacia el lado de permeado frío de la membrana.

Las membranas utilizadas en el proceso de DM pueden ser de capa única o de múltiples capas y deben cumplir ciertos requisitos: i) deben ser hidrófobas (al menos la capa que quede en contacto directo con la corriente caliente); ii) deben ser delgadas (ya que el flujo de permeación es inversamente proporcional al grosor de la membrana); iii) deben tener un tamaño de poro razonablemente pequeño (en el rango de 0.1 a 0.5 μm), ya que la diferencia de presión de entrada es inversamente proporcional al tamaño de poro; iv) el material que las componen debe tener baja energía superficial para que la solución acuosa no lo moje; v) deben ser lo más porosas posible y tener alta permeabilidad; vi) deben tener resistencia química, térmica y física adecuada; vii) deben tener capacidad para ser utilizadas en el desempeño a largo plazo en procesos de desalinización y tratamiento de aguas; vi) deben presentar altas y bajas resistencias de transferencia de calor y masa, respectivamente; viii) no deben ser costosas. La descripción detallada de las membranas DM, así como su rendimiento para diversas aplicaciones, se pueden encontrar en la literatura⁴⁰.

Los materiales poliméricos que se usan habitualmente para la construcción de las membranas son polipropileno (PP), fluoruro de polivilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE) y polietileno (PE).

Funcionamiento:

✓ La corriente de agua caliente que ingresa por la parte superior, lo hace DENTRO de los tubos de polímero (en el equipo usado en esta tesis: polipropileno). Esta corriente se va concentrando en el soluto. La misma es recirculada (ver Figuras 2 y 3).

✓ Por su parte, la corriente de agua fría que ingresa por la parte inferior, lo hace por FUERA de los tubos de polipropileno. Esta corriente es la que “recolecta” el permeado que atraviesa la membrana (tubos internos). Por tal motivo es que la corriente de agua fría, debe ser agua destilada o de características similares al agua que se va a obtener en el permeado.

Se obtiene entonces: una **alimentación** cada vez más concentrada en el soluto (va reduciendo su volumen) y un **permeado** que mantiene su concentración inicial (agua destilada o similar, que aumenta su volumen).

La operación se da en las siguientes condiciones:

✓ **Temperatura:** la temperatura de la corriente caliente se fija en 338 K (o superior), ya que a esta temperatura el flujo es máximo. La corriente fría está a 288 K, para generar la diferencia de presiones parciales necesaria para la destilación.

✓ **Presión:** el equipo funciona a presión atmosférica.

✓ **Volumen:** en estas condiciones el equipo puede destilar 2 litros/día.

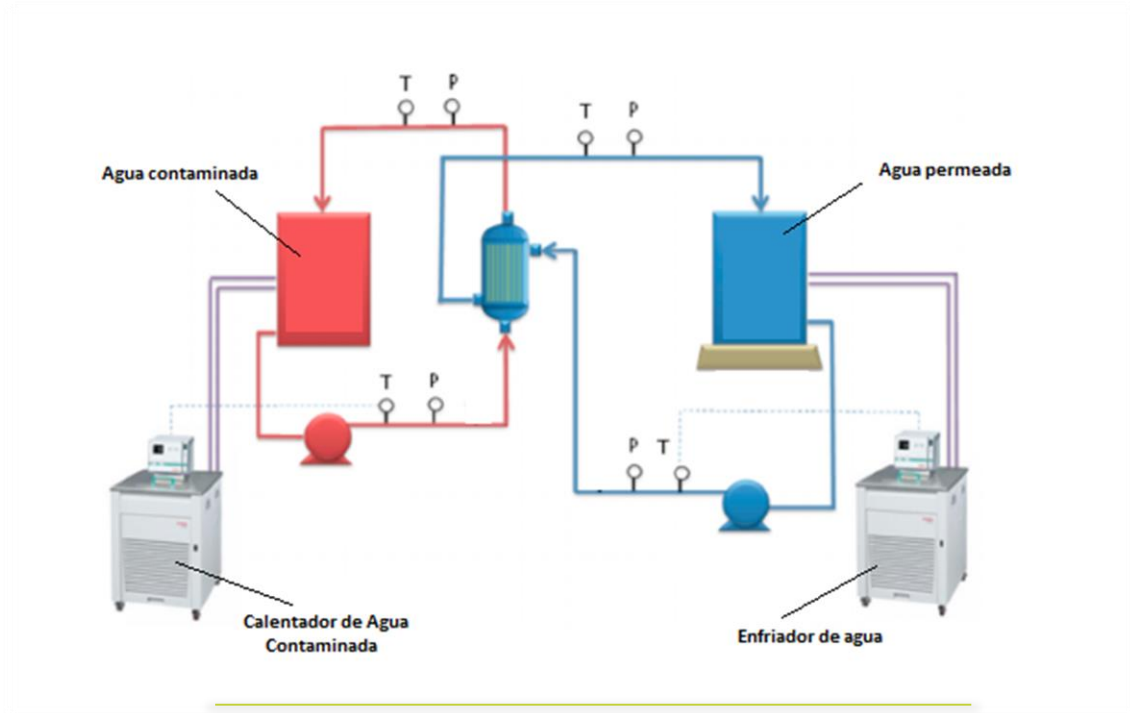


Figura 2. Esquema del equipo de destilación por membrana.



Figura 3. Equipo empleado en esta tesis que funciona actualmente en los laboratorios de la Universidad de Aalborg, Dinamarca.

Ventajas de la DM

El proceso de DM se concibió para que pueda funcionar con un requerimiento mínimo de energía externa y el menor capital y terreno para la planta. Las temperaturas de operación son mucho más bajas que las empleadas en un proceso de destilación, porque no es necesario calentar el líquido del proceso por encima de su temperatura de ebullición. Estos beneficios dan como resultado una menor pérdida de calor para el medio ambiente a través de la superficie del equipo.

Por otro lado, como las temperaturas de alimentación en DM generalmente oscilan entre 35 y 85 °C (308 – 358 K) pueden emplearse fuentes de energía alternativas, como las energías solar, eólica o geotérmica, que pueden combinarse con sistemas DM para lograr una desalinización mediante un consumo de energía eficiente. Por ejemplo, las plantas de DM alimentadas con energía solar han demostrado ser competitivas en costos con ósmosis inversa (OI) en áreas remotas⁴⁰.

Nanofiltración

Por su parte la *Nanofiltración* (NF) en los últimos años se ha propuesto como tecnología emergente con resultados prometedores en la escala de laboratorio y piloto^{41,42}. Es un proceso impulsado por la presión, en el que los contaminantes son eliminados por una membrana permeable al agua. Las membranas de NF tienen poros cilíndricos de 1 a 2 nm de diámetro, es decir, más grandes que el tamaño de los iones hidratados (por ejemplo, el tamaño efectivo de los iones de fluoruro hidratado es de ~ 0.3 nm)^{43,44}. Por lo tanto, su selectividad depende de una combinación de interacciones estéricas y de carga⁴⁵, que permiten eliminar los iones de dureza y reducir la concentración de iones monovalentes (como el ion fluoruro).

Las membranas utilizadas para NF se crean predominantemente a partir de películas delgadas de polímero. Los materiales que se usan comúnmente incluyen tereftalato de polietileno (PET) o metales como el aluminio. Estas membranas de NF tienen un rechazo a los iones más bajo que las membranas de OI, pero pueden ofrecer varias ventajas, como son la baja presión de operación, alta permeabilidad y costos relativamente bajos de inversión, operación y mantenimiento^{45,46}.

Se consideraron como principales objetivos de este capítulo:

1ro) evaluar las ventajas y los límites de DM en el filtrado de agua contaminada con fluoruro, mediante una comparación directa con una unidad NF; 2do) comparar las condiciones del funcionamiento óptimo de la DM con las condiciones de funcionamiento de membranas comerciales, del mismo tipo.

Materiales y Métodos

Materiales

- ✓ *Reactivos:* NaF, Ácidos Húmicos y NaAsO₂ marca Sigma Aldrich.
- ✓ Agua de Red (Universidad de Aalborg). Sus características se muestran en la Tabla 1.
- ✓ Material de vidrio.

		Aniones	(mg L ⁻¹)	Cationes	(mg L ⁻¹)
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	0.5	F ⁻	15.0	K ⁺	15.5
pH	6.9	Cl ⁻	24.1	Na ⁺	21.6
Dureza (meq.L ⁻¹)	4.4	SO ₄ ⁻²	16.6	Mg ⁺²	5.8
Acido húmico (mg.L ⁻¹)	5.0	NO ₃ ⁻	24.1	Ca ⁺²	79.2

Tabla 1. Agua modelo utilizada para los estudios comparativos de eliminación de iones fluoruro por DM y NF.

Métodos

*Membrana de destilación*⁴⁷: se empleó un equipo de destilación por membrana de fabricación casera; el material es polipropileno, y consta de 5 fibras con una longitud de 35 cm. El módulo de membrana propiamente dicho, usado para todos los experimentos, fue construido a partir de una Membrana Accurel PP S6/2 de fibra hueca. El diámetro exterior de la fibra hueca mide 2.5 mm, el diámetro interior 1.6 mm, y el espesor 0.45 mm. La porosidad de las membranas fue del 73 % con un tamaño de poro de 0.2 µm. La superficie total de la membrana (las 5 fibras) fue de 0.010 m².

La alimentación fue bombeada a la membrana por la bomba de alimentación (BEVI, IEC 34-1, Suecia). El flujo de masa de permeado se midió con balanza.

La presión de alimentación se determinó antes y después de la membrana mediante dos transmisores de presión (Danfoss, MBS 4010, Dinamarca) y un sensor de calor electrónico (Kamstrup A/S, Dinamarca) que midió la temperatura de alimentación antes del módulo de membrana.

Una bomba de lóbulo rotatorio (Philipp Hilge GmbH & Co, Novalobe, Alemania) controló el caudal, medido por un transmisor de caudal basado en microprocesador (Siemens, MAG 50000). Se ajustó a 0.17 L.s⁻¹ para todos los experimentos.

El caudal de la corriente de “retenido” fue controlado por una válvula manual (Nupro).

Se empleó un espectrofotómetro Agilent ATR FT-IR 630 con un rango espectral de 5100 – 640 cm⁻¹ para analizar la membrana de NF después de estar en contacto con sustancias húmicas. La resolución espectral del equipo es inferior a 2 cm⁻¹, y su precisión es de 0.05 cm⁻¹.

La alimentación fue bombeada por una bomba Cole-Parmer Masterflex L/S a un calentador (Haake K20). El permeado fue bombeado (Cole-Parmer Masterflex L/S) a un enfriador (Julabo FP50). El aumento del volumen de permeado fue examinado por una balanza (A&D Company Limited FZ-300i).

La temperatura fue monitoreada en alimentación y permeado, tanto en la entrada como en la salida del módulo (Ludwig Schneider, Tipo 13100).

Nanofiltro: las pruebas de nanofiltración se realizaron con una configuración de filtración de flujo cruzado, que se montó en los laboratorios de la Universidad de Aalborg, sobre membranas de poliéster NF (Alfa Laval, $\geq 99\%$ de rechazo de MgSO_4 a 2000 ppm, 9 bar y 298 K). Se sellaron dos membranas de disco (área de filtración total de 0.072 m^2) en un módulo de placa y marco (Alfa Laval LabStak M20).

Para las pruebas se prepararon soluciones modelo de NaF y NaAsO_2 ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en ambos casos) en agua de red, para luego preparar las soluciones finales tomando alícuotas de las soluciones modelo y llevando a volumen. En todos los casos se analizaron como se explica a continuación:

- ✓ Instrumento Thermo Scientific Dionex ED40 equipado con un conductímetro para medir la concentración de aniones. Los aniones se analizaron con una columna AS9HC y una solución de K_2CO_3 (9 mM) como eluyente a un caudal de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- ✓ Espectrómetro de emisión óptica ICP-PerkinElmer Optima 7000 DV (Shelton, CT, EE.UU.) equipado con WinLab 32 para ICP, software de la versión 4.0 para la medición de cationes.
- ✓ La conductividad se midió con un conductímetro SevenMulti™ S70-K ($\pm 0.5 \%$ de precisión).
- ✓ La concentración de fluoruro se midió con un electrodo selectivo de fluoruro modelo FOO1503 (Van London, Phoenix).
- ✓ La concentración de arsénico total se obtuvo mediante un método colorimétrico con el Kit HACH EZ 2822800, empleando tiras reactivas con un rango de detección entre $0.005 - 0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- ✓ Los patrones de difracción de rayos X (DRX) del concentrado de DM filtrado, se adquirieron sobre un difractómetro empíreo PANanalítico, que funciona a 45 kV y 40 mA, con radiación $\text{CuK}\alpha$. La composición de la Tabla 1 descrita en *Materiales* se usó para simular la precipitación de sales durante la concentración del agua de alimentación contaminada. En el capítulo siguiente se hace una breve descripción de esta técnica.
- ✓ La precipitación fue simulada por la Dra. Cejna Anna Quist-Jensen de la Universidad de Aalborg, a través del software geoquímico PHREEQC versión interactiva 3. El modelo utilizado fue "REACTION" que simula la eliminación de agua, dentro del módulo de modelos acuosos de interacción iónica específica⁴⁸, donde se ingresan las sales que componen la solución salina con su concentración, temperatura, pH y potencial redox (en las simulaciones se asumió a 298 K, 6.9

y 4 pe, respectivamente). Este modelo tiene en cuenta la interacción entre iones, por lo que es adecuado para soluciones muy concentradas. La salida del software proporciona información sobre qué sales precipitan y en qué cantidades (índices de saturación), asumiendo en este caso que la temperatura y pH de salida son 303 K y 7 respectivamente. PHREEQC devuelve el índice de saturación (IS) de todas las sales posibles. La resolución se da mediante Runge-Kutta, como solucionador de ecuaciones diferenciales ordinarias rígidas (CVODE) para cálculos cinéticos con múltiples velocidades que ocurren en escalas de tiempo muy diferentes. El índice de saturación, comparando el producto de actividad iónica (PAI) con el producto de solubilidad (K_{ps}), indica la eventual precipitación de sales. Si IS es negativo, la solución es insaturada con respecto a la sal, por lo tanto, la sal permanece disuelta en la solución. Cuando el IS es positivo, la solución está sobresaturada con respecto a esa sal y precipita como cristal. Por lo tanto, PHREEQC se puede usar para predecir el orden en que precipitan las sales de la solución salina^{49,50}.

En la Figura 4 se muestra un esquema comparativo de funcionamiento básico de ambos equipos para el tratamiento de agua contaminada, ejemplificando con fluoruro como contaminante.

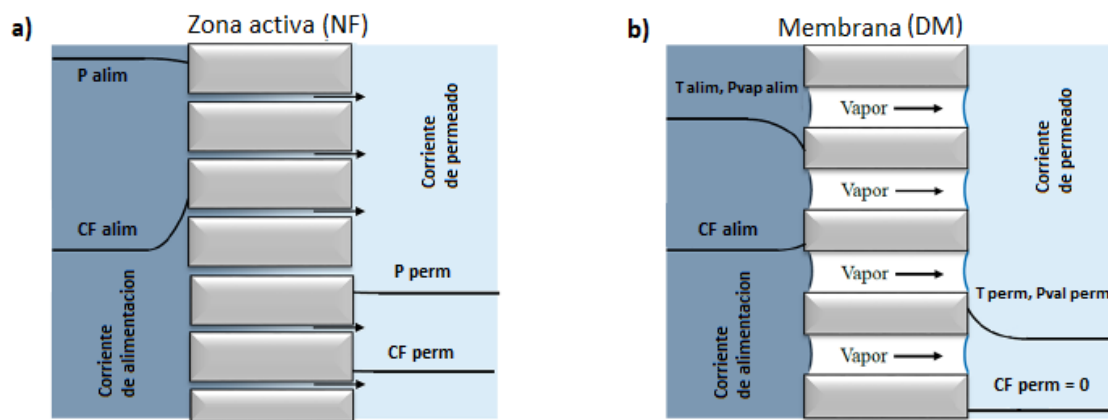


Figura 4. Comparación en diagramas en la sección transversal para la concentración de fluoruro (CF), presión hidráulica (P), presión de vapor de agua (Pvap) y temperatura (T) del lado de alimentación y permeado para (a) zona activa NF y (b) Membrana DM.

Resultados y discusión

Comparación de NF y DM para la eliminación de iones fluoruro

Productividad de agua

La permeabilidad del agua pura se midió filtrando agua desionizada tipo Milli-Q (resistividad > 18 MΩ.cm) tanto para NF y DM. En la Figura 5 se puede comparar el flujo de permeado J_p en $L(m^2h)^{-1}$ de las membranas NF y DM, cuando el agua desionizada se filtra a gradientes realistas de presión y temperatura, respectivamente. Se midió una permeabilidad al agua de $6.5 \pm 0.1 L m^2 (h \text{ bar})^{-1}$ para la membrana NF ajustando los datos experimentales como se ve en la Figura 5a. Este valor es consistente con la permeabilidad del agua reportada en la literatura para otras membranas comerciales de NF, por lo que este módulo es una buena base de comparación para la membrana DM^(51,52,53,54,55,56,57,58,59). Los flujos de agua logrados por la membrana DM (Figura 5b) oscilan entre 2 y 4.5 $L(m^2h)^{-1}$ y también son consistentes con los valores de la literatura⁶⁰.

En general, el flujo de permeado puede incrementarse aumentando el gradiente de temperatura, es decir, el gradiente de presión de vapor a través de la membrana.

El aumento de la velocidad del flujo cruzado también resulta en un aumento de flujo, debido a la menor caída de temperatura a lo largo de la fibra de la membrana (barras horizontales en la Figura 5b). A una temperatura de alimentación promedio de 58 °C (331 K) y una temperatura de permeado de 20 °C (293 K), la membrana de DM puede producir un flujo de 4.5 $L(m^2h)^{-1}$, mientras que la membrana de NF tiene un flujo de agua de aproximadamente 60 $L(m^2h)^{-1}$ a una presión a través de la membrana (ΔP) de 9 bar.

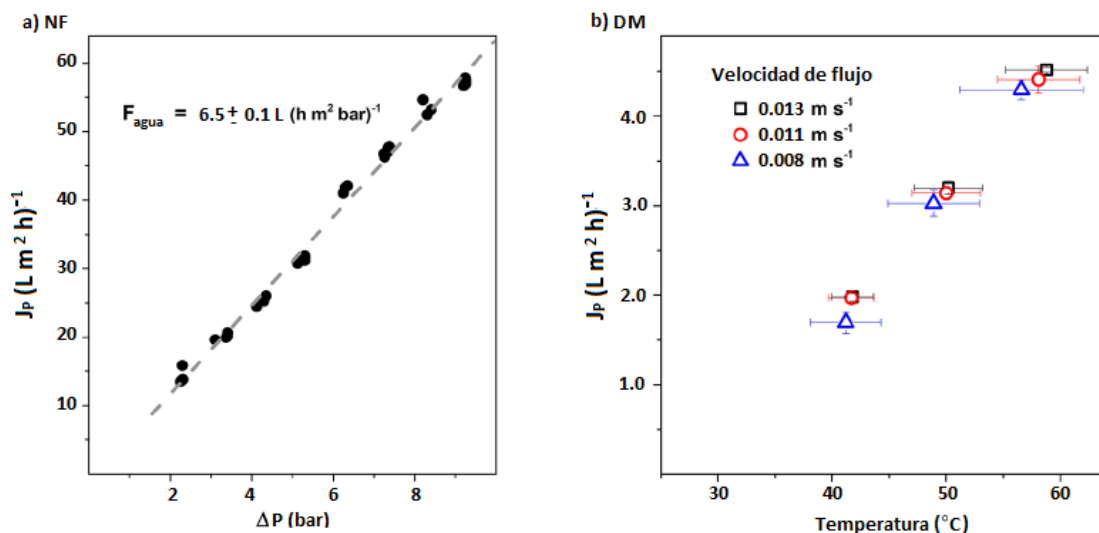


Figura 5. Filtración de agua desionizada. (a) Flujo de permeado (J_p) en función de la sobrepresión de membrana en NF. El ajuste lineal de los datos experimentales (línea discontinua) se usó para calcular la permeabilidad del agua de la membrana (F_{agua}). (b) J_p de DM en función de la temperatura de alimentación. Las barras horizontales indican la temperatura en los dos extremos de la membrana; las barras verticales indican la desviación estándar en mediciones realizadas por cuadruplicado. El permeado tenía una temperatura promedio de 293 K y la misma velocidad de flujo cruzado de la alimentación.

Por lo tanto, la membrana de DM permite la obtención de flujos de agua, que son un orden de magnitud más bajos que los logrados por NF; es decir, la membrana de DM requiere un área 10 veces más grande para filtrar la misma cantidad de agua que su contraparte NF.

Sin embargo, los sistemas de agua reales son mezclas complejas de iones inorgánicos y moléculas orgánicas y, generalmente, contienen materia orgánica e incluso material biológico⁶¹. Por lo tanto, las dos membranas deben compararse por su permeabilidad y su selectividad hacia los iones fluoruro, en este tipo de sistemas. Además, deberían poder mantener su selectividad constante durante la filtración. Por este motivo, se preparó un modelo de sistema de agua con materia orgánica disuelta que simula el agua contaminada con fluoruro y se filtró tanto sobre la membrana de NF comercial, como sobre la membrana DM. Tal sistema de agua posee una conductividad total de 0.54 mS.cm^{-1} , un pH de 6.9 y una dureza total de $4.45 \text{ mEquiv.L}^{-1}$. Las concentraciones de fluoruro y sustancias húmicas utilizadas fueron 15 y 5 mg.L^{-1} , respectivamente (ver Tabla 1).

El rendimiento de filtración de las dos membranas durante la concentración de la solución de alimentación, se investigó midiendo su flujo de permeado (J_p) y comparando retenido y permeado en su concentración de iones fluoruro, iones disueltos y sustancias húmicas.

El factor de concentración se define como $FC = V_{\text{Inicial de alimentación}}/V_{\text{final de alimentación}}$, siendo el volumen final de alimentación, la cantidad remanente de la corriente de alimentación (en litros) a medida que avanza la filtración.

Selectividad de fluoruro

La concentración de fluoruro en la alimentación y en el permeado de la membrana de *nanofiltración* se midió mediante un electrodo específico y se representó en función del factor de concentración en la Figura 6a. Cuando comenzó la filtración, se midió una concentración de fluoruro en el permeado (CF_{permeado}) de 1.7 ppm, correspondiente a una selectividad ($1 - CF_{\text{permeado}}/CF_{\text{alimentación}}$) de aproximadamente 89 %.

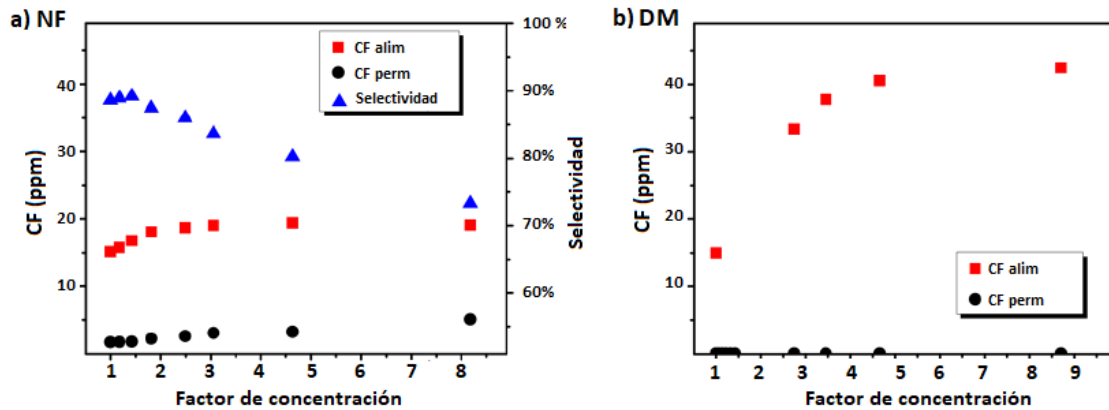


Figura 6. Concentración de fluoruro en la alimentación y en el permeado durante la concentración del sistema de agua modelo en la Tabla 1. (a) La Nanofiltración (NF) se realizó a $\Delta P = 9$ bar, velocidad de flujo de $0.17 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) La destilación de membrana (DM) se realizó a una velocidad de flujo de $0.013 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y las temperaturas promedio del lado de alimentación y permeado fueron 331 y 293 K, respectivamente. Los volúmenes iniciales de alimentación y permeado fueron 2.4 y 0.40 L, respectivamente.

La calidad del permeado de NF cambia fuertemente durante la concentración del sistema de agua modelo antes descrito.

Por ejemplo, CF_{permeado} es de aproximadamente 2.4 ppm para un factor de concentración de 2 y es > 3 ppm para un factor de concentración de 3. Tal permeado no es adecuado para el consumo humano. Este resultado no es sorprendente, ya que se sabe que las membranas de NF son parcialmente permeables a los iones fluoruro^{42,62}. Por lo tanto, no son adecuadas para filtrar corrientes de alimentación con una alta concentración de iones fluoruro ni para lograr factores de alta concentración. Además, la selectividad de la membrana disminuye durante la filtración, como lo muestran los triángulos azules en la Figura 6a.

La disminución de la retención de F^- al aumentar el factor de concentración, puede explicarse por los conocidos fenómenos de polarización de la concentración, que se vuelven más relevantes a altas concentraciones de iones. Este efecto que se conoce como polarización por concentración, se da por la acumulación de solutos en la superficie de la membrana donde se lleva a cabo la separación del soluto y el solvente. Allí, el solvente pasa a través de la membrana y el soluto retenido hace que aumente la concentración local. De este modo, se establece un perfil de concentración dentro de una película límite generada por las condiciones hidrodinámicas. Con la mayor concentración en la superficie de la membrana, habrá una tendencia del soluto a difundir nuevamente en la solución, de acuerdo con la ley de difusión de Fick⁶³.

A pesar de la baja productividad del agua, el método de DM muestra una mayor capacidad para disminuir la concentración de iones fluoruro que el de NF. De hecho, la concentración de los iones F^- se mantuvo por debajo del límite de detección de nuestro electrodo (0.2 ppm), incluso después de alcanzar un factor de concentración de 9 (ver Figura 6b). Para apreciar la selectividad de la membrana de DM, se prepararon soluciones estándar con una concentración de F^- de 10 a 1000 ppm disolviendo NaF en agua desionizada y se probaron con el mismo ΔT y los volúmenes iniciales de alimentación y permeado, como en los experimentos anteriores.

La concentración de fluoruro en el tanque de permeado y el flujo de permeado se informan en la Figura 7 como una función de la concentración de fluoruro en la alimentación. Estos datos muestran que la membrana puede retener completamente los iones F^- también para alimentaciones con concentraciones tan altas como 1 g.L^{-1} (1000 ppm). Además, en ausencia de iones de dureza, el flujo de permeado no se ve afectado por la concentración de F^- en las soluciones de alimentación.

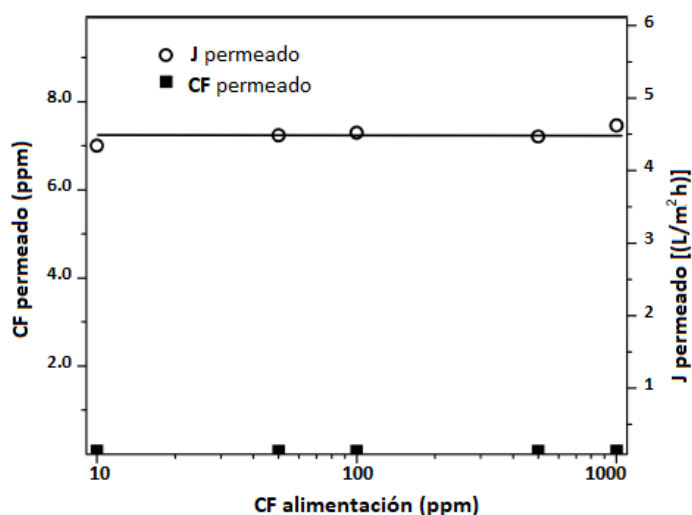


Figura 7. Filtración de agua desionizada contaminada con flúor: concentración de fluoruro medida en el permeado (CF_{permeado}) y el flujo de permeado (J_p) en función de la concentración de fluoruro en el tanque de alimentación ($CF_{\text{alimentación}}$) para la membrana DM. El experimento se realizó a una velocidad de flujo cruzado de 0.013 m.s^{-1} , y las temperaturas promedio del lado de alimentación y del lado de permeado fueron 331 y 293 K, respectivamente. Los volúmenes iniciales de alimentación y permeado fueron 2.4 y 0.40 L, respectivamente.

Retención de sales

Al observar los datos en la Figura 6, podemos notar que la concentración de los iones F^- no aumenta linealmente con el factor de concentración de alimentación, pero alcanza una meseta, que corresponde a aproximadamente 20 ppm (con un factor de concentración de 3) para NF, y hasta aproximadamente 40 ppm (con un factor de concentración de 5) para DM. Esto puede explicarse considerando la dureza del agua usada en el ensayo ($4.45 \text{ mEqiv.L}^{-1}$) y la escasa solubilidad de CaF_2 , que es 24.2 ppm a 298 K⁶⁴. Por lo tanto, podemos esperar que se formen cristales de CaF_2 durante la filtración y eventualmente precipitarán en la superficie de la membrana, en el tanque de alimentación o en el tubo.

Los iones que aportan dureza, como Ca^{+2} y Mg^{+2} , son importantes agentes de incrustación, porque forman sales escasamente solubles con F^- y con varios otros aniones como CO_3^{-2} y SO_4^{-2} . La precipitación de CaCO_3 y otras sales de incrustación se puede observar indirectamente midiendo la conductividad de la alimentación y del permeado, ya que proporciona una estimación del total de iones libres en solución.

Durante la NF, se alcanza una conductividad constante para factores de concentración superiores a 3 (ver Figura 8a), como ocurre con la concentración de iones fluoruro (ver Figura 6a). La incrustación es contraproducente para el desempeño de la NF, ya que puede reducir el flujo de permeado y bajar la carga negativa de la superficie de la membrana⁶⁵, reduciendo así la retención de los iones F^- . Por el contrario, la alta temperatura de la solución de alimentación de DM (~ 331 K) dificulta la precipitación de sales inorgánicas, y la concentración de los iones libres en un factor de concentración de 8, es casi 3 veces mayor que la medida para la membrana NF (ver Figura 8).

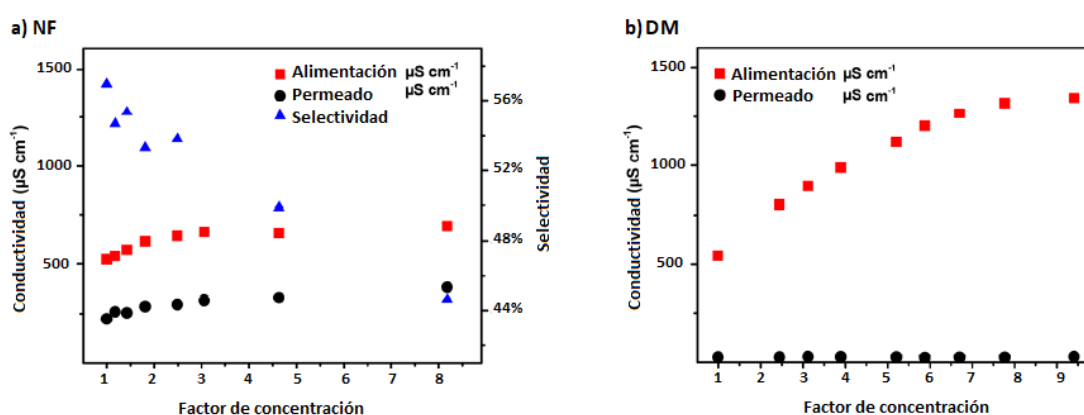


Figura 8. Conductividad de la alimentación y del permeado durante la concentración del sistema de agua modelo descrito en la Tabla 1. (a) La nanofiltración (NF) se realizó a $\Delta P = 9$ bar y una velocidad de flujo cruzado de $0.17 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) La destilación de membrana (DM) se realizó a una velocidad de flujo cruzado de $0.013 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y las temperaturas promedio del lado de alimentación y del lado de permeado fueron 331 y 293 K, respectivamente. Los volúmenes iniciales de alimentación y permeado fueron 2.4 y 0.40 L respectivamente.

La Figura 8a también muestra que la membrana de NF solo puede retener parcialmente los iones disueltos. Esto no sorprende, ya que se sabe que las membranas de NF tienen un mayor rechazo hacia los iones polivalentes que hacia los iones monovalentes. La retención total de sal, aquí estimada a partir de la relación entre la conductividad del permeado y el retenido, es de aproximadamente el 57 % cuando comienza la filtración. Luego, se observa una disminución constante en la retención de sal, que probablemente se deba al fenómeno de polarización y a la precipitación de cristales de sal en la superficie de la membrana, como se discutió anteriormente para la retención de los iones fluoruro.

Por el contrario, la penetración de iones inorgánicos es insignificante para la membrana DM, también cuando se alcanzan factores altos de concentración (Figura 8b). Aquí, debe enfatizarse que, si bien se desea la retención de los iones fluoruro potencialmente dañinos, la composición del permeado de DM no es adecuada para el consumo humano, debido a su baja salinidad. Por lo tanto, cuando se usa DM para la producción de agua potable, se deben considerar costos adicionales para ajustar la salinidad del permeado.

Incrustaciones y permeado

Como la incrustación a menudo la producen sustancias orgánicas, nuestro sistema modelo se contaminó con sustancias húmicas (AH) a una concentración de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las moléculas de AH son contaminantes comunes, que pueden unirse a la superficie de la membrana, bloqueando los poros de la misma. La concentración de AH en la alimentación y en el permeado se investigó mediante análisis espectrofotométrico. La absorbancia de la solución, es un buen indicador de la concentración de sustancias húmicas. Los datos reportados en la Figura 9 señalan que ambas membranas pueden retener completamente las moléculas de AH ya que sus permeados tienen $\text{Abs} \sim 0$, independientemente del factor de concentración. Sin embargo, la absorción de luz del concentrado de NF en el tanque de alimentación, muestra una tendencia inesperada: disminuye durante la filtración. La filtración se detuvo después de alcanzar un factor de concentración de 8.

En este punto, se inspeccionó la superficie de la membrana, encontrándose un depósito marrón, que se puede observar en el recuadro de la Figura 9a.

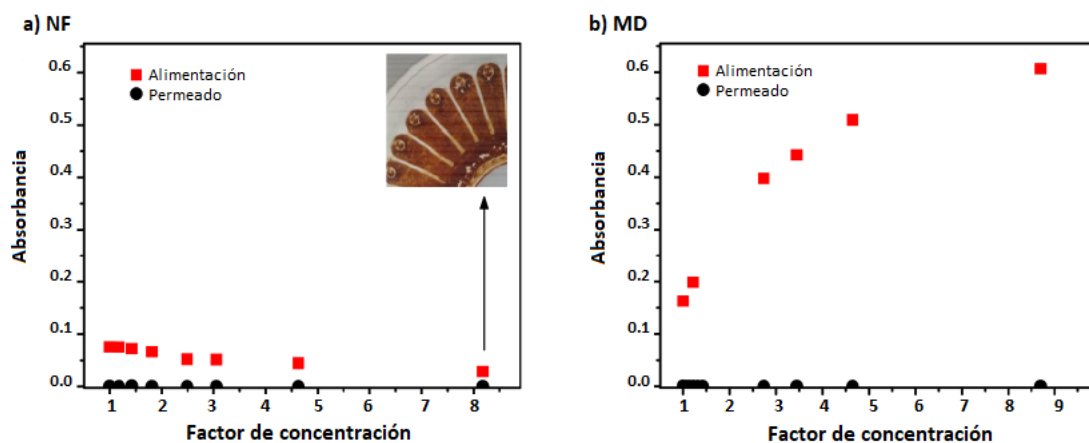


Figura 9. Absorbancia a 254 nm de la alimentación y del permeado durante la concentración del sistema de agua modelo en la Tabla 1. (a) La nanofiltración se realizó a $\Delta P = 9 \text{ bar}$, velocidad de flujo cruzado de $0.17 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$; (recuadro) Superficie de la membrana polimérica de NF al final del experimento. (b) La destilación de membrana (DM) se realizó a una velocidad de flujo cruzado de $0.013 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y las temperaturas promedio del lado de alimentación y del lado de permeado fueron 331 K y 293 K, respectivamente. Los volúmenes iniciales de alimentación y permeado fueron 2.4 y 0.40 L.

Nuevamente, la membrana de DM tiene un comportamiento diferente en comparación con NF. La concentración de AH en el tanque de alimentación de DM aumenta durante la concentración. Sin embargo, esta tendencia no es lineal y, por lo tanto, no se puede excluir la posibilidad de que parte de las moléculas de AH comiencen a adsorberse en la superficie de la membrana a altos factores de concentración. De hecho, el carácter anfifílico de las sustancias húmicas les permite interactuar tanto con el equipo de NF altamente hidrofílico, como con las membranas hidrofóbicas de DM.

La membrana de nanofiltración mostrada como recuadro en la Figura 9a, fue analizada mediante FT-IR. Una breve descripción de la técnica se hace en el Capítulo 2 de esta tesis. Los resultados indican que los ácidos húmicos filtrados, quedan retenidos en la misma (Figura 10):

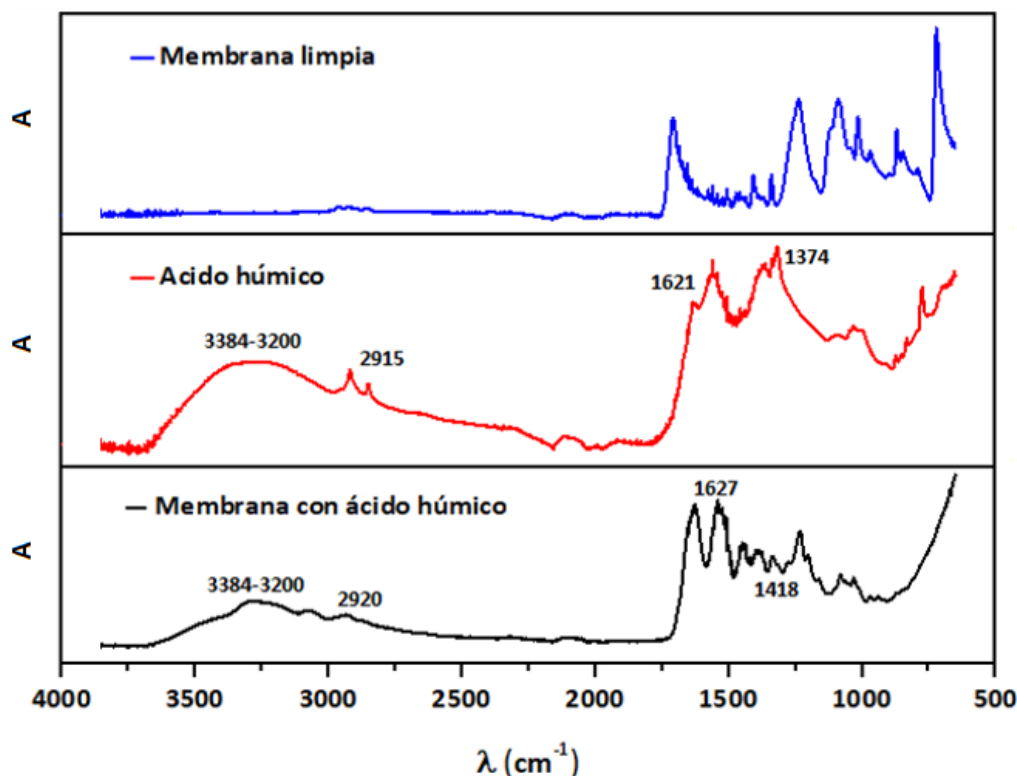


Figura 10. Espectros de transmitancia FT-IR de la membrana de nanofiltración, previa y posteriormente a su uso en el equipo de NF, en comparación con el espectro de ácidos húmicos puros.

Como puede verse en la Figura 10, en la membrana usada aparecen las bandas características de absorción de los AH a aproximadamente 3400 cm^{-1} debida al estiramiento O–H de ácidos carboxílicos, fenoles y alcoholes; las bandas alrededor de $2920 - 2850\text{ cm}^{-1}$ son características del estiramiento de los enlaces C–H en carbonos alifáticos, mientras que las bandas en la zona de $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ se debe al estiramiento de los enlaces C=O de ácidos carboxílicos. El pico alrededor de 1400 cm^{-1} por su parte, es característico de la flexión de enlaces C–H alifáticos⁶⁶.

La Figura 11 representa el flujo de permeado en función del factor de concentración para (a) la membrana NF y (b) la membrana de DM. Ambas membranas muestran una disminución del flujo durante la filtración. Sin embargo, dado que las dos tienen una interacción diferente con el ácido húmico y funcionan bajo diferentes fuerzas impulsoras, muestran un comportamiento de ensuciamiento diferente.

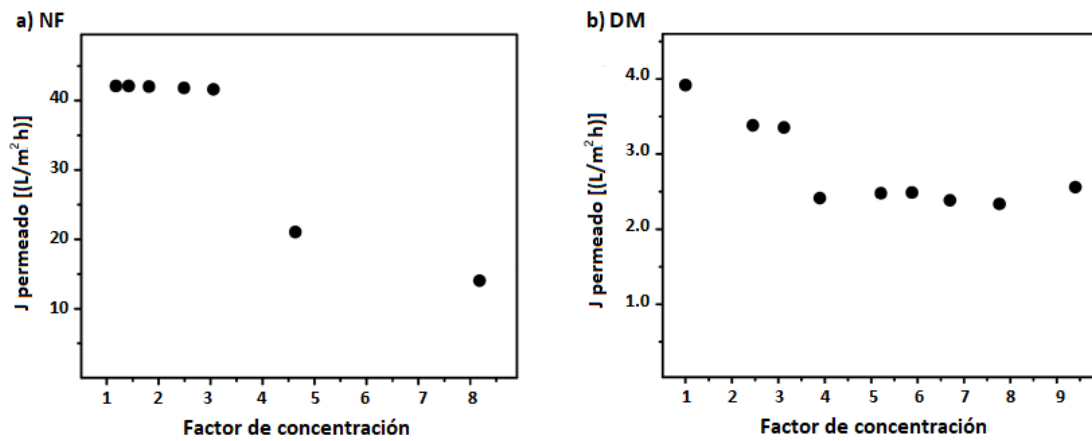


Figura 11. Flujo de permeado (J_p) durante la concentración del sistema de agua modelo de la Tabla 1. (a) La nanofiltración (NF) se realizó a $\Delta P = 9$ bar, velocidad de flujo cruzado de $0.17 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) La destilación de membrana (DM) se realizó a una velocidad de flujo cruzado de $0.013 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y las temperaturas del lado de alimentación y del lado de permeado fueron 331 y 293 K, respectivamente. Los volúmenes iniciales de alimentación y permeado fueron 2.4 y 0.40 L respectivamente.

Como se observa en la Figura 11a, el flujo de permeado de la membrana NF al comienzo de la filtración es de $42 \text{ L}(m^2 \cdot h)^{-1}$ a $\Delta P = 9$ bar; eso es solo el 72 % del valor medido para el agua desmineralizada. Esto puede atribuirse a un aumento de la presión osmótica a través de la membrana, debido a la alta fuerza iónica de la solución de alimentación y al ensuciamiento de la membrana, que en nuestro sistema es causado por la acumulación de sustancias húmicas en la superficie de la misma. Además, cuando se alcanza un factor de concentración de 3, el flujo de permeado de la membrana NF (J_p) tiene una caída brusca, y con un factor de concentración de ~ 8 , J_p es de solo $14 \text{ L}(m^2 \cdot h)^{-1}$. Este cambio probablemente se deba al depósito de partículas sobre la superficie de la membrana, ya que observamos indirectamente la precipitación de sal en las Figuras 6a y 8a, respectivamente (a partir de la medición de la concentración de fluoruro y la conductividad del concentrado de NF).

La disminución del flujo de permeado para la membrana de DM es menos pronunciada en comparación con la membrana NF. Cuando se compara la filtración de agua desmineralizada, J_p es igual al 90 % al comienzo de la filtración, y del 55 % recién cuando se alcanza un factor de concentración de 9 aproximadamente.

Sales en el concentrado de DM

Si bien la mayoría de las moléculas de AH y las sales quedan en el precipitado marrón en NF, este precipitado consiste principalmente en sales de humato insolubles (como humato de calcio y magnesio^{67,68}) y cristales minerales. El precipitado se filtró sobre un filtro de papel y se analizó por DRX. El patrón de difracción (ver Figura 12) se usó para investigar la composición de los cristales de sal precipitados después de enfriar el concentrado de DM. Los picos de nuestro difractograma fueron compatibles con solo dos tipos de cristales: fluorita y calcita (ver Tabla 2). Los difractogramas de referencia de otros minerales no coinciden con los picos de la Figura 12. Esto es consistente con las constantes del producto de solubilidad de las sales (Kps, a 278 K) que pueden formarse por concentración del sistema de agua modelo de la Tabla 1: CaF_2 1.7×10^{-14} , CaCO_3 4.7×10^{-9} , MgF_2 8×10^{-8} , MgCO_3 4×10^{-5} , CaSO_4 2.5×10^{-5} (69).

La baja solubilidad del CaF_2 hace posible apuntar a su recuperación selectiva desde el concentrado de DM, como se muestra en la simulación en la Figura 13.

Si consideramos la composición informada en la Tabla 1, el CaF_2 es la primera sal que precipita durante la concentración. La filtración se puede detener antes de la formación de una cantidad significativa de calcita (CaCO_3), lo que permite la recuperación de cristales de fluorita pura del concentrado de DM.

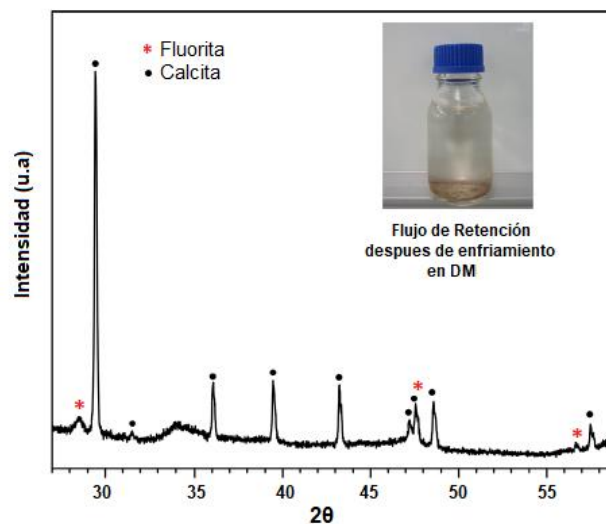


Figura 12. Patrón DRX de los cristales en el concentrado DM, mostrado en la imagen insertada. (Recuadro: restos del flujo de retención en DM, luego de enfriamiento).

Sustancia	Picos a 2θ
CaF_2 ⁷⁰	28.6°, 47.5° y 56.4°
CaCO_3 ^{71,72} / $\text{Ca}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{CO}_3$ ⁷¹	29.5°, 31.6°, 36.1°, 39.6°, 43.3°, 47.6°, 48.6° / 47.2°, 57.5°

Tabla 2. Picos a 2θ de DRX para las sustancias de incrustación, fluorita y calcita/dolomita.

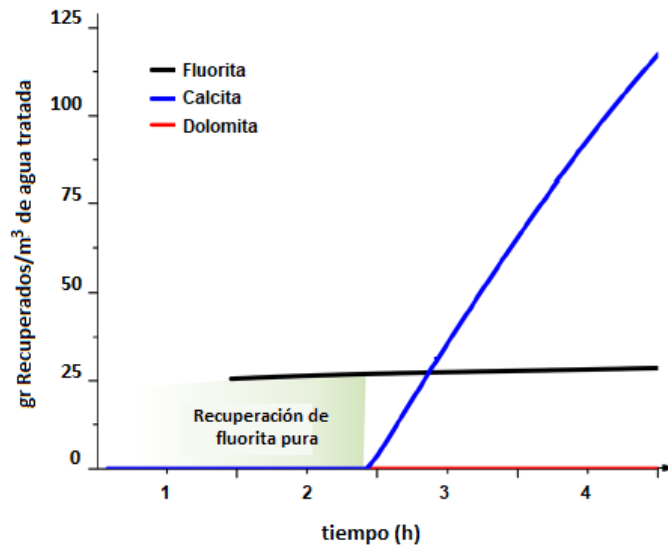


Figura 13. DM puede usarse para recuperar fluorita pura tras una concentración parcial de agua contaminada con fluoruro. El eje X indica el tiempo de filtración para 1 m³ de agua contaminada con fluoruro (Tabla 1) sobre una membrana del mismo tipo que se utilizó en nuestro experimento y un área de 50 m². El eje Y indica la cantidad de sal que se puede recuperar del concentrado.

Destilación por membrana para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico y mezcla de contaminantes

En esta sección del capítulo se muestran las pruebas realizadas a 65 - 15 °C (338 - 288 K) (temperaturas de alimentación y permeado respectivamente), en donde se comprueba la capacidad de remoción de arsénico y mezcla de contaminantes, como ácidos húmicos y fluoruros en la misma corriente de alimentación. Además se muestran los resultados de las mismas pruebas con el arreglo de temperaturas 80 - 5 °C (353 - 278 K) (para alimentación y permeado).

En el primer caso, se emplearon las mismas temperaturas de trabajo que en los ensayos mostrados anteriormente donde se trataba el fluoruro como principal contaminante (65-15 °C), y a las cuales se encuentra el mejor flujo de permeado (ver Figura 5b). Las medidas realizadas con el par de temperaturas 80 - 5 °C, se llevaron a cabo en las condiciones que resultaron ser las óptimas para la membrana *LiqTech*^{73,74} modificada para ser súper hidrófoba⁷⁵.

Por lo tanto, las pruebas que aquí se muestran están destinadas a una comparación de los resultados obtenidos para la eliminación de fluoruro y arsénico de aguas con la técnica de DM empleando dos condiciones de temperatura diferentes.

En esta sección se mostrarán los resultados en función del tiempo (en lugar de utilizar el factor de concentración (FC)), ya que al usar una temperatura (80 °C) más cercana a la de ebullición del agua, la corriente de alimentación se evapora parcialmente, reduciéndose el volumen de la misma, en consecuencia los tiempos de filtración se reducen notablemente. Es por esto que se toma el tiempo del proceso en el que estos efectos aún no son predominantes, y se utiliza esa medida de tiempo para evaluar todos los ensayos, tanto a 80 - 5 °C como a 65 - 15 °C. El intervalo de tiempo elegido fue 90 min.

Igualmente, y solo a modo de referencia, a los 90 min para el par de temperaturas 65-15 °C el FC es de alrededor de 1.1, mientras que a 80 - 5 °C el FC a los 90 min es 2.

Medidas a 65°C y 15°C para alimentación y permeado

Las corrientes de alimentación seleccionadas fueron: **(1)** arsénico, **(2)** arsénico + fluoruro, tal como se detalla a continuación.

(1) Arsénico: las medidas se realizaron variando la concentración de arsénico de la corriente de alimentación, en valores de 1 a 100 ppm. En todos los casos se empleó 1 litro de agua de red artificialmente contaminada con arsénico (NaAsO_2 , arsenito de sodio). Como se puede ver en la Figura 14, en todos los ensayos la concentración de arsénico en el permeado es CERO, y la concentración en la alimentación aumenta con el paso del tiempo.

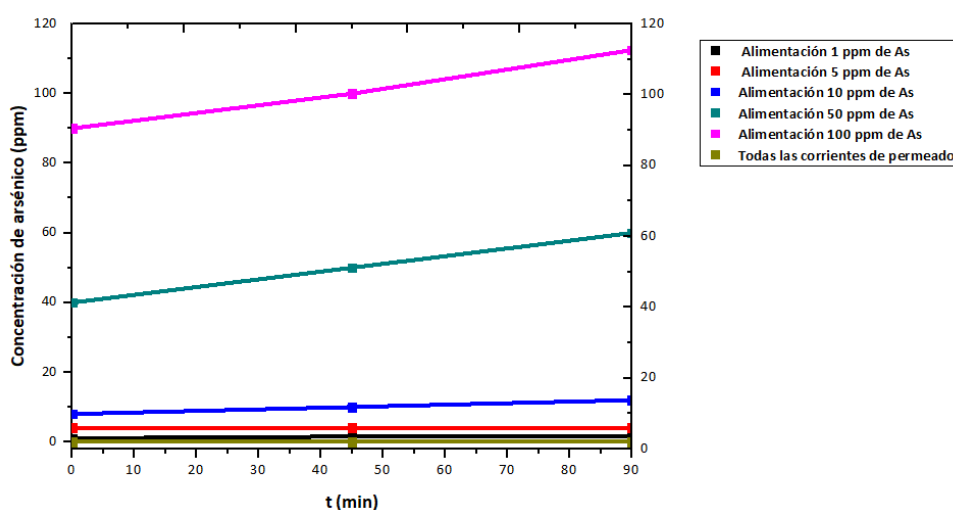


Figura 14. Concentración de arsénico (ppm) a través del tiempo de la corriente de alimentación; y en la corriente de permeado.

(2) Arsénico + Fluoruro: se utilizó agua de red y una concentración de fluoruro de 50 ppm en todos los casos, variando la concentración de arsénico entre 1-100 ppm. La evolución temporal de la concentración de fluoruro en el permeado se muestra en la Figura 15a, indicando que los valores obtenidos en el permeado se encuentran por debajo del límite de detección recomendado por el fabricante del electrodo y, además, de la concentración máxima permitida por la OMS para aguas de consumo humano. Para el arsénico, las concentraciones crecientes en el tiempo en la corriente de alimentación y los valores nulos en la corriente de permeado se muestran en la Figura 15b.

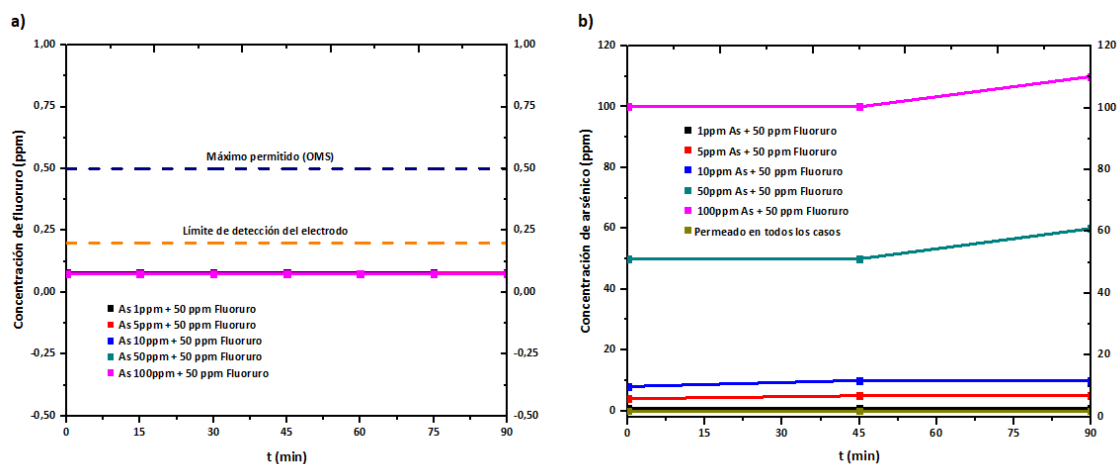


Figura 15. a) Concentración de fluoruro (ppm) a través del tiempo de las corrientes de permeado. **b)** Concentración de arsénico para las corrientes de alimentación y las corrientes de permeado a través del tiempo.

Se realizaron adicionalmente pruebas de "largo tiempo", es decir, hasta que la alimentación alcanzó un volumen final de 100-200 mL, comenzando desde 1 litro en todos los casos. La primera prueba se realizó con agua de red, a la que se agregaron 100 ppm de arsénico + 100 ppm de fluoruro (3). La segunda prueba se realizó con agua de red a la que se añadieron 50 ppm de arsénico + 50 ppm de fluoruro + 50 ppm de ácido húmico (4). Los resultados obtenidos con ambas muestras y temperaturas de 65°C y 15°C para alimentación y permeado se presentan a continuación:

(3) Arsénico + Fluoruro:

La Figura 16 muestra la conductividad eléctrica de las corrientes de alimentación y permeado. El aumento constante de la conductividad en la corriente de alimentación en función del tiempo es indicativo de que el proceso de DM está funcionando. Por otro lado, la Figura 17a y 17b indican la concentración de fluoruro y arsénico en alimentación y permeado, respectivamente, en función del tiempo de tratamiento.

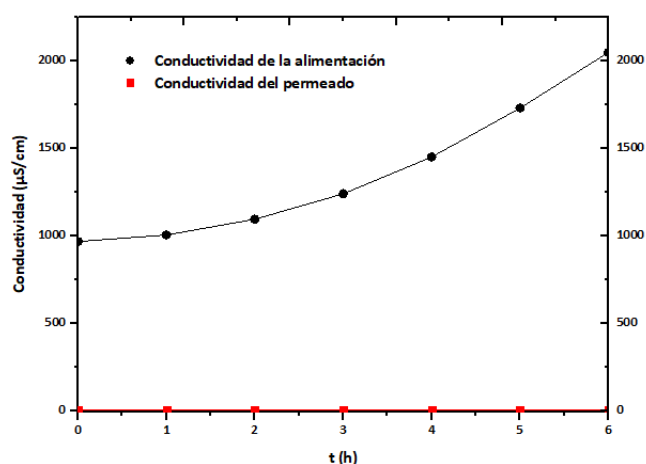


Figura 16. Evolución temporal de la conductividad de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado ($\mu\text{S}/\text{cm}$), en un intervalo total de 6 h, con medidas parciales cada hora.

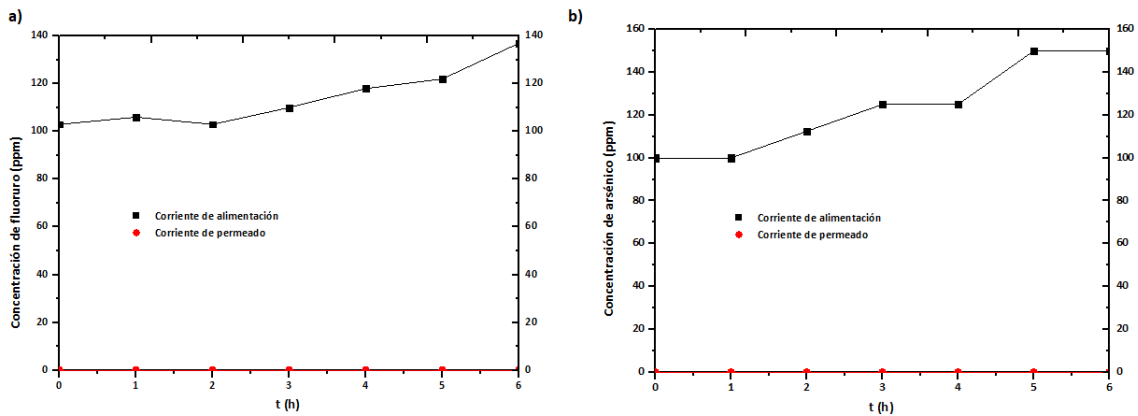


Figura 17. a) Concentración de fluoruro en la corriente de alimentación y permeado, medida en un intervalo total de 6 h, con medidas parciales cada hora. **b)** Concentración de arsénico en la corriente de alimentación y permeado, medida en un intervalo total de 6 h, con medidas parciales cada hora.

(4) Arsénico + Fluoruro + Ácido húmico:

La Figura 18 muestra el aumento de la conductividad eléctrica para la corriente de alimentación, así como la calidad de la corriente de permeado que posee valores de conductividad eléctrica nula y concentraciones despreciables de ambos contaminantes. Las Figuras 19a y 19b indican la concentración de fluoruro y arsénico en alimentación y permeado, respectivamente.

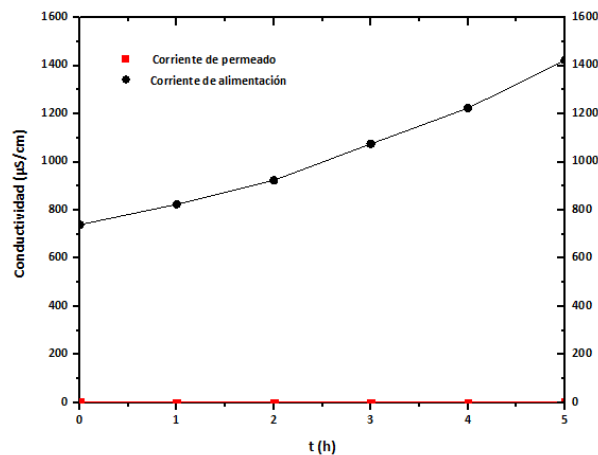


Figura 18. Conductividad de las corrientes de alimentación y de la corriente de permeado ($\mu\text{S}/\text{cm}$), medida en un intervalo total de 5 h, con medidas parciales cada hora.

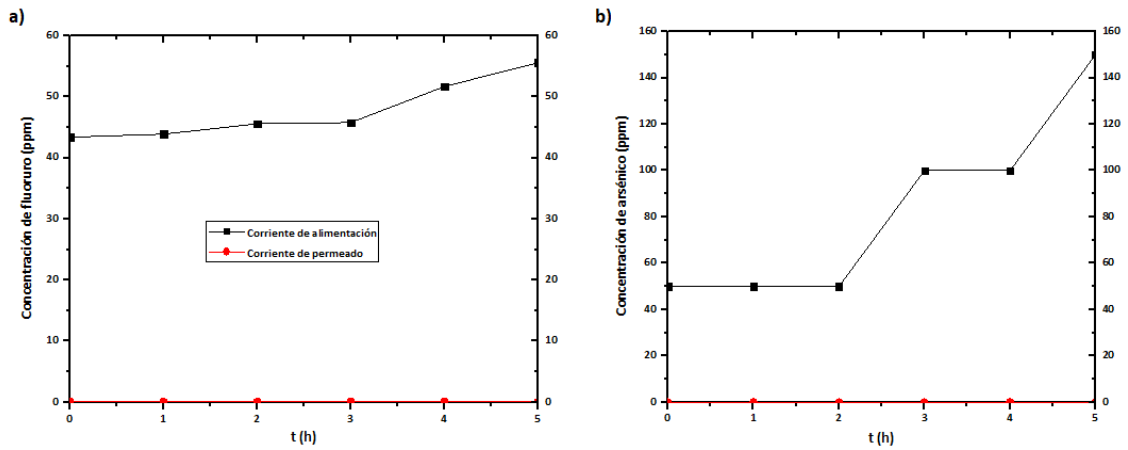


Figura 19. a) Concentración de fluoruro en la corriente de alimentación y permeado, medida en un intervalo total de 5 h, con medidas parciales cada hora. b) Concentración de arsénico en la corriente de alimentación y permeado, medida en un intervalo total de 5 h, con medidas parciales cada hora.

Medidas de absorbancia

En la Figura 20 se muestran únicamente las pruebas realizadas para la muestra (4) que contienen ácido húmico. La línea de base (CERO) se realizó con agua de red, las medidas de absorbancia fueron hechas a 254 nm. Como puede verse, en la primera hora hay una disminución de la absorbancia, indicando que parte del ácido húmico colocado inicialmente en la alimentación, se retiene dentro de la membrana. Luego de la primera hora se observa un aumento gradual de la concentración de ácidos húmicos en función del tiempo en la corriente de alimentación.

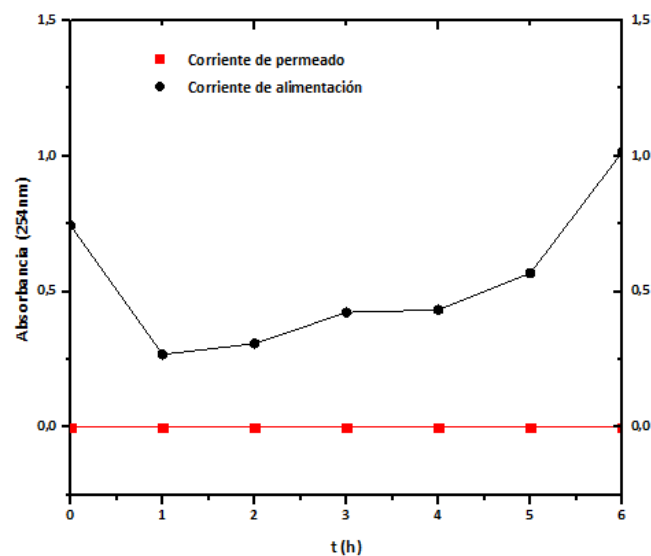


Figura 20. Medidas de absorbancia para la corriente de alimentación con ácido húmico (negro), y la corriente de permeado (rojo) a través del tiempo.

Medidas a 80°C y 5°C para alimentación y permeado

Para este arreglo de temperaturas, primero fue necesario verificar que el flujo sea estable (usando únicamente agua de red en la corriente de alimentación). En la Figura 21 se muestran los datos para el par 80 - 5 °C, que indican que el flujo a través de la membrana es constante en el tiempo, ya que al transcurrir la destilación, la cantidad de agua que atraviesa la membrana es la misma, para un mismo intervalo de tiempo.

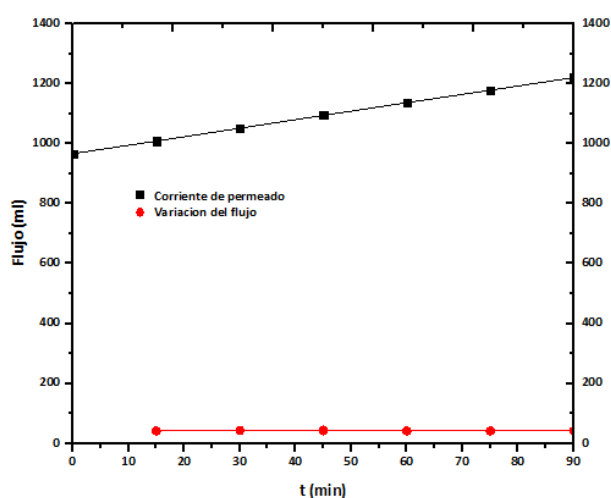


Figura 21. Variación de flujo de agua de red a través de la membrana de destilación para un arreglo de temperaturas de 80 °C para alimentación y 5 °C para permeado. La corriente de permeado aumenta a través del tiempo, manteniendo el flujo constante. Se comienza con una corriente de permeado de 1 L y se enciende el equipo de Destilación, mostrando un aumento en la cantidad de agua permeada. Durante los primeros 15 min de operación, se espera que el equipo alcance las temperaturas indicadas, luego se toman las medidas.

Con fines comparativos, se repitieron las corrientes utilizadas en los ensayos con el par de temperaturas 65-15 °C, la primera de las pruebas realizadas a estas temperaturas fue entonces: agua de red, con arsénico agregado artificialmente entre 1-100 ppm, que llamaremos **(5)**. La segunda corriente contenía agua de red, a la que se le agregaron 50 ppm de fluoruro en todos los casos, variando la concentración de arsénico entre 1-100 ppm **(6)**. Los resultados obtenidos con ambas muestras se presentan a continuación.

(5) Arsénico: las pruebas se realizaron variando la concentración de arsénico de la corriente de alimentación, en valores que van de 1 a 100 ppm. En todos los casos se utilizó 1 litro de agua artificialmente contaminada con arsenito de sodio (NaAsO_2) como alimentación. La Figura 22 muestra la variación de la concentración de arsénico en función del tiempo.

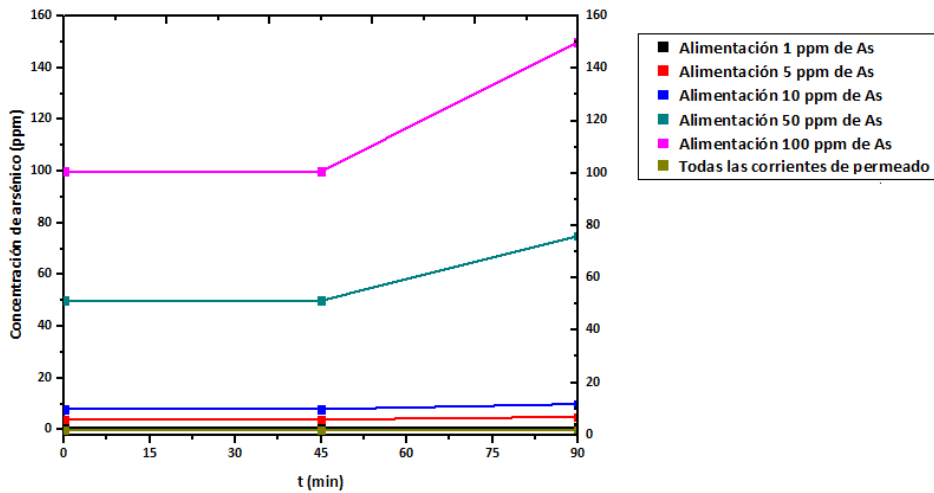


Figura 22. Evolución temporal de la concentración de As (ppm) de las corrientes de alimentación; más las corrientes de permeado.

(6) Arsénico + Fluoruro: se utilizó agua de red y una concentración de fluoruro de 50 ppm en todos los casos, variando la concentración de arsénico entre 1-100 ppm. Se muestran en la Figura 23a los resultados de la concentración de fluoruro en el permeado, y de arsénico en permeado y en la alimentación en la Figura 23b.

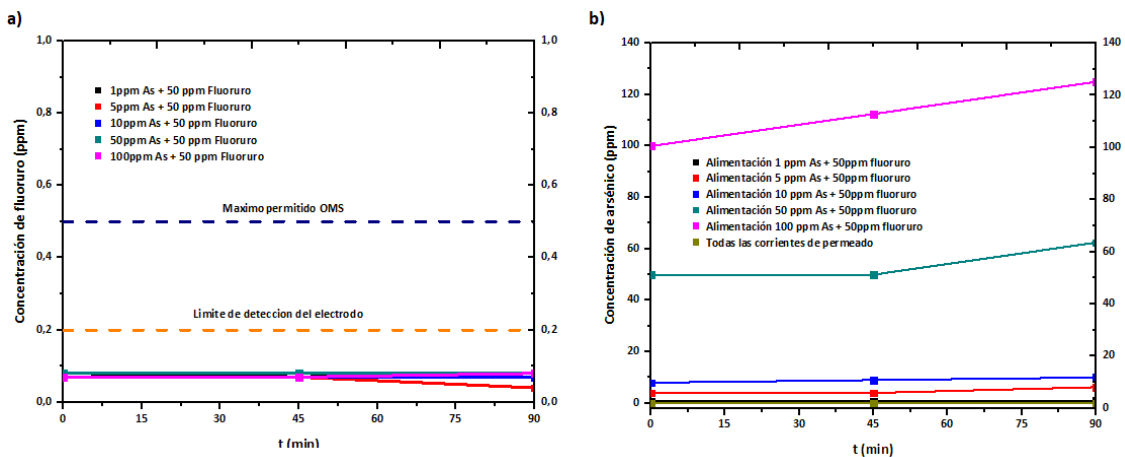


Figura 23. a) Evolución temporal de la concentración de fluoruro (ppm) de las corrientes de permeado. b) Evolución temporal de la concentración de As (ppm) para las corrientes de alimentación y permeado a través del tiempo.

También en este caso se realizaron pruebas de "largo tiempo" para estas temperaturas, alcanzando un volumen final de 100-200 mL, comenzando con 1 litro. En este caso, el tiempo total utilizado fue más corto, ya que al trabajar a 80 °C para la corriente de alimentación, hay una evaporación elevada.

La primera de las pruebas se realizó con una corriente conteniendo agua de red, a la que se agregaron 100 ppm de fluoruro y 100 ppm de arsénico, que llamaremos (7). La segunda, tenía una corriente de alimentación de agua de red a la que se añadieron 50 ppm de arsénico + 50 ppm de fluoruro + 50 ppm de ácido húmico (8). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

(7) Arsénico + Fluoruro:

La Figura 24 muestra el aumento de la conductividad eléctrica en la corriente de alimentación, así como la calidad de la corriente de permeado que posee valores de conductividad eléctrica nula y concentraciones despreciables de ambos contaminantes. Las Figuras 25a y 25b indican la concentración de fluoruro y arsénico en alimentación y permeado, respectivamente.

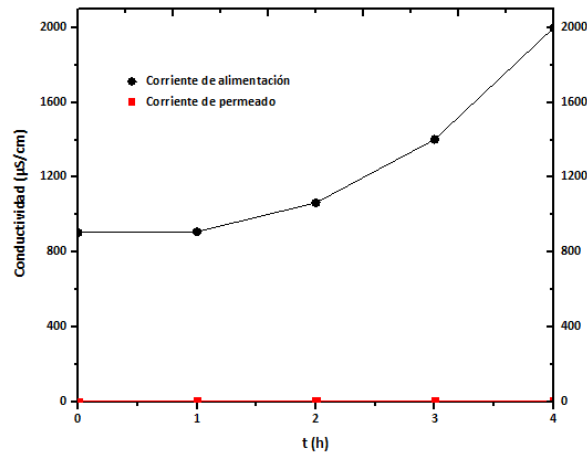


Figura 24. Conductividad de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado ($\mu\text{S}/\text{cm}$), medida en un intervalo total de 4 h, con medidas parciales cada hora.

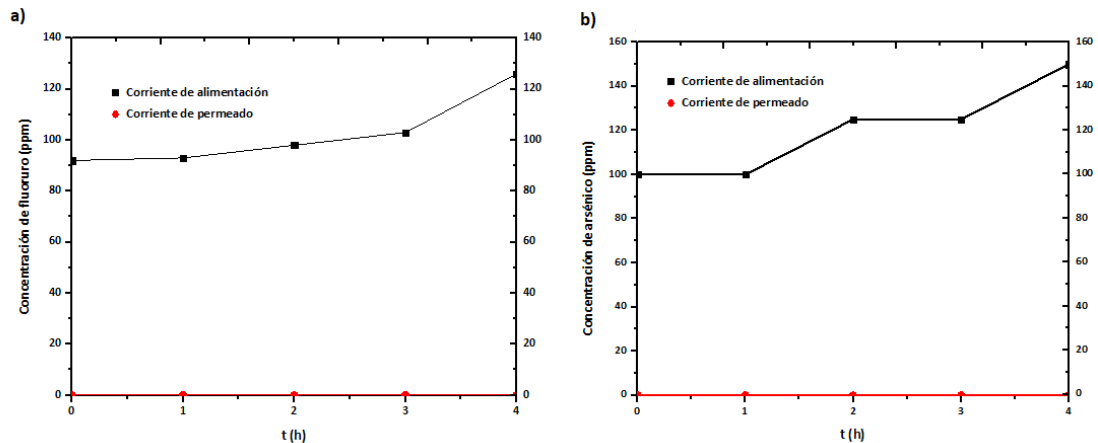


Figura 25. a) Evolución temporal de la concentración de fluoruro (ppm) de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado, medida en un intervalo total de 4 h, con medidas parciales cada hora. b) Evolución temporal de la concentración de arsénico (ppm) de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado, medida en un intervalo total de 4 h, con medidas parciales cada hora.

(8) Arsénico + Fluoruro + Acido Húmico:

La Figura 26 muestra el aumento de la conductividad eléctrica para la corriente de alimentación, así como la calidad de la corriente de permeado que posee valores de conductividad eléctrica nula y concentraciones despreciables de ambos contaminantes. Las Figuras 27a y 27b indican la concentración de fluoruro y arsénico en alimentación y permeado, respectivamente.

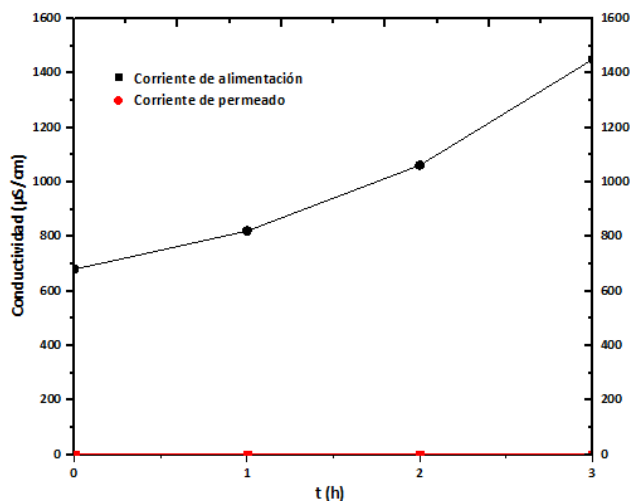


Figura 26. Evolución temporal de la conductividad de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado ($\mu\text{S/cm}$), en un intervalo total de 3 h, con medidas parciales cada hora.

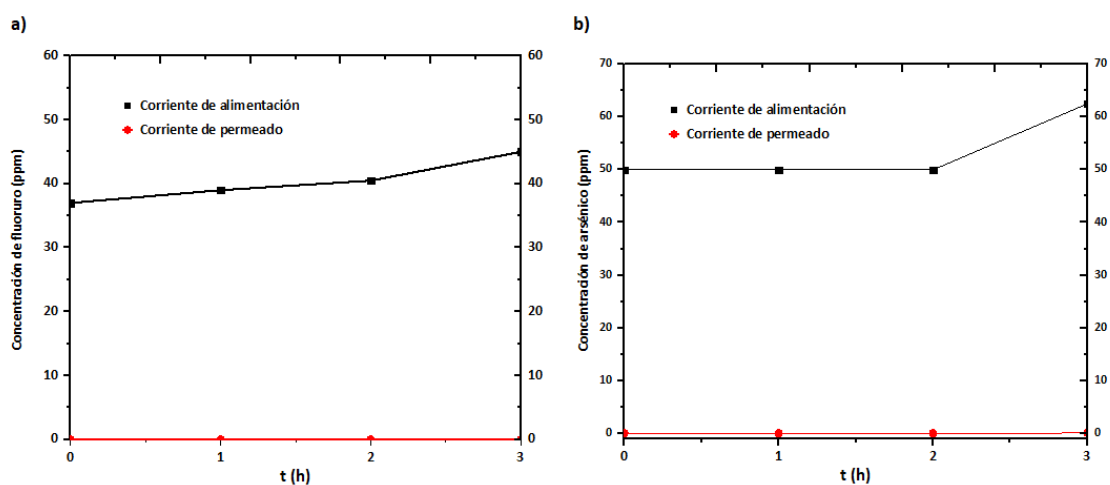


Figura 27. a) Evolución temporal de la concentración de fluoruro (ppm) de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado, en un intervalo total de 3 h, con medidas parciales cada hora. **b)** Evolución temporal de la concentración de arsénico (ppm) de la corriente de alimentación y de la corriente de permeado, en un intervalo total de 3 h, con medidas parciales cada hora.

Medidas de absorbancia

En la Figura 28 se muestran únicamente las pruebas realizadas para la muestra (8) que contienen ácido húmico. La línea de base (CERO) se realizó con agua de red, las medidas de absorbancia se realizaron a 254 nm. Como puede verse, aunque la concentración en la alimentación aumenta a medida que pasa el tiempo, parte del ácido húmico colocado en el momento de inicio en la alimentación, se retiene en la membrana, ya que al principio se detecta una mayor concentración de ácido húmico.

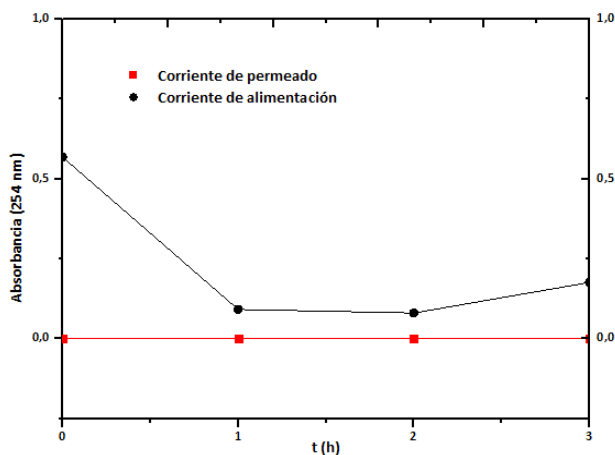


Figura 28. Absorbancia a 254 nm para la corriente de alimentación con ácido húmico, más la corriente de permeado a través del tiempo, de los ensayos “largo tiempo”.

Resumiendo la información que arrojan las figuras hasta este momento, se obtiene la Tabla 3:

Corriente de Alimentación	65-15 °C		80-5 °C	
	As final (ppm)	F ⁻ final (ppm)	As final (ppm)	F ⁻ final (ppm)
Arsénico	0	-	0	-
Arsénico + Fluoruro	0	Menor a 0.2	0	Menor a 0.2

Medidas “largo tiempo”						
Corriente de Alimentación	65-15 °C			80-5 °C		
	Cond. (μS/cm)	As final (ppm)	F ⁻ final (ppm)	Cond. (μS/cm)	As final (ppm)	F ⁻ final (ppm)
Arsénico + Fluoruro	0	0	Menor a 0.2	0	0	Menor a 0.2
Corriente de Alimentación	Absorbancia (254nm)	As final (ppm)	F ⁻ final (ppm)	Absorbancia (254nm)	As final (ppm)	F ⁻ final (ppm)
As + F ⁻ + ácido Húmico	~ 0	0	Menor a 0.2	~ 0	0	Menor a 0.2

Tabla 3. Resumen de los datos obtenidos de las Figuras 14 a 28. Se muestran valores finales de las corrientes de permeado en cada caso, para el par de temperaturas elegido: 65-15 °C u 80-5 °C.

A partir de esta información, podemos decir que si bien hay un aumento de la velocidad de producción de agua de calidad (en las pruebas “largo tiempo”) ya que el flujo a través de la membrana para 80 °C es aproximadamente el doble que cuando se trabaja con alimentación a 65 °C, este aumento de velocidad no justifica la inversión económica para el aumento/descenso de los pares de temperatura elegidos.

Si bien esta mejora en el tiempo de producción de aguas es notable (pasando de un tiempo de entre 5 y 6 h, a un tiempo total de entre 3 y 4 h), observamos nuevos problemas como la evaporación de la corriente de alimentación y la deformación de los tubos por donde circula la misma (tubos internos de polipropileno) debido al uso de una temperatura cercana a la temperatura de ebullición del agua (80 °C). Esta deformación, traería problemas a largo plazo, es decir con los sucesivos usos, ya que la deformación de los tubos hace que estos se doblen o replieguen sobre sí mismos, reduciendo la superficie de contacto entre ambas corrientes; incluso la temperatura puede aumentar el tamaño de los poros por donde fluye el vapor, lo que desencadenará la filtración de agua contaminada (en estado líquido) a la corriente de permeado.

Conclusiones

Tanto NF como DM permiten el rechazo de iones fluoruro en solución. Sin embargo, estos dos procesos se basan en diferentes mecanismos de permeación y selectividad, y por lo tanto muestran diferentes rendimientos durante la concentración de agua contaminada con fluoruro. La membrana de NF es parcialmente permeable a los iones fluoruro y, por lo tanto, no es adecuada para tratar corrientes con alta concentración del ion; además trabajando con altos factores de concentración, el filtrado puede tener una concentración de fluoruro no apta para el consumo humano. Sin embargo, tiene una productividad de agua mucho mayor que la unidad de DM, incluso después de que la superficie de la membrana NF sufrió ensuciamiento e incrustaciones.

La característica más importante de DM es que la calidad de la corriente de alimentación fría, permaneció constante durante todo el tiempo de filtración, mientras que la concentración de fluoruro en el permeado estuvo por debajo del límite de detección del electrodo (0.2 ppm), incluso después de alcanzar un factor de concentración de 9. La DM tiene una mayor resistencia a la suciedad y al sarro que el equipo de NF. Además, no requiere alta presión, y el calentamiento solar o el calor residual de algún proceso, pueden explotarse para generar un gradiente de presión de vapor a través de la membrana. Sin embargo, los principales inconvenientes de la DM son: la baja productividad del agua y la escasa salinidad del permeado, que debe aumentarse a un nivel seguro para el consumo humano.

Se ha demostrado la eficiencia de la DM para el tratamiento de contaminantes tan peligrosos como el arsénico, y además en combinación con otros del tipo fluoruro y ácidos húmicos, corroborando la versatilidad de esta técnica adaptable a las necesidades locales.

Si bien la producción de agua para el par de temperaturas 80-5 °C es superior a la que se obtiene si se trabaja a 65-15 °C, este aumento de velocidad no justifica la inversión en energía requerida.

Finalmente, los permeados del módulo NF y DM se pueden mezclar para obtener agua potable de alta calidad, con la concentración deseada de iones fluoruro y minerales disueltos.

Capítulo 2

Nanopartículas Magnéticas como Materiales Adsorbentes

Introducción

Nanopartículas Magnéticas

Los soportes magnéticos (microesferas, nanoesferas y ferrofluidos) han sido ampliamente utilizados en el campo de la biología y la medicina. Estos soportes magnéticos consisten en núcleos magnéticos inorgánicos (como la magnetita, maguemita, hematita, níquel, aleaciones de cobalto, etc.) y recubrimientos que poseen grupos activos para algún fin específico. Los parámetros más importantes de los soportes magnéticos son el tamaño y la distribución de tamaño, estructura, hidrofobicidad/hidrofilicidad y densidad de los grupos de superficie reactivos, como así también su superparamagnetismo⁷⁶.

Para preparar soportes superparamagnéticos se han empleado muchos enfoques diferentes incluyendo recubrimiento de macromoléculas, co-polímeros de monómeros, y silanización entre otros. En el presente trabajo de tesis, se preparó un nuevo adsorbente magnético de tamaño nanométrico que utiliza hidróxido de aluminio como recubrimiento: nanopartículas de NP1@Al(OH)₃ y NP2@Al(OH)₃, y se evaluó su aplicación en la eliminación del fluoruro de soluciones acuosas.

Este adsorbente combina las ventajas de las nanopartículas magnéticas y del recubrimiento de hidróxido de aluminio, que le otorga cualidades especiales que incluyen: facilidad de preparación, alta capacidad de adsorción y fácil aislamiento de las soluciones muestra, mediante la aplicación de un campo magnético.

Materiales y Métodos

Materiales

- ✓ NH_3 26-30%; Etil éter (98%) marca Biopack S.A, Acetil acetato de hierro ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) (97%) marca Fluka, Cloruro de aluminio (AlCl_3) (98%), Acetona (98%), Difenil éter (98%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5%), y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.5%) marca Merck, Etanol (96%) Purocol S.A, Ácido oleico (90%) marca Aldrich, Oleilamina (70%) marca Aldrich, Fluoruro de sodio (NaF) marca Anedra.
- ✓ Agua Mili-Q.
- ✓ Material de vidrio.

Métodos

Síntesis de Nanopartículas: NP1 y NP2

NP1: estas nanopartículas se prepararon mediante el método convencional de co-precipitación, con algunas modificaciones⁷⁶. Se disolvieron 6.22 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 3.17 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua desionizada bajo nitrógeno gaseoso con agitación vigorosa a 363 K. En ese momento, se añadieron 7.5 mL de NH_3 al 25 % a la solución y se mantuvo a 363 K durante 30 min. El color de la solución cambió de naranja a negro inmediatamente. Los precipitados de magnetita se lavaron dos veces con agua desionizada y una vez con cloruro de sodio 0.02 M. Se separaron del líquido por decantación magnética.

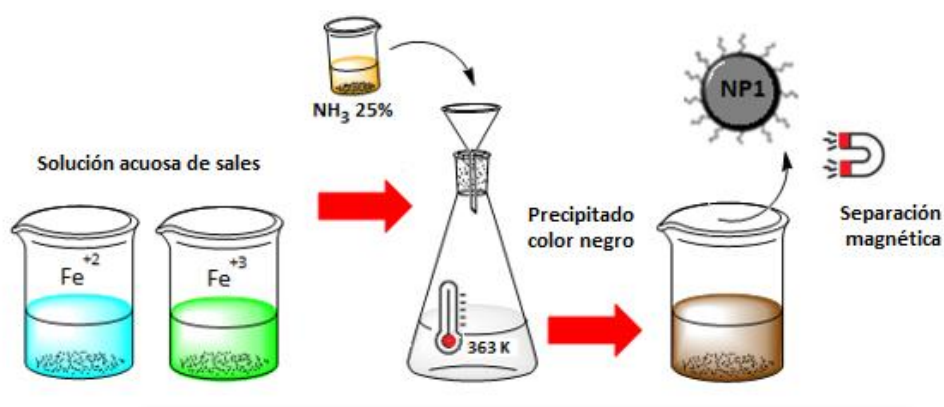


Figura 1a. Esquema simplificado de síntesis de NP1.

NP2: se empleó el método informado por Pérez de Berti et al.⁷⁷. Brevemente, se mezclaron $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (4 mmol), ácido oleico (12 mmol), oleilamina (12 mmol) y éter difenílico (20 mL). Se calentaron a 473 K durante 45 min siempre a reflujo y luego se calentaron a 538 K durante otros 45 min. Se añadió etanol (80 mL) a la mezcla después de enfriar a temperatura ambiente. Se separó un sólido negro por centrifugación (6000 rpm, 10 min).

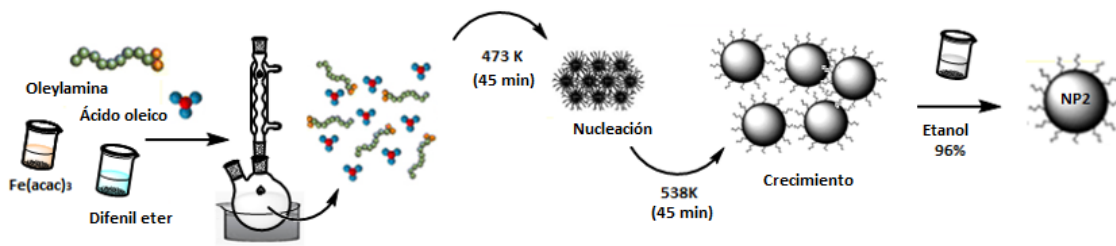


Figura 1b. Esquema simplificado de síntesis de NP2.

Recubrimiento

*Medio acuoso*⁷⁸: se suspendieron las NP (NP1 o NP2) en 20 mL de agua bidestilada. Luego se goteó 1 M de cloruro de aluminio, en relación 1:5 Fe-Al. Se ajustó el pH de la mezcla a 8.0, mediante el agregado de NaOH 2 M. La mezcla se agitó durante 2 h. Durante todo el proceso, la temperatura se mantuvo a 353 K. Finalmente se lavaron las partículas con agua bidestilada.

*Medio orgánico*⁷⁹: con una relación 1:3 de Fe:Al (NP1 o NP2) se agregó AlCl_3 . Se dispersaron las NP (250 mg) en 30 mL de dietiléter con 20 min de sonicación, formándose una suspensión marrón oscura. A la misma se agregaron gota a gota 20 mL de dietiléter que contenían la cantidad necesaria de AlCl_3 . La mezcla se sonicó durante 20 min. Transcurrido este tiempo, se adicionaron 10 mL de acetona y se volvió a sonicar por otros 20 min. El producto se recogió por centrifugación (6000 rpm durante 15 min). El resultado final para NP2 puede verse en la Figura 1c.



Figura 1c. Fotografía de una muestra de NP2@Al(OH)₃ORG.

Caracterización de las Nanopartículas

TEM

La microscopía por transmisión de electrones (TEM) es una técnica que permite obtener información sobre la microestructura de una muestra. La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra, el cual es transmitido a través de la misma y por la interacción de los electrones transmitidos con la muestra, se forman imágenes de su estructura. Esta imagen es aumentada y enfocada en una pantalla fluorescente, para ser detectada por una cámara.

Esta técnica se utilizó para la caracterización de forma y tamaño de las distintas nanopartículas. Todas las imágenes se tomaron con un microscopio JEOL JEM 1200 EX II. Las muestras se prepararon colocando una gota de las suspensiones en rejillas de malla 300 recubiertas con una película de piroxilina. Luego se evaporó el agua en el aire. El análisis estadístico de las imágenes para encontrar la distribución de tamaños, se realizó empleando el software ImageJ.

Magnetometría

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H).

El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H (lazo de histéresis) es el magnetómetro de muestra vibrante o VSM, pudiendo medir las propiedades magnéticas básicas de materiales en función del campo magnético externo, la temperatura y el tiempo⁸⁰. Este dispositivo nos permite medir las curvas de magnetización o lazos de histéresis de un material. Su funcionamiento⁸¹ está basado en el cambio de flujo en una espira cuando se hace vibrar una muestra magnetizada cerca de la misma. La muestra está dentro de una pequeña cápsula que se encuentra adosada al extremo de una varilla no magnética, la cual está fijada a un vibrador mecánico. El campo magnético oscilante que genera la vibración de la muestra, induce una FEM alterna en las espiras de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. De esta manera, es posible medir el momento magnético de la muestra, y por ende, la magnetización.

Las muestras se midieron con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore Modelo 7404. Campo máximo de 2 T, a temperatura ambiente (23 °C).

FT-IR

La espectroscopía IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). Es decir que una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento dipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando

la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional. Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se manifiestan bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto, constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la espectroscopía IR⁸².

Esta técnica se utilizó para caracterizar los grupos funcionales de cada NP, empleando un equipo Nicolet 380 con un accesorio de transmisión. Cada espectro fue obtenido a través del método de pastilla con KBr y se registraron 64 barridos desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Para hacer cada pastilla se llevó a cabo una molienda de la muestra con KBr y se hicieron medidas preliminares hasta encontrar la relación másica adecuada. Luego, se puso cada pastilla por 24 h en estufa a 323 K y se realizaron las medidas correspondientes.

DRX

La difracción de rayos X (DRX) se ha utilizado en el último siglo para analizar la composición de suelos e identificar minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroelectricos entre otros. Este tipo de análisis se ha incorporado por William Henry Bragg y su hijo desde 1913, quienes establecieron las bases de la ciencia conocida como radiocristalografía. Esta técnica de estudio de materiales se ha aplicado en el área de nanociencias, debido a que la información que arroja un difractograma ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material, e incluso, a partir de un difractograma se pueden calcular los tamaños de grano. El difractograma está formado por reflexiones (picos) que corresponden a las distancias nanométricas entre familias de planos de átomos.

La información que se obtiene a partir de los difractogramas permite determinar el sistema cristalino al que pertenece el compuesto, así como los parámetros de celda, es decir, la unidad mínima con que se organiza un cristal. Con las intensidades de las reflexiones es posible determinar la distribución de los átomos dentro de la celda. La geometría de los perfiles en los picos (o máximos de difracción), permite determinar el tamaño de los cristales. Otra aplicación es la identificación de la composición de una muestra con base en su estructura cristalina. La identificación se hace a partir patrón de difracción de rayos X característico para cada compuesto natural o sintético, que es como una huella digital⁸³.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido a estudiar. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

En esta tesis, las medidas se realizaron en un difractómetro Philips-APD PW 1710. Los difractogramas se obtuvieron en el rango angular $3 - 90^\circ$ (2θ), con un paso de 0.02° en 2θ y un tiempo por paso de 1 s. La radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 \AA) fue monocromatizada utilizando un filtro de Ni. El difractómetro se encuentra equipado con una rendija de divergencia de $\frac{1}{2}^\circ$, una rendija de recepción de 0.2 mm y una rendija de dispersión de 1° .

Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer está basada en el efecto Mössbauer, es decir, en la emisión y absorción resonante de rayos gamma por núcleos sin pérdida de energía debida al retroceso nuclear. La absorción resonante nuclear se ha observado en más de un centenar de transiciones nucleares de diferentes isótopos de varios elementos (la espectroscopia Mössbauer solo se aplica a sólidos o disoluciones congeladas independientemente de su carácter cristalino o amorfo)⁸⁴. La técnica consiste en utilizar el mismo tipo de núcleo en dos sólidos. En uno de ellos se utiliza el núcleo en estado de radiación o excitado, y en el otro en estado absorbente o fundamental. Así, es posible absorber en el segundo, la radiación gamma (fotón) emitida por el primero.

El método es tan sensible, que si un sólido se mueve con relación al otro con la mínima velocidad de un milímetro por segundo, la resonancia es destruida por el efecto Doppler. Cada fotón que llega al absorbente, tiene una cierta probabilidad de resonar en un núcleo idéntico y el resto de los fotones atraviesan el material sin ser absorbidos. Los núcleos que atrapan fotones son llevados a un nivel excitado de energía, que luego de un tiempo en ese estado (vida media del estado excitado) un nuevo fotón será emitido isotrópicamente (en cualquier dirección); con lo cual la probabilidad de que llegue al detector puede ser considerada despreciable. El isótopo más utilizado, dadas sus buenas características y costo, es el ^{57}Co que decae en ^{57}Fe con estados del núcleo excitados⁸⁵.

Las energías de los niveles nucleares dependen de múltiples interacciones entre las que cabe mencionar las interacciones entre el núcleo y los electrones que lo rodean (*interacciones hiperfinas*). En el espectro pueden observarse corrimientos o desdoblamientos de los niveles de energía del núcleo, dependiendo del tipo de interacción, como muestra la Figura 2.

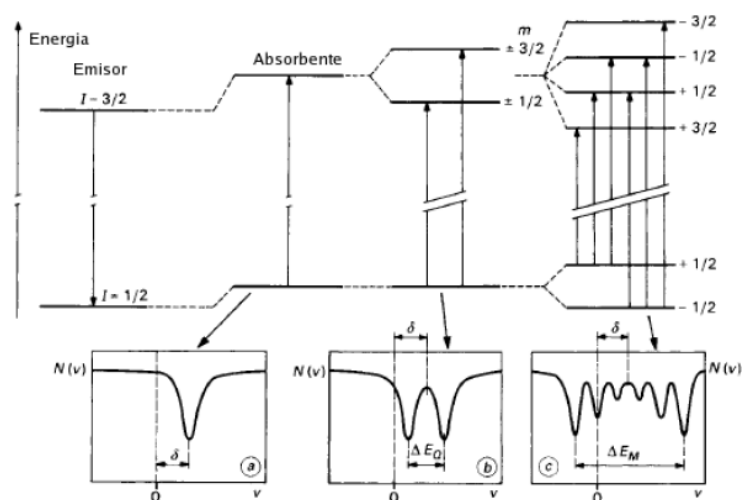


Figura 2. Interacciones observables: a) corrimiento isomérico, b) desdoblamiento cuadrupolar y c) desdoblamiento magnético⁸⁶.

Como se señala en la Figura 2, estas interacciones son fundamentalmente tres⁸⁵:

Interacción monopolar eléctrica: Esta interacción surge de la diferencia de densidades electrónicas en el volumen finito del núcleo atómico en la fuente y el absorbente que originan que un mismo material haya una diferencia de energía entre los niveles excitado y fundamental de la fuente y del absorbente. La energía de interacción entre la carga del núcleo y el potencial debido a los electrones de su entorno da lugar al *corrimiento isomérico* (δ), que consiste en un desplazamiento del mínimo de transmisión respecto del cero de velocidad (Figura 2a).

Interacción cuadrupolar eléctrica: Se debe a la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico debido a los electrones (que depende de la distribución de carga electrónica). El parámetro observable se denomina separación o *desdoblamiento cuadrupolar* (ΔE_Q) (Figura 2b).

Interacción dipolar magnética: se debe a la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético en la posición del núcleo. Este campo magnético puede deberse a una fuente externa o interna (ferromagnetismo, ferromagnetismo o anti-ferromagnetismo). En este caso se desdoblan tanto el estado fundamental como el excitado, resultando en general un espectro con seis mínimos de transmisión (sextete). Esta es la forma del espectro de una lámina de hierro natural, que se utiliza como calibración de los espectrómetros. El parámetro observable es el campo magnético efectivo o *desdoblamiento magnético* ($B \approx \Delta E_M$) (Figura 2c).

El efecto Mössbauer se manifiesta muy notoriamente en el hierro y los compuestos que forma, por lo que se ha transformado en una herramienta de estudio muy valiosa para este tipo de materiales.

Las medidas de los espectros Mössbauer de transmisión de ^{57}Fe fueron realizadas a temperatura ambiente en un espectrómetro convencional de 512 canales con una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ con actividad nominal de 10 mCi. La calibración en velocidad fue realizada utilizando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 12 μm de espesor que también se tomó como referencia para los corrimientos isoméricos. Los espectros se analizaron numéricamente utilizando distribuciones de desdoblamientos cuadrupolares y de campos magnéticos hiperfinos.

XPS

La espectroscopia de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados. Uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X, de energía $h\nu$, desplaza a un electrón (e^-) de un orbital K. Este proceso puede ocurrir en un átomo, una molécula o un ion. La energía cinética del electrón emitido se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que ha sido emitido.

Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones

emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial, informando sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra⁸⁷.

Los espectros se tomaron excitando con radiación de 1486.6 eV (Al K α , no monocromático), voltaje del ánodo 13 kV y una potencia de 300 W. Se utilizó un analizador de energías hemisférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS operando (en modo FAT: Fixed Analyzer Transmission) con una energía de paso de 40 eV y 10 eV en las regiones con mayor resolución. La escala de energía se calibró con una muestra de Au-Cu: Au 4f_{7/2}: 84 eV y Cu 2p_{3/2}: 932.66 eV.

ICP-MS

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (hasta del orden del nanogramo/litro). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

La muestra en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol por el gas argón. Este aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de argón a un campo magnético oscilante, inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 800 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas, llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra⁸⁸.

El Fe y el Al se analizaron mediante espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS 7700, Agilent Technologies Inc, EE.UU) después de digerir con HNO₃ según el método estándar 3030-D/3125 B. El proceso de digestión se realizó con un equipo CEM MARS5. Luego se procedió a inyectar en el ICP-MS.

Espectroscopia de absorción de rayos X

XAS: XANES/EXAFS

Para identificar la especiación química de los metales contenidos en nuestros nanomateriales se realizó absorción de rayos X. Este grupo de técnicas relacionadas se desarrolló a principios de la década de 1970 y se usa ampliamente en las instalaciones de sincrotrón. Independientemente de la complejidad de la muestra, la señal proviene de todos los átomos de un solo elemento seleccionado por la energía de los rayos X.

La información estructural proporcionada con estas técnicas se puede obtener a partir de minerales, sólidos no cristalinos o fases adsorbidas. El acrónimo XAS cubre tanto la absorción de

rayos X cerca de la estructura del borde (XANES) como las espectroscopias de absorción de rayos X extendida de estructura fina (EXAFS).

La absorción de rayos X ocurre cuando un átomo adquiere toda la energía de un fotón de rayos X, que se utiliza para excitar los electrones a un estado de energía superior desocupado o al continuo, donde el electrón ya no está asociado con el átomo. La promoción de un electrón a un estado de mayor energía mediante la absorción de rayos X es de corta duración, del orden del femtosegundo. El hueco generado se llena con un electrón que se desexcita de un orbital de mayor energía. La transición va acompañada de procesos de relajación que pueden ser de radiación de fluorescencia, producción de electrones Auger o electrones secundarios o fotones. La espectroscopia de absorción de rayos X implica la medida del coeficiente de absorción de rayos X (μ) en función de la energía de los rayos X. El coeficiente μ es la probabilidad de que un rayo X sea absorbido por una muestra y es una función de la energía de los rayos X incidentes. La probabilidad de absorción aumenta drásticamente cuando la energía de los rayos X incidentes coincide con la energía que se requiere para excitar un electrón a un nivel de energía desocupado. Estas discontinuidades en el coeficiente de absorción se denominan bordes de absorción. Cada elemento tiene un conjunto específico de bordes de absorción en las energías de enlace de sus electrones⁸⁹. La energía de un borde específico aumenta a medida que aumenta el número atómico del elemento. Esto se debe a que los elementos con números atómicos más grandes tienen núcleos cargados más positivamente y, por lo tanto, los electrones en un orbital atómico dado se atraen con más fuerza.

La forma del borde de absorción está relacionada con la densidad de estados disponibles para la excitación del fotoelectrón. *Por lo tanto, la geometría de unión y el estado de oxidación del átomo modifican la parte XANES del espectro.* El cambio en el estado de oxidación suele ir acompañado de un cambio en la simetría, que afectará las características del borde de absorción: podría aparecer un pico anterior al borde. La intensidad de los picos previos al borde depende no solo de la cantidad de especies que la generan, sino también de la simetría del átomo coordinado. Este efecto puede usarse para cuantificar las proporciones relativas del elemento en diferentes estados de oxidación⁹⁰. La parte EXAFS de un espectro es la parte oscilatoria normalizada del coeficiente de absorción por encima del borde de absorción a aproximadamente 1000 eV o más. *Esta región se utiliza para determinar entornos locales de enlace molecular de elementos.* Contiene información sobre los tipos y el número de átomos en coordinación con los átomos absorbentes, sus distancias interatómicas y el grado de desorden de enlaces moleculares locales.

Puede resumirse entonces que con la técnica XAS es posible determinar el estado químico del elemento absorbente (estado de oxidación, densidad electrónica de estados desocupados) de forma químicamente selectiva, desde los más livianos como el Ti hasta metales nobles como el Pd. Los modos de detección pueden ser por transmisión o fluorescencia y las muestras pueden ser sólidas o líquidas, e incluso, en algunos casos, pueden ser analizadas en condiciones de funcionamiento (in situ). Esto resulta especialmente apropiado para el estudio de materiales nanoestructurados, amorfos y superficies, donde técnicas más convencionales como la difracción de rayos X resultan limitadas o no pueden brindar información⁹¹.

XANES por su parte, es una de las técnicas de análisis más apropiadas para estudiar la geometría local, el estado de oxidación e incluso la estructura electrónica de los materiales⁹², y

con las sondas de espectroscopia XANES de borde K de Fe, se estudia el estado de oxidación promedio de Fe en la muestra⁹³. Los espectros de Fe K XANES se registraron en el espectrómetro de absorción de rayos X Looper R-XAS, instrumento interno en el instituto (INIFTA). Los espectros se recogieron de 7000 a 7300 eV en pasos reducidos (0.5 eV) utilizando un monocromador de Si(400) con una abertura de hendidura vertical de 0.5 mm, y se midieron a temperatura ambiente en el modo de transmisión. El rayo golpeó la muestra (membrana) preparada para este propósito. El espectrómetro R-XAS se calibró en energía usando referencia de hierro metálico (Fe⁰, E₀ = 7112 eV) medido en las mismas condiciones que las muestras.

Los datos se procesaron utilizando ATHENA con el algoritmo de eliminación de fondo AUTOBK⁹⁴. Los espectros se normalizaron antes y después del borde para obtener un salto de unidad de borde para facilitar las comparaciones entre diferentes muestras.

Determinación de la concentración de fluoruro

La concentración de fluoruro de las soluciones acuosas contaminadas artificialmente con NaF, fueron medidas con el electrodo Van London Phoenix Co. Fluoride ion Selective Electrodes (ISE), Model FOO1503. La respuesta del electrodo se obtuvo trazando la concentración de fluoruro (ppm) vs. potencial (mV) resultando una línea recta con una pendiente de 56±2 mV, entre 1 y 100 ppm a 298 K.

Evaluación de citotoxicidad

Cultivo celular: se cultivaron células HepG2 [HEPG2] carcinoma hepatocelular humano (ATCC®HB-8065™) en medio de Eagle modificado (MEM) (GIBCO) que contenía un 10 % de FBS (Internegocios S.A) y 100 µg.ml⁻¹ de penicilina. Los cultivos celulares se realizaron en una incubadora con 5 % de CO₂ y 95 % de aire a 310 K. Se sembraron 1.0x10⁴ células en placas de 96 pocillos y se cultivaron durante 24 h hasta la confluencia.

MTT: este método se usa para determinar la viabilidad celular, la cual es evaluada mediante la formación de un compuesto coloreado, que tiene lugar en las mitocondrias de las células viables. La capacidad de las células para reducir al MTT (bromuro de 3(4,5 dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico) constituye un indicador de la integridad de las mitocondrias y su actividad funcional es interpretada como una medida de la viabilidad celular. Así, la determinación de la capacidad de las células de reducir el MTT a formazan después de la exposición de las células a un compuesto, permite obtener información acerca de la toxicidad del compuesto que se evalúa.

Evaluación de la citotoxicidad: las células HepG2 (1.0x10⁴) se sembraron en 100 µL de MEM (GIBCO) que contenía FBS al 10 % (Internegocios S.A.) y 100 µg.mL⁻¹ de penicilina, se incubaron durante la noche a 37 °C con 5 % de confluencia de CO₂. Luego se eliminó el medio y se incubaron las células durante 24 h con diferentes concentraciones de fluoruro, 1 g.L⁻¹ de nanopartículas o una mezcla en MEM. Cada experimento fue comparado con un cultivo de control. La supervivencia celular se evaluó mediante un ensayo de MTT como se describió anteriormente.

La incorporación de las NP fue realizada por agregado en el medio de cultivo de 1g. L^{-1} de cada tipo de NP, previa sonicación durante 12 h para evitar la formación de agregados. Las células fueron incubadas en presencia o ausencia de NP durante 24 h. Luego se realizó un lavado con PBS, con el fin de eliminar aquellas partículas no incorporadas a las células y por último se adicionó solución de NaF al medio de cultivo hasta alcanzar una concentración final de 20, 60, 100 o 200 ppm. Finalizadas otras 24 h de incubación, se procedió a realizar el ensayo de viabilidad.

Resultados y discusión

Caracterización de las Nanopartículas sin recubrimiento

Los resultados de la caracterización de NP1 y NP2 que se realizaron también para las muestras con recubrimientos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (TEM, magnetometría, XAS), se muestran en la sección de caracterización de estas últimas.

XPS

La información disponible en bibliografía, muestra que las principales diferencias entre los óxidos de hierro se encuentran en la región alrededor de 720 eV, donde los picos satélite están asociados al $\text{Fe } 2p_{3/2}$ ⁹⁵. En el caso de las NP que aquí se estudian, los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 1.

Este análisis se aplicó con el fin de estudiar las cantidades relativas de Fe^{+2} y Fe^{+3} . Yamashita et al.⁹⁶ estudiaron la posición máxima del pico $\text{Fe } 2p_{3/2}$ empleando espectroscopia XPS de alta resolución. Estos autores reportaron para materiales del tipo Fe_2O_3 energías de enlace de $\text{Fe } 2p_{3/2}$ y $\text{Fe } 2p_{1/2}$ de 711.0 ± 0.01 y 724.6 ± 0.17 eV respectivamente. También observaron un pico satélite de $\text{Fe } 2p_{3/2}$ a 718.8 ± 0.13 eV. Para Fe_3O_4 las energías de enlace reportadas por estos autores fueron 710.6 ± 0.05 y 724.1 ± 0.07 eV respectivamente, en concordancia con trabajos anteriores^{97,98}.

La presencia del muy pequeño pico satélite para $\text{Fe } 2p_{3/2}$ a 719.4 eV en el espectro de la muestra NP1 (Tabla 1) parece ser indicativo de la presencia de una fase adicional de óxido de hierro además de una fase característica de la magnetita. Los picos satélite a ~ 719 eV son característicos de las especies de Fe^{+3} que se ven típicamente en Fe_2O_3 ⁹⁹. El pico a 711.9 eV en el espectro de NP2 se asigna a Fe^{+3} presente en el oleato de hierro¹⁰⁰. Sin embargo, de acuerdo con Minati et al.⁹⁵, todas las NP basadas en óxido de hierro son una mezcla de magnetita y maguemitita alojada en una estructura de tamaño nanométrico, y el orden cristalino de estas dos fases se pierde parcialmente.

La deconvolución de los picos 1s del oxígeno para ambas nanopartículas, muestra dos componentes: uno centrado a 530.5 ± 0.1 eV correspondiente al óxido metálico, y un segundo pico a mayores energías de enlace (532.5 ± 0.1 eV), que es asignado a los grupos hidroxilo de la muestra¹⁰¹. Los valores característicos se encuentran alrededor de 530 eV, que coincide con los reportado para este tipo de muestras¹⁰².

		Energías de enlace (eV)	χ^2
NP1 (3)	Fe 2p _{3/2} (1)	710.6 (11.9%)	4.63
		711.2 (88.1%)	
	Fe 2p _{1/2} (1)	724.7	9.02
	O 1s	530.4 (46.5%)	7.50
532.6 (53.5%)			
NP2 (3)	Fe 2p _{3/2} (2)	710.7 (46.9%)	4.52
		711.9 (53.1%)	
	Fe 2p _{1/2} (2)	724.6	4.97
	O 1s	530.6 (73.3%)	6.36
532.4 (26.7%)			

Tabla 1. Ajustes para orbitales 2p y 1s, se muestra la ubicación del pico (eV) y el ajuste correspondiente (χ^2). (1) Se observan satélites a 699.9 y 719.4 eV. (2) Se observa un satélites a 700.2 eV. (3) Los gráficos se presentan en el apartado “Anexos” de información complementaria, Figuras A2-A9.

DRX

Para la obtención de los espectros DRX se utilizaron muestras prístinas de NP1 y NP2 como polvo sólido (Figura 3). Los picos marcados en rojo son los de porcentaje más alto, coincidentes con los picos característicos, en intensidad y ubicación.

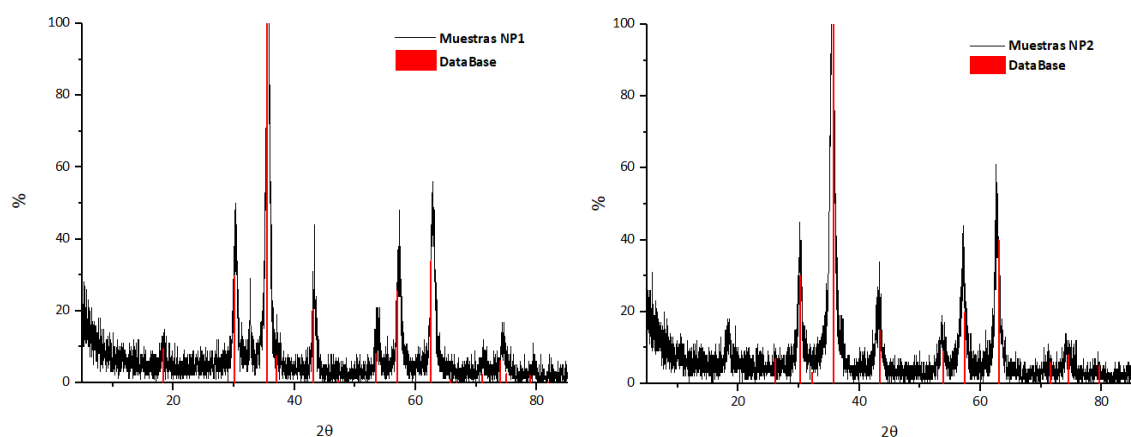


Figura 3. Picos obtenidos en ensayo DRX y comparación (en rojo) con los picos característicos obtenidos utilizando el programa de análisis DataBase.

Las principales señales observadas para ambas muestras en el eje 2θ son: 18.3 (100), 30.1 (220), 35.4 (311), 37.1 (222), 43.0 (400), 62.5 (440), 74.5 (533) y 75.5° (622). Estas pueden asignarse a los planos de difracción de rayos X de magnetita (número de tarjeta 00-019-0629, base de datos ICDD) y de maguemita (número de tarjeta 00-039-1346, base de datos ICDD) para ambas muestras. Esto se debe a que DRX no es la técnica más precisa para distinguir entre ambas fases, ya que sus patrones de DRX son muy similares¹⁰³.

El pico observado en DRX de NP1 a $\approx 32^\circ$, que no está presente en la muestra de NP2, puede asignarse a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁰⁴. Este resultado está de acuerdo con la presencia del pequeño pico satélite adicional de Fe 2p_{3/2} a 719.4 eV observado en el espectro XPS de la muestra NP1, que es característico de los iones Fe⁺³ en Fe₂O₃.

Mössbauer

Teniendo en cuenta los datos de difracción de rayos X de las dos muestras, que presentaron diagramas de difracción correspondientes tanto a Fe₃O₄ como a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (más una contribución menor de alguna fase no identificada cuyo pico con la mayor difracción se ubica en $2\theta \sim 32^\circ$), se propuso el ajuste de los espectros de Mössbauer con parámetros hiperfinos correspondientes a estas fases.

Los espectros de Mössbauer obtenidos para las muestras NP1 y NP2 se presentan en las Figuras 4a y 4b, respectivamente. Los puntos son los valores experimentales obtenidos. Las líneas continuas son las especies propuestas y el resultado del ajuste. Las diferencias entre los valores experimentales y calculados se muestran en la parte inferior, donde las barras horizontales son las incertidumbres esperadas para la estadística particular de cada espectro. La Tabla A1 (en el apartado “Anexos” de información complementaria) muestra los parámetros hiperfinos de las muestras NP1 y NP2.

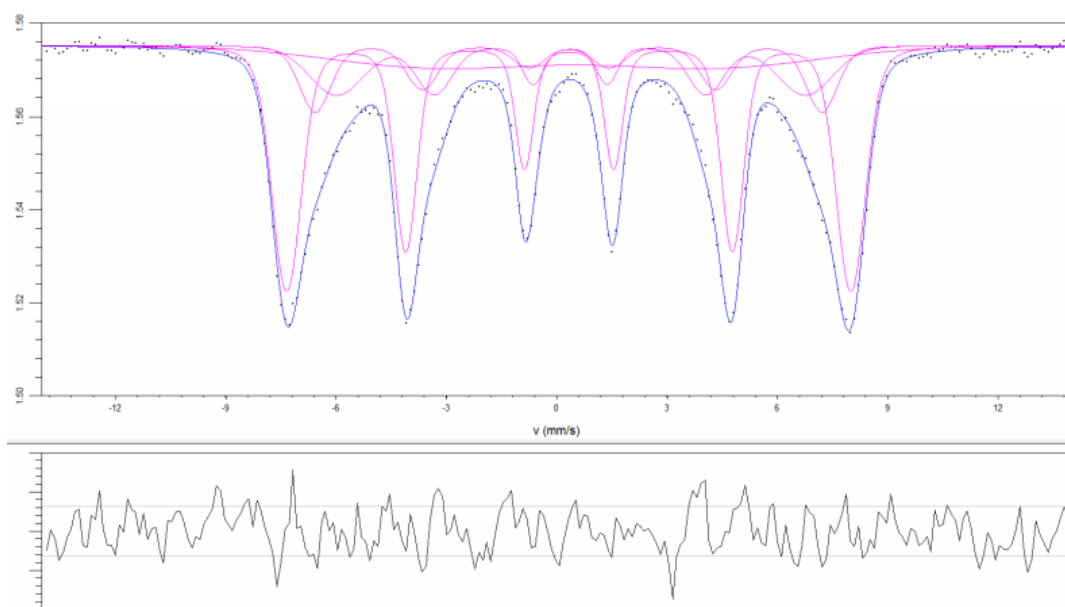


Figura 4a. Espectro de Mössbauer de la muestra prístina NP1. Las líneas continuas son las especies propuestas. Las diferencias entre los valores experimentales y calculados se muestran en la parte inferior, donde las barras horizontales son las incertidumbres esperadas para la estadística particular de cada espectro.

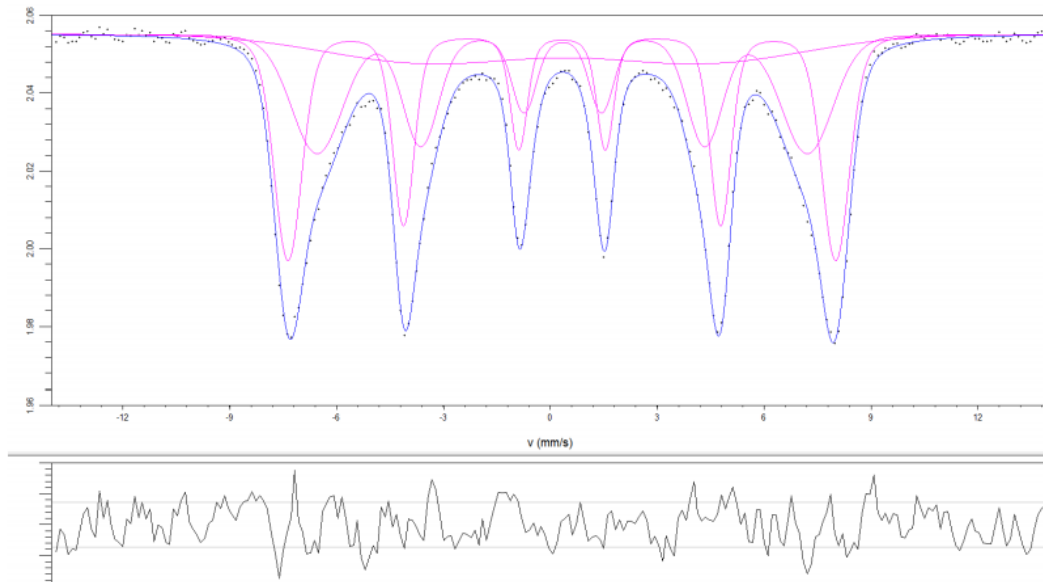


Figura 4b. Espectro de Mössbauer de la muestra prístina NP2. Las líneas continuas son las especies propuestas. Las diferencias entre los valores experimentales y calculados se muestran en la parte inferior, donde las barras horizontales son las incertidumbres esperadas para la estadística particular de cada espectro.

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la magnetita bien cristalina está compuesto por dos sitios cristalográficos de iones de Fe de distinto estado de oxidación, tetraédrico A (Fe^{+3}) y octaédrico B ($\text{Fe}^{+2.5}$). El sitio A tiene un corrimiento isomérico de 0.28 mm/s y un campo magnético de 49.1 T, mientras que el corrimiento isomérico del sitio B es de 0.66 mm/s con un campo magnético de 46 T. Por su parte, la maguemita cristalina tiene un espectro Mössbauer compuesto también por dos entornos cristalinos en su estructura de espinela que es casi idéntica a la de la magnetita, uno de corrimiento isomérico de 0.23 mm/s y un campo magnético de 50 T y otro de corrimiento isomérico de 0.35 mm/s y un campo magnético de 50 T¹⁰⁵.

Se compararon los espectros de NP1 y NP2 con los de magnetita y maguemita. Considerando los parámetros hiperfinos presentados en la Tabla A1 puede concluirse que en el estado cristalino en que se encuentran las especies de Fe en las muestras, no puede realizarse la cuantificación de las contribuciones de las fases magnetita y maguemita. Esto se debe a que el sitio que podría revelar la distinción de ambas fases, presenta un corrimiento isomérico relativamente chico como para ser asignado a magnetita y un campo relativamente chico como para ser asignado a maguemita. Así mismo, la fracción relativa de ambos sitios, que en condiciones ideales para la magnetita es de 2:1 a favor del sitio B, también se ve alterada, observándose relaciones de 1:3.5 y 1:1.1 para las muestras 1 y 2, respectivamente.

El sitio 3 observado en la muestra NP1 podría estar asociado con la presencia del pico observado en DRX en $\approx 32^\circ$, no observado en la muestra NP2. Los parámetros hiperfinos del sitio revelan que se trata de Fe^{+3} , con un campo relativamente bajo (se descarta goethita por los datos de los difractogramas y por el valor de desdoblamiento cuadrupolar relativamente alto). Este resultado también concuerda con la presencia del pequeño pico satélite adicional de Fe $2p_{3/2}$ a 719.4 eV observado en el espectro XPS de la muestra NP1, que es característico de los iones Fe^{+3} en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ver arriba).

XAS: Relación Fe (III)/Fe (II)

Se realizaron medidas de XAS para determinar los estados de oxidación y la proporción entre ellos. Las mismas fueron hechas con muestras inmediatamente después de ser sintetizadas. Desde los trabajos pioneros de Van Nordsthand¹⁰⁶ hasta nuestros días¹⁰⁷, se sabe que la posición del borde de absorción puede correlacionarse con el estado de oxidación promedio del átomo absorbente. En este caso asociamos el cambio en la posición del borde de absorción con los estados de valencia del hierro (es decir, cuando cambia de Fe (II) a Fe (III)).

Los espectros XANES de tres compuestos de referencia se muestran en la Figura 5a, junto con el espectro de la muestra NP1. El estado de oxidación promedio del Fe en cada muestra se puede inferir por asociación directa con la posición del borde de absorción.

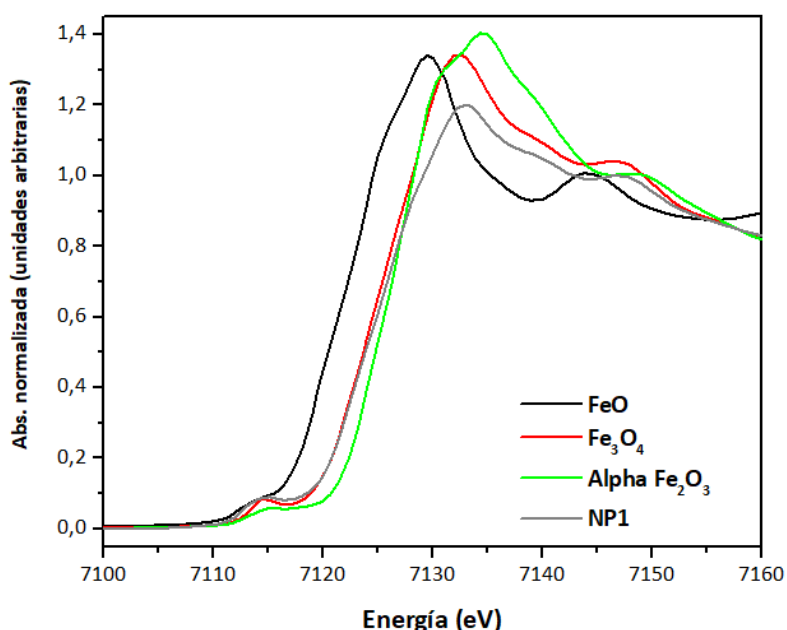


Figura 5a. Espectro XANES del borde K de las referencias de Fe (II): (FeO), Fe (+2.66) (Fe₃O₄) y Fe (III): (Fe₂O₃) en comparación con el borde K de la muestra NP1.

La Figura 5b por su parte, muestra los espectros XANES para las muestras NP1 y NP2 donde se aprecia que no hay diferencias en el estado de oxidación promedio entre estas muestras (es decir, la posición del borde de absorción es la misma), aunque se observan diferencias minúsculas entre ambos espectros en la región previa al pico (recuadro) y en la región pico principal (a 7133.2 eV).

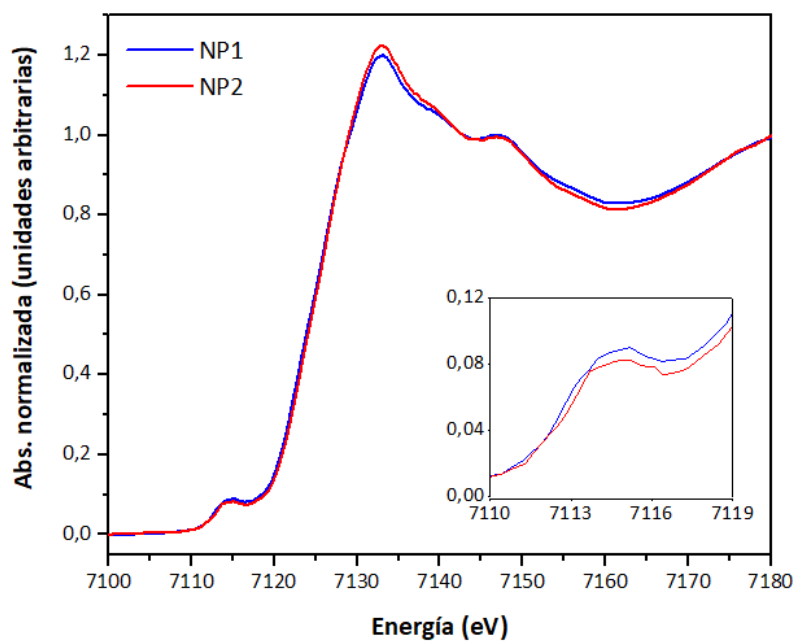


Figura 5b. Espectros XANES del borde K del hierro de las muestras NP1 y NP2. Recuadro: región del pre-pico expandida.

En resumen, no fue posible diferenciar entre las fases de magnetita y maguemitita mediante DRX y XPS. Mediante espectroscopia Mössbauer se concluyó que en el estado cristalino en que se encuentran las especies de Fe en las muestras, tampoco puede hacerse esa diferenciación. Sin embargo, los resultados de XAS indican claramente que las muestras están compuestas principalmente por magnetita.

Caracterización de las Nanopartículas recubiertas con $\text{Al}(\text{OH})_3$

TEM

La Figura 6 muestra imágenes TEM de los 4 nanomateriales y sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño. Los diámetros medios de las nanopartículas son 8.3 ± 1 nm para $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, 9.6 ± 3 nm para $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$, 13.3 ± 4 nm para $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$ y 17.8 ± 3 nm $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$, coincidentemente con lo esperado para sus respectivas síntesis.

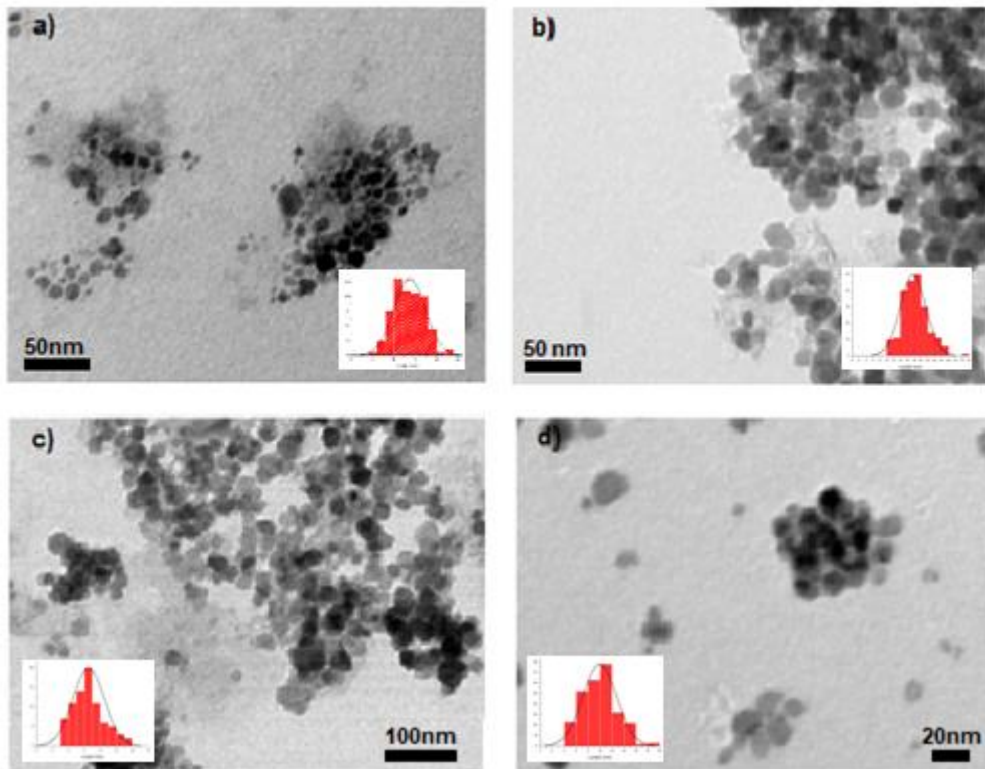


Figura 6. Imágenes TEM de los nanomateriales: a) $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, b) $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$, c) $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, d) $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$. Recuadros: histogramas de distribución de tamaños.

Magnetometría

La Figura 7 muestra las curvas de magnetización obtenidas para NP1 y NP2, tanto prístinas como recubiertas con $\text{Al}(\text{OH})_3$. Todas las muestras indicaron un comportamiento superparamagnético, es decir, coercitividad cero y remanencia.

De la Tabla 2 se desprende claramente que el recubrimiento de $\text{Al}(\text{OH})_3$, generado en un medio acuoso u orgánico, no afecta en forma significativa a la magnetización de saturación (M_S) de las nanopartículas de NP1. Sin embargo, existe un fuerte efecto del recubrimiento de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en las nanopartículas NP2.

NPs	Ms (emu.g ⁻¹)
NP1 prístina	70.15
NP1@Al(OH) ₃ AQ	67.78
NP1@Al(OH) ₃ ORG	68.74
NP2 prístina	47.57
NP2@Al(OH) ₃ AQ	25.37
NP2@Al(OH) ₃ ORG	31.61

Tabla 2. Valores de magnetización de saturación para las 6 muestras, prístinas y recubiertas con Al(OH)₃.

La disminución de MS para las nanopartículas tras el recubrimiento con agentes orgánicos se atribuyó previamente a la disminución de la cantidad de material magnético por gramo de muestra¹⁰⁸. Siguiendo el mismo razonamiento, a partir de los resultados mostrados en las Figuras 8a y 8b, deberíamos esperar una mayor cantidad de recubrimiento de Al(OH)₃ para NP2 que para NP1. Esto indica que de alguna manera el recubrimiento de ácido oleico de las NP2 ejerce un efecto favorable sobre el depósito de Al(OH)₃ en la superficie de las nanopartículas. De hecho, la alta afinidad de Al(OH)₃ por el ácido oleico también se revela por el hecho de que el ácido oleico se adsorbe en Al(OH)₃^{109,110}.

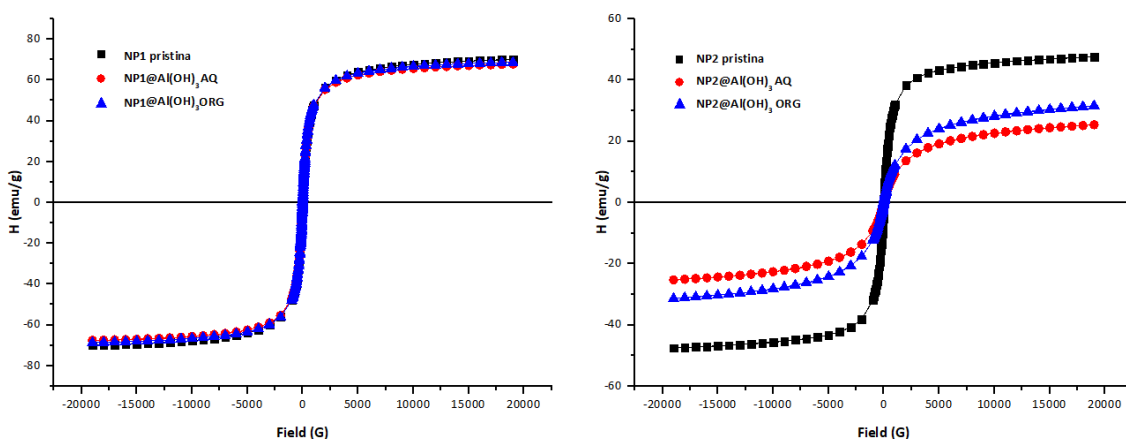


Figura 7. Curvas de magnetización: a) NP1@Al(OH)₃AQ, NP1@Al(OH)₃ORG, y NP1prístina, b) NP2@Al(OH)₃AQ, NP2@Al(OH)₃ORG, NP2 prístina.

FT-IR

La Figura 8 muestra los espectros FT-IR de los 4 tipos de NP recubiertos con Al(OH)₃. Las señales alrededor de 580 y 600 cm⁻¹ (enlace Fe-O) indican la presencia de los óxidos de hierro¹¹¹. La banda Al-OH alrededor de 3400-3600 cm⁻¹ confirman la presencia de Al(OH)₃ en la superficie de los nanomateriales¹¹¹, pero estas bandas coinciden además con la torsión del enlace OH del agua o los grupos OH de las mismas NP¹¹² y podrían confundirse, por lo que es necesario encontrar otra prueba de la presencia de Al-OH. Otras bandas que confirman la presencia de Al(OH)₃ en las muestras son: 615 cm⁻¹ (113) (Figura 8a); 559 cm⁻¹ (113), 1379, 1463 y 2855 cm⁻¹ (114) (Figura 8b); 1358 cm⁻¹ (115) (Figura 8c); 1033 cm⁻¹ (113) (Figura 8d).

La banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} y la banda débil entre $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de $\text{NP1@Al(OH)}_3\text{AQ}$ y $\text{NP1@Al(OH)}_3\text{ORG}$, se pueden asignar al agua adsorbida en la superficie de óxido de hierro¹¹⁶.

Además de la presencia de los óxidos y el recubrimiento, también vemos rastro de los solventes utilizados (en las síntesis y/o recubrimiento). Los espectros de $\text{NP2@Al(OH)}_3\text{AQ}$ y $\text{NP2@Al(OH)}_3\text{ORG}$ (ver recuadro en las Figuras 8c y 8d) muestran una serie de bandas en la región $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (COO^-) que también se observaron por ejemplo en el oleato de hierro¹⁰⁰.

El ácido oleico y la oleilamina también muestran sus picos característicos en $2851\text{--}2853$ y $2922\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$ debido a los estiramientos del CH_2 de los grupos oleílo. Todos estos picos en el espectro de $\text{NP2@Al(OH)}_3\text{AQ}$ (Figura 8c) confirman la presencia de ácido oleico y probablemente también de oleilamina en el recubrimiento de estas nanopartículas aunque la absorción en estos rangos de números de onda también se asignó a grupos Al-OH ¹¹⁴. La intensidad de estas bandas aumenta en el espectro de $\text{NP1@Al(OH)}_3\text{ORG}$ (Figura 8b) y $\text{NP2@Al(OH)}_3\text{ORG}$ (Figura 8d), debido a los restos de éter dietílico utilizado como disolvente para obtener el recubrimiento de Al(OH)_3 ¹¹⁷.

Particularmente, en la Figura 8b se destaca una banda importante alrededor de 1640 cm^{-1} debido al otro disolvente empleado en la síntesis: acetona¹¹⁸. Ambos espectros (Figuras 8b y 8d) también representan la banda de éter característica a 1130 cm^{-1} (¹¹⁷) y la absorción a $1400\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ para la deformación asimétrica del CH_3 de acetona¹¹⁹.

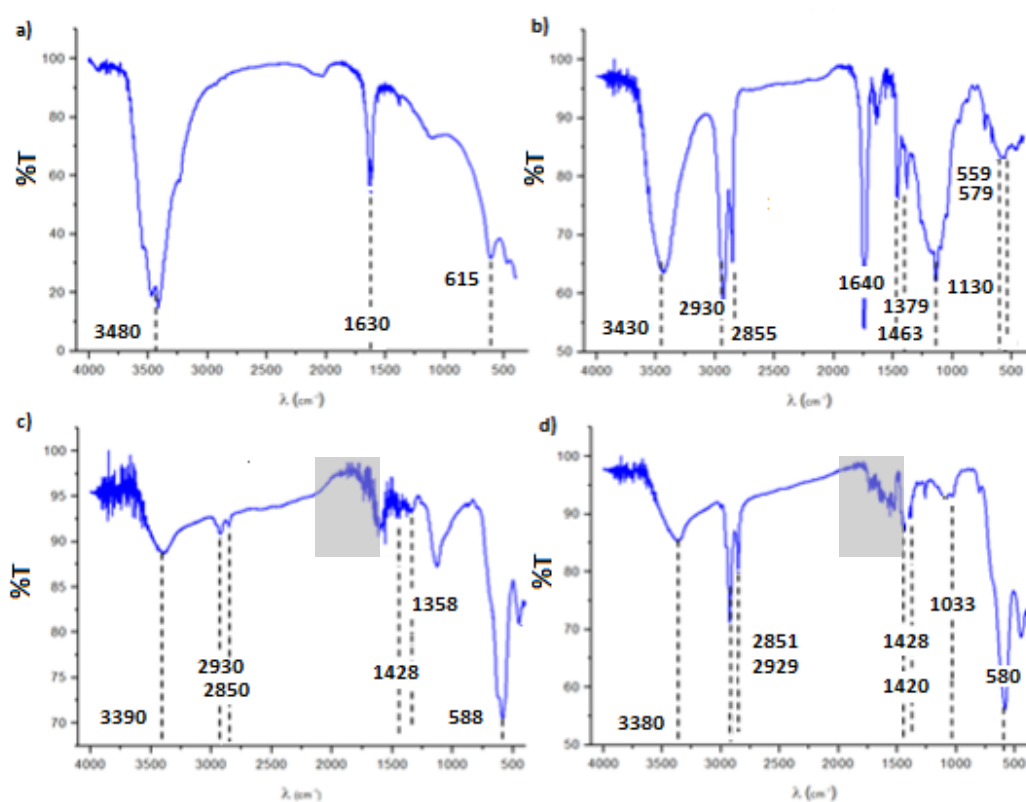


Figura 8. Espectros FT-IR para: a) $\text{NP1@Al(OH)}_3\text{AQ}$, b) $\text{NP1@Al(OH)}_3\text{ORG}$, c) $\text{NP2@Al(OH)}_3\text{AQ}$, d) $\text{NP2@Al(OH)}_3\text{ORG}$.

XAS

Con el fin de evaluar el estado de oxidación del hierro en las partículas recubiertas con $\text{Al}(\text{OH})_3$, se midieron mediante XANES, los bordes K del hierro para las muestras $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$, $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, y $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$ (Figura 9).

De acuerdo con la intensidad del pre borde K, localizado a 7114.8 ± 0.5 eV, la cantidad de Fe^{+3} en las muestras, sigue la tendencia $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{ORG} < \text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{AQ} < \text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{ORG} < \text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$. Esta tendencia está en línea con los resultados de XPS, DRX y Mössbauer, que son indicativos de la presencia de una fase minoritaria de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en NP1, que está ausente en NP2.

El recubrimiento de $\text{Al}(\text{OH})_3$ parece tener un efecto protector contra la oxidación del hierro. La comparación de los procedimientos de recubrimiento orgánico y acuoso para NP1 y NP2 muestra que este último (acuoso) conduce a nanopartículas más oxidadas, tal como se esperaba.

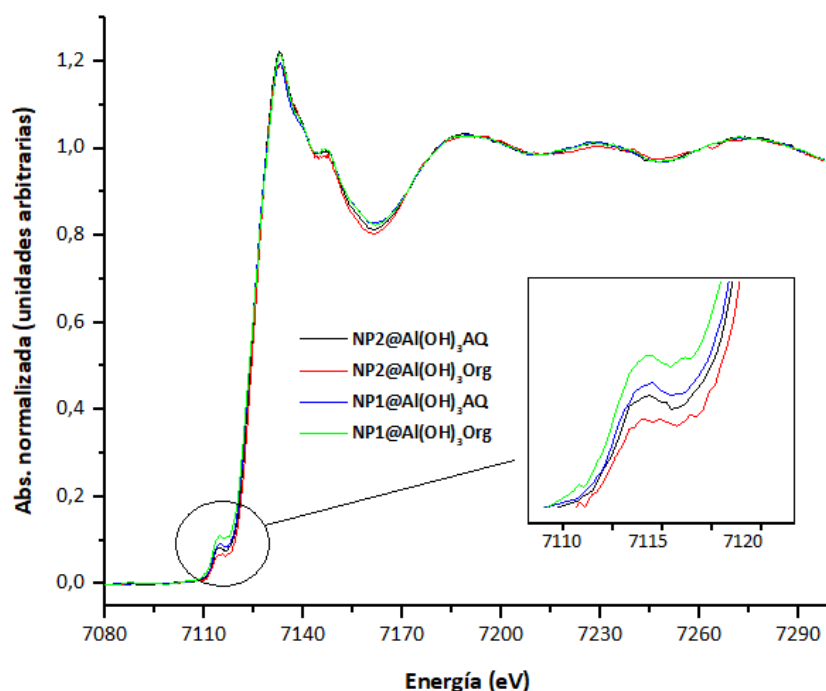


Figura 9. Comparación de los espectros XANES del borde K del hierro para $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, $\text{NP1@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$, $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, y $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$. Recuadro: región del pre-pico expandido.

La caracterización de NP1 y NP2 parece indicar que no hay diferencias importantes entre los núcleos de estas nanopartículas. Los resultados de XAS indican que las muestras están formadas principalmente por magnetita con un mayor porcentaje de Fe^{+3} en aquellas con núcleo NP1, en concordancia con evidencias halladas mediante otras técnicas. Sin embargo, los resultados de magnetización muestran que la presencia del recubrimiento de ácido oleico en las NP2 facilita el recubrimiento adicional de $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Por lo tanto, de estos resultados se asume que $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$ y $\text{NP2@Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$ podrían ser mejores candidatos para la adsorción de iones fluoruro.*

Adsorción de fluoruro

Una vez que las NP fueron caracterizadas, éstas se utilizaron para tratar aguas contaminadas artificialmente con fluoruros. A continuación se describe el procedimiento empleado para determinar cuál de las NP es la más apropiada. Posteriormente se realizaron ensayos para evaluar la posible reutilización de las mismas, con la finalidad de reducir contaminantes generados y también abaratar costos en el tratamiento de aguas. Finalmente se analizó su utilización como protectoras de células HepG2 ante la exposición de las mismas a altas concentraciones de fluoruro.

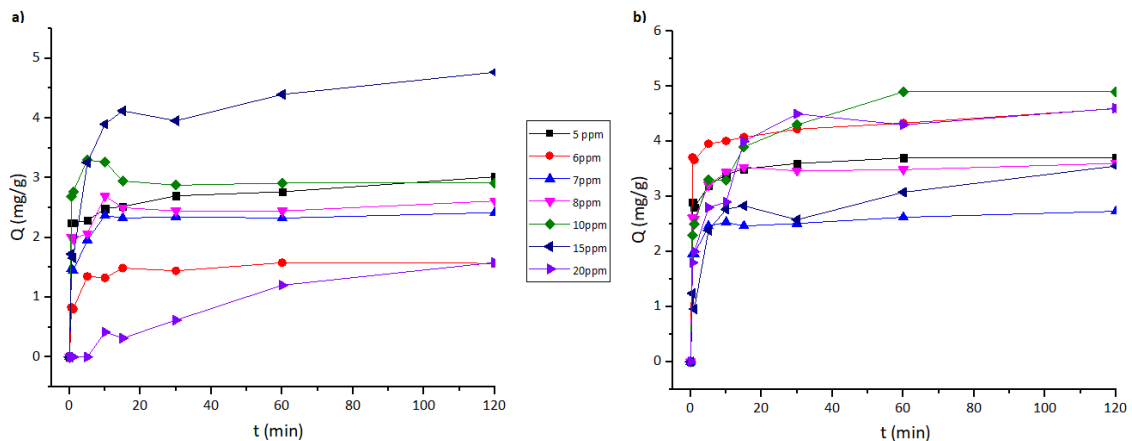
Experimentos de adsorción

Una serie de vasos de precipitado que contenían 1 g.L^{-1} de los nanomateriales se incubaron con agua Mili-Q contaminada artificialmente con iones fluoruro en concentraciones dentro del rango de 1-20 ppm y se mantuvieron en agitación a 150 rpm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de incubación. Las nanopartículas se separaron con la ayuda de un imán de neodimio (Nd) y la concentración de fluoruro en el sobrenadante se midió con el electrodo específico de fluoruro. La capacidad de absorción de fluoruro se calculó de acuerdo con la Ecuación (1).

$$Q = \frac{(C_i - C_t) * V}{M} \quad (1)$$

Donde $Q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ es la cantidad adsorbida de fluoruro por gramo de nanopartículas, C_i y C_t son respectivamente las concentraciones de fluoruro medidas en ppm (mg.L^{-1}) en el momento 0 y t , $V \text{ (L)}$ es el volumen de la solución y $M \text{ (g)}$ es la dosis de adsorbente.

Se realizó una serie de experimentos para evaluar el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio de adsorción de los aniones fluoruro. Como puede verse en la Figura 10, la adsorción tiene lugar principalmente durante la primera hora de contacto entre las nanopartículas y la solución. Por lo tanto, para asegurar las condiciones de equilibrio, todos los valores de Q se obtuvieron luego de 2 h de incubación y, por lo que Q_{eq} es el valor de Q en el equilibrio.



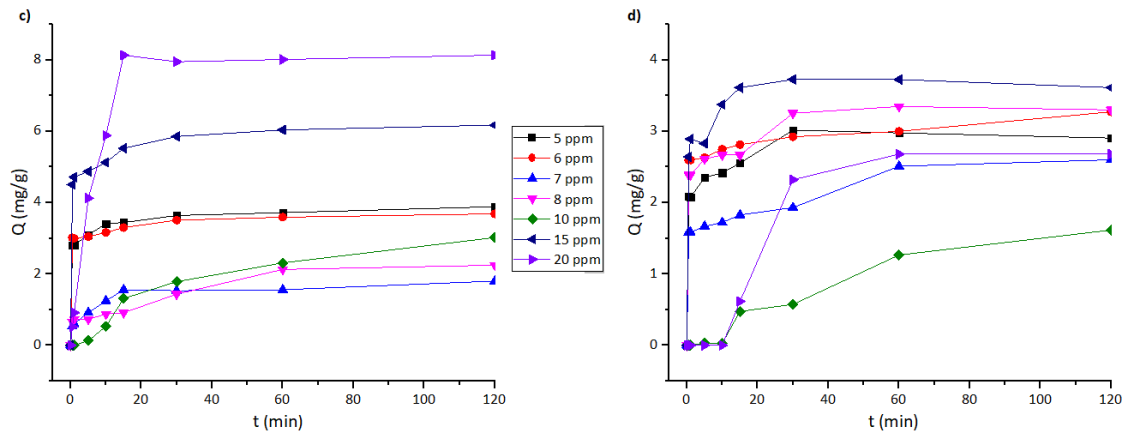


Figura 10. Gráfico de Q vs. tiempo de incubación: a) NP1@Al(OH)₃AQ, b) NP1@Al(OH)₃ORG, c) NP2@Al(OH)₃AQ, d) NP2@Al(OH)₃ORG. El error utilizado para graficar es el 2% de la medida original en X y el 4% en Y, según el manual del electrodo de fluoruro.

Podemos observar que para concentraciones de NaF de 20 ppm, NP2@Al(OH)₃AQ es el nanoadsorbente más apropiado, ya que alcanza los mayores valores de Q y lo hace más rápidamente.

Una vez que se determinó cuál es el adsorbente más apropiado, se calculó en qué cantidades es adsorbido el fluoruro sobre la NP. A este fin, se midieron isotermas de adsorción.

Isotermas de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción (curvas de Q vs. C_{eq}) primero se detectó la concentración inicial de las soluciones de NaF que se pusieron en contacto con una suspensión 1 g.L⁻¹ de cada una de las NP: a) NP1@Al(OH)₃AQ, b) NP1@Al(OH)₃ORG, c) NP2@Al(OH)₃AQ o d) NP2@Al(OH)₃ORG, en agitación continua durante un periodo de 2 h. Transcurrido el tiempo de contacto, se fuerza el precipitado mediante un imán de Nd, y se mide la concentración de fluoruros nuevamente (C_{eq}) en el sobrenadante.

Para ajustar estos datos, se eligieron las isotermas de adsorción de Langmuir, las que se caracterizan por la saturación a altas concentraciones¹²⁰, y se observan a menudo para la adsorción desde una solución y en materiales porosos, porque una vez que se han saturado los sitios de adsorción o llenado todos los poros, la isoterma se satura (tal como se aprecia en la Figura 11). La isoterma de Langmuir está representada por la Ecuación 2:

$$Q = \frac{a \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Donde “a” (Γ_{monocapa}·K_L) es la cantidad máxima adsorbida [L.g⁻¹], “b” (K_L) llamada constante de Langmuir [L.mg⁻¹], Γ_{monocapa} la cantidad adsorbida por gramo en el área de superficie [mg.g⁻¹], Q_{eq} [mg.g⁻¹] es la cobertura relativa y C_{eq} es la diferencia entre el valor inicial y final del adsorbato.

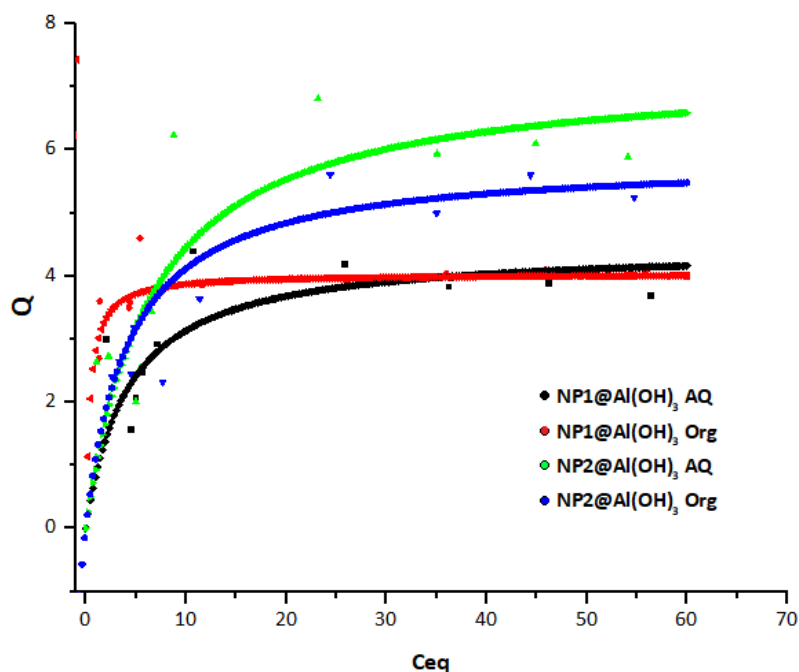


Figura 11. Gráfico de Q vs. Ceq para los diferentes nanomateriales. Las curvas fueron aproximadas a la ecuación $Q = a \cdot C_{eq} / (1 + b \cdot C_{eq})^{120}$, utilizándose valores iniciales de fluoruro entre 5 y 60 ppm.

Mediante un ajuste no lineal de las isothermas mostradas en la Figura 11, se determinan los valores de "a" y K_L para cada partícula:

NP	a [L.g ⁻¹]	K_L [L.mg ⁻¹]	Γ_{mon} [mg.g ⁻¹]
NP1@Al(OH) ₃ AQ	1.059±0.345	0.237±0.095	4.468
NP1@Al(OH) ₃ ORG	9.649±2.580	2.390±0.682	4.037
NP2@Al(OH) ₃ AQ	1.14±0.452	0.156±0.097	7.307
NP2@Al(OH) ₃ ORG	1.385±0.241	0.236±0.049	5.868

Tabla 3. Valores de los parámetros "a" y K_L obtenidos para cada nanopartícula.

A partir de los parámetros de la Tabla 3, se puede estimar un valor cuantitativo de monocapa y ajustar los datos de equilibrio de adsorción experimental de fluoruro en adsorbentes magnéticos. De acuerdo con estos datos, la adsorción máxima se da para NP2@Al(OH)₃AQ. Esto indicaría que estas nanopartículas son las más adecuadas para la adsorción de fluoruros.

A partir de la isoterma de Langmuir, se puede definir el factor de separación adimensional R_L ¹²¹ como se ve en la Ecuación 3:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (3)$$

Donde C_0 la concentración inicial y K_L la constante de Langmuir, R_L indica la forma de la isoterma ($R_L > 1$ desfavorable, $R_L = 1$ lineal, $0 < R_L < 1$ favorable y $R_L = 0$ irreversible).

Para el rango de concentración inicial de fluoruro empleado aquí ($5 \text{ ppm} < C_0 < 60 \text{ ppm}$), todos los valores de R_L calculados fueron mayores que 0 y menores que 1, lo que significa que la adsorción de fluoruro en nuestros nanomateriales es favorable.

Según la Figura 11, la capacidad máxima de adsorción se obtiene para NP2@Al(OH)₃AQ. Así, estas nanopartículas son las más adecuadas para la adsorción de fluoruro, en total concordancia con los datos cinéticos mostrados en la Figura 10.

Reutilización de las Nanopartículas

Con el fin de probar la capacidad de reciclaje de los nanomateriales como adsorbentes de iones fluoruro, se incubaron suspensiones de las nanopartículas (1 g.L^{-1}) con soluciones de NaF (10 ppm) durante 3 h. Luego, las NP se separaron de la solución por medio de un imán y se midió la concentración de fluoruro en el sobrenadante. Las partículas se enjuagaron con agua Milli-Q y se pusieron en contacto con una solución de NaOH 0.5 M (30 mL) durante 30 min, para garantizar la desorción máxima, después de una modificación de la técnica informada por Nur et al.¹²². El proceso de desorción consiste en el reemplazo de iones F^- por iones OH^- en la esfera de coordinación del Al^{+3} . Transcurridos los 30 min de contacto con NaOH, las NP se separaron con la ayuda del imán, se enjuagaron con agua Mili-Q y se pusieron por segunda vez en contacto con una solución de NaF de concentración 10 ppm para comprobar si aún poseen/mantienen su capacidad de adsorción. Este ciclo llamado a partir de ahora como “adsorción/desorción”, se repitió hasta 4 veces, para cada uno de los nanoadsorbentes. Esquemáticamente puede verse este proceso en la Figura 12.

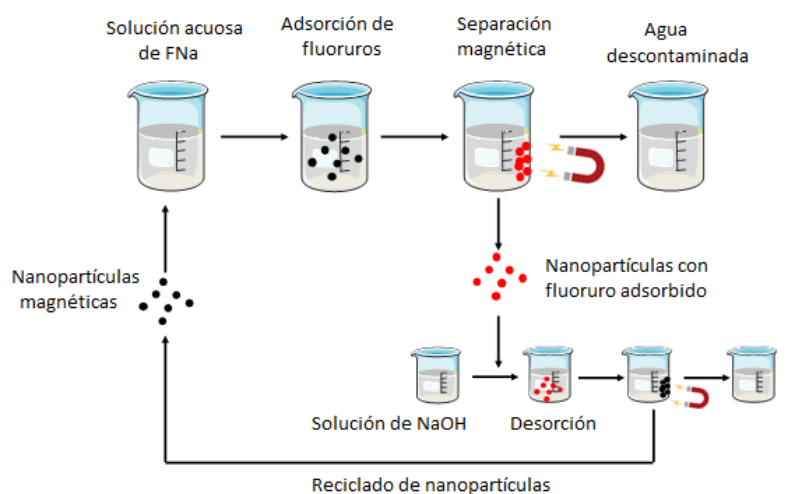


Figura 12. Procedimiento realizado para la reutilización de las nanopartículas.

El único adsorbente que resistió hasta 3 ciclos, manteniendo capacidad de adsorción fue NP1@Al(OH)₃AQ; para los otros nanomateriales, la concentración de la solución de fluoruro no disminuyó apreciablemente después del primer ciclo, lo que significa que estos nanoadsorbentes no pueden reutilizarse. Los datos obtenidos luego de cada ciclo para NP1@Al(OH)₃AQ, pueden verse en la Tabla 4. Estos valores muestran que si bien es posible la reutilización de los nanomateriales, el poder de adsorción va disminuyendo con los usos.

Concentración inicial (ppm)	Ciclos	Concentración final (ppm)
10	1 ^{ro}	3.5±1
	2 ^{do}	6.5±1
	3 ^{ro}	7±1
	4 ^{to}	10±1

Tabla 4. Concentración final de fluoruro al término de cada ciclo adsorción/desorción. Medida tomada con el electrodo selectivo de fluoruro, donde se indica además el error de medida.

ICP - MS

Una de las causas por las que las NP1@Al(OH)₃AQ pierden su capacidad de adsorción de fluoruro al aumentar el número de ciclos de uso, puede ser la lixiviación de Al de su superficie. Con el fin de investigar esta posibilidad se determinó la concentración de Fe y Al mediante la técnica de ICP-MS en las soluciones acuosas en las que se produjo la adsorción o la desorción de fluoruro con estas NP.

Los resultados de la Tabla 5 muestran la lixiviación del Al, principalmente luego del lavado con NaOH para lograr la desorción de fluoruro. Esto puede atribuirse a la formación del complejo soluble Al(OH)₄⁻¹²³. En consecuencia, la cantidad de Al remanente en las muestras sólidas va disminuyendo al aumentar los usos. Esto explica que si bien estas NP soportan los usos, la reutilización tiene un límite, ya que el recubrimiento se va perdiendo con los ciclos.

La lixiviación del Fe se observa principalmente en las soluciones en las que se produjo la adsorción de fluoruro. Esto podría explicarse teniendo en cuenta la baja solubilidad de los hidróxidos Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃ en las soluciones de NaOH empleadas para la desorción¹²⁴. Si se eliminaran iones Fe⁺² y Fe⁺³ de las NP en estas condiciones, estos precipitarían y probablemente serían arrastrados por las NP magnéticas en el proceso de separación.

Luego de los 4 ciclos de adsorción/desorción se muestra que la cantidad de Al en las muestras sólidas va disminuyendo al aumentar los usos, verificándose que el mismo queda en el NaOH utilizado para la desorción.

Muestra (*)	Al (mg.L ⁻¹)	Fe (mg.L ⁻¹)
ADS 1	7.1	19.1
DES 1	79.1	4.9
ADS 2	0.4	8.2
DES 2	11.5	1.0
ADS 3	1.9	47.4
DES 3	7.7	1.6
ADS 4	0.8	23.7
DES 4	5.7	1.1

Tabla 5. Concentración de Fe y Al en solución en muestras tratadas con NP1@Al(OH)₃AQ, luego de 4 ciclos de Adsorción/Desorción. (*) ADS= solución de NaF de concentración 10 ppm luego de la separación magnética de las NP. (*) DES= soluciones de NaOH empleadas para la desorción luego de la separación magnética de las NP.

XAS

Para evaluar la posible oxidación de los nanomateriales durante su reutilización, se sometieron muestras de NP1@Al(OH)₃AQ a tres ciclos de adsorción/desorción y la relación Fe(III)/Fe(II) se evaluó mediante espectroscopia de absorción de rayos X. En la Figura 13 se muestran los espectros XANES de borde K del hierro para NP1@Al(OH)₃AQ, obtenidos luego de cada uso. Basándonos en la intensidad del pico previo al borde (o pre-pico), está claro que la relación Fe (III)/Fe (II) aumenta con el número de ciclos. Este es un resultado esperable debido al contacto de las nanopartículas en cada ciclo con la solución acuosa, ya que ha sido reportada la oxidación de magnetita en ese medio¹²⁵.

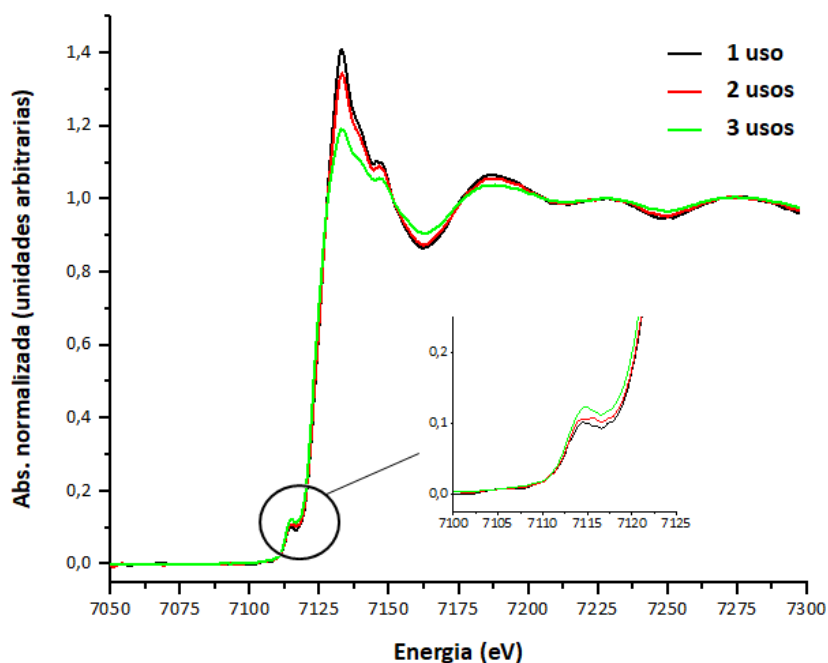


Figura 13. Espectros XANES del borde K del Fe para muestras de NP1@Al(OH)₃AQ sometidas a varios ciclos de adsorción/ desorción a partir de soluciones de NaF de concentración 10 ppm. Recuadro: Ampliación del pre-pico que pertenece a Fe⁺².

Toxicidad en células hepáticas

Dado que en este trabajo de tesis doctoral se desarrollaron nuevos materiales que luego de su aplicación podrían afectar el medio ambiente, y en consecuencia al ser humano, se decidió estudiar su citotoxicidad en células HepG2 como así también su uso como agentes protectores de la toxicidad de fluoruro en estas células, y su posible capacidad de reutilización. Se eligen las NP con recubrimiento en medio acuosos, evitando el uso de solventes orgánicos.

Para determinar la actividad de la deshidrogenasa mitocondrial en células vivas, se empleó bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio (MTT). En las células metabólicas activas, el reactivo MTT se reduce a cristales de formazan mediante el dinucleótido de nicotinamida y adenina reducido (NADH). Los cristales púrpuras de formazan extraídos de las células lisadas se disuelven en un solvente orgánico (DMSO) y la absorbancia se mide a 570 nm^{126,127}.

El ensayo de MTT realizado con células HepG2 libres de fluoruro incubadas con NP1@Al(OH)₃AQ y NP2@Al(OH)₃AQ en el rango de concentración de 2 a 10 ppm, mostró que aumentar la concentración de ambas NP en el medio no tiene ningún efecto sobre la capacidad de la célula para reducir MTT a formazan, es decir, las NP utilizadas no presentaron toxicidad alguna en el rango de concentraciones empleadas (datos no presentados). Sin embargo, se pudo apreciar una disminución de la viabilidad celular al aumentar la concentración de iones fluoruro en el medio de incubación en el rango de 20 a 200 ppm (Figura 14).

Se probó la citotoxicidad con 4 diferentes concentraciones de NaF, para verificar que la IC50 (es decir, la concentración de fluoruro requerida para un 50 % de inhibición) se correspondía con el valor de literatura: 85 ± 10 ppm (4.37 ± 0.57 mM)¹²⁸ para células humanas HepG2. En nuestros ensayos obtuvimos para 100 ppm (5 mM) de NaF una viabilidad de 70 %, del orden del valor esperado según los datos de literatura.

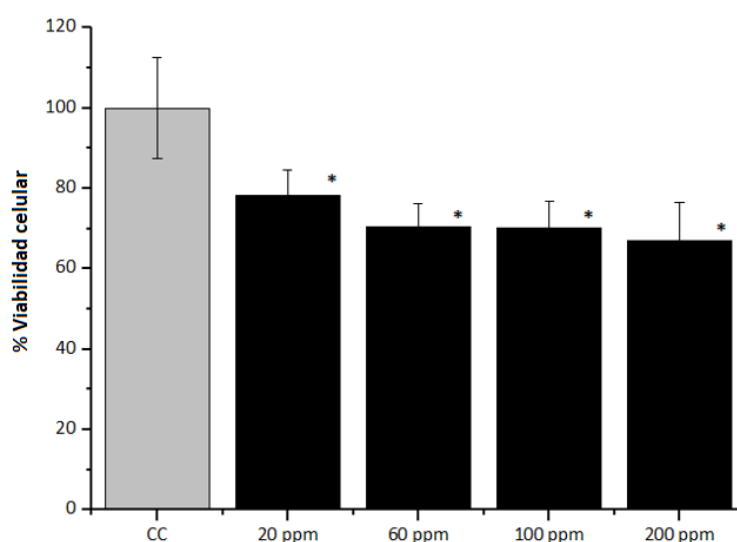


Figura 14. Histogramas que muestran los resultados del MTT en células HepG2. Las barras de error se refieren a una desviación estándar. En cada caso, el número de muestras examinadas fue al menos 4 y como máximo 8. El asterisco indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre este número en particular y el número obtenido en el control (CC). (Análisis ANOVA one-way con test posthoc deTukey y $p < 0.05$).

Con estos datos, las NP se utilizaron para verificar la posible citoprotección causada por las mismas en presencia de iones fluoruro. El ensayo MTT se realizó con células sometidas al siguiente tratamiento: i) Incubación de las células con NP (en un rango de con 2-10 ppm), ii) Lavado, iii) Incubación de células con soluciones de NaF en el rango de concentración de 20-200 ppm, iv) Lavado.

Este ensayo puede verse paso a paso en el esquema de la Figura 15.

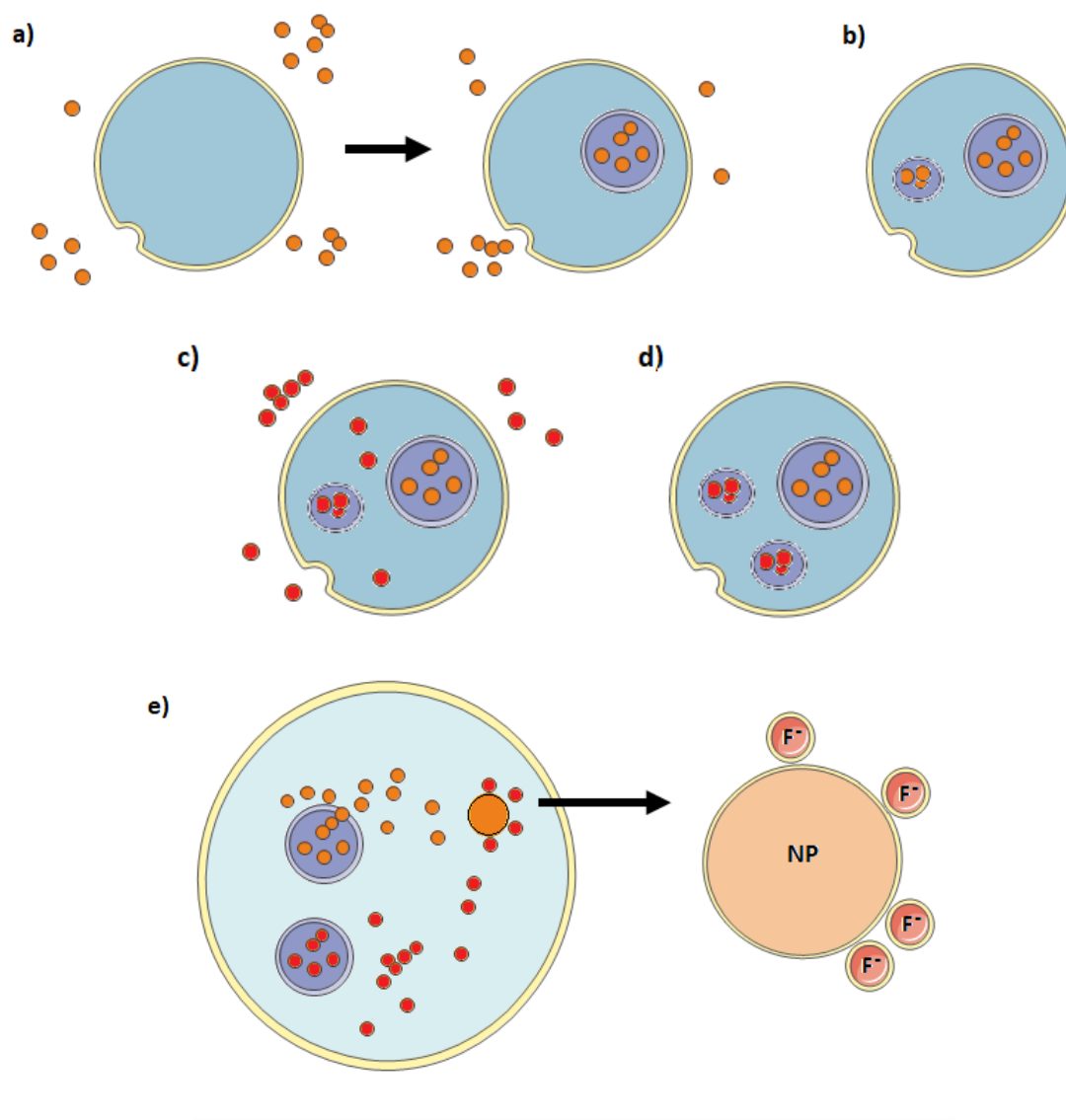


Figura 15. a) células internalizando NP, b) células lavadas, c) células expuestas a fluoruro, e internalizándolo, d) ídem (c) luego del lavado, e) iones fluoruro adsorbidos sobre las NP incorporadas al espacio intracelular.

La adición de las nanopartículas produjo una recuperación parcial de la viabilidad de las células según lo detectado por el ensayo MTT (Figura 16). Además, los resultados mostraron que con las partículas NP2@Al(OH)₃AQ, se logra la mayor viabilidad celular, en correspondencia a los resultados obtenidos en la Figura 11 (Isotermas de adsorción).

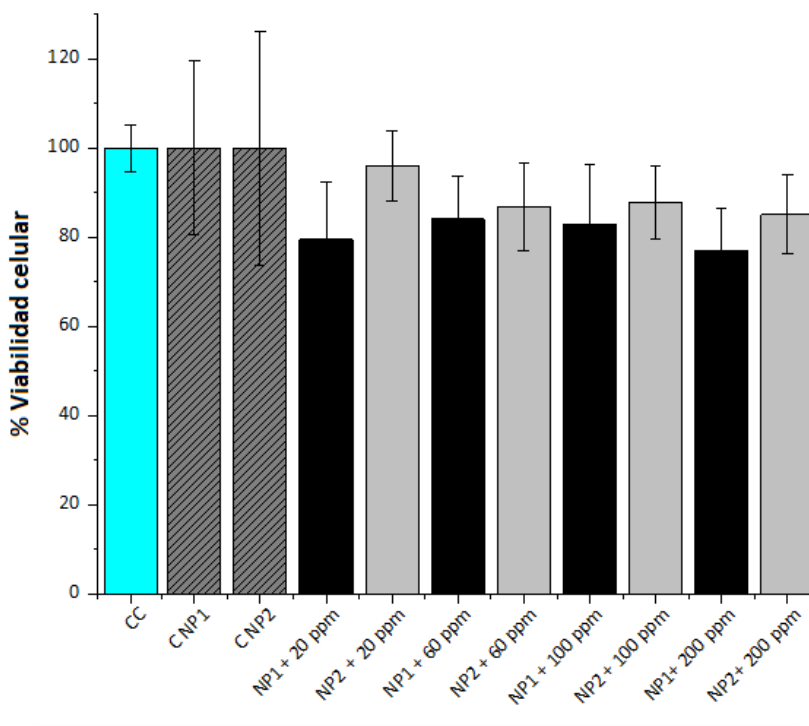


Figura 16. Histogramas que muestran los resultados del MTT en células HepG2. La viabilidad relativa a las células de control HepG2 (CC= 100%) se determinó 24 h después de la exposición a 20, 60, 100, 200 ppm de fluoruro. Los valores de absorbancia de formazan se normalizaron frente a los valores promedio obtenidos del control (CC) donde no se ha agregado el ion fluoruro. Las barras de error se refieren a una desviación estándar; en cada caso, el número de muestras examinadas fue 8. El asterisco indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre este número en particular y el número obtenido de CC. (Análisis ANOVA one-way con test posthoc deTukey y $p < 0.05$).

Luego, para probar cual es el efecto causado por los sucesivos usos, es decir, si las NP continúan brindando protección incluso después de ser lavadas con NaOH, tanto las NP1@Al(OH)₃AQ y NP2@Al(OH)₃AQ fueron sometidas a 3 ciclos de adsorción/desorción. Se repitió el procedimiento de incubación con ambas NP (ver Figura 12), empleando ahora NP1@Al(OH)₃AQ y NP2@Al(OH)₃AQ después de 1, 2 ó 3 usos con una concentración de 200 ppm de NaF. Como resultado es posible observar una tendencia a la disminución de la protección entre 1, 2 y 3 usos para ambas NP. Esto indica que la protección celular funciona después del lavado, pero disminuye a medida que la partícula tiene más usos (Figura 17).

Además, puede verse que las NP que mejor responden a la protección celular son NP1@Al(OH)₃AQ, coincidentemente con los resultados que se muestran en la Tabla 4 (únicas partículas que soportan los ciclos adsorción/desorción en ensayos in vitro).

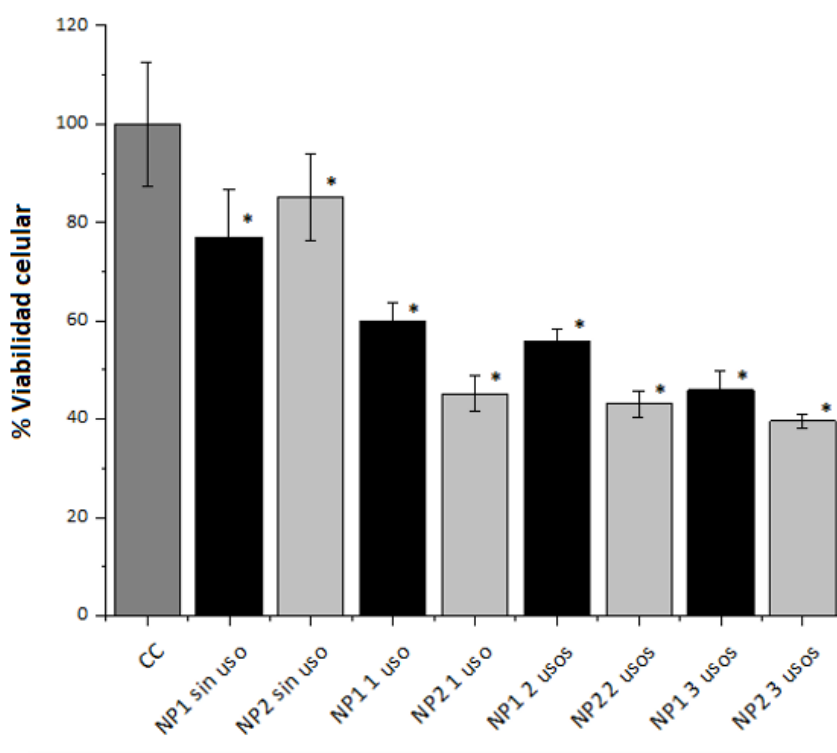


Figura 17. Histogramas que muestran los resultados del MTT en células HepG2. Los valores de la absorbancia de formazan se normalizaron frente a los valores promedio obtenidos del control (CC) donde no se ha agregado el ion fluoruro. Las barras de error se refieren a una desviación estándar; en cada caso, el número de muestras examinadas fue 8. De izquierda a derecha: CC: células de control; células expuestas a NP1@Al(OH)₃AQ o NP2@Al(OH)₃AQ, con 200 ppm de fluoruro y diferentes ciclos de desorción/adsorción como se indica. El asterisco indica que hay una diferencia estadísticamente significativa entre este número en particular y el número obtenido de CC. (Análisis ANOVA one-way con test posthoc deTukey y $p < 0.05$, sobre la base de los resultados biológicos).

Conclusiones

Se pudieron obtener sintéticamente las NP1 y NP2, diferentes nanopartículas de óxido de hierro. Para NP1 se empleó el método de co-precipitación y para NP2, descomposición térmica de precursores orgánicos. Asimismo, se emplearon dos métodos diferentes para la generación del recubrimiento de $\text{Al}(\text{OH})_3$, uno en medio acuoso y otro en medio orgánico. En consecuencia, se sintetizaron y caracterizaron cuatro nanoadsorbentes diferentes, caracterizando en cada caso con diversas técnicas.

Aunque los nanomateriales que contienen el núcleo NP2 mostraron una mayor capacidad de adsorción, NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3$ AQ fueron las únicas nanopartículas que pudieron reutilizarse después de la desorción de fluoruro en medio alcalino.

Se demostró que las mismas sirven como nanoadsorbentes de contaminantes, tanto en medios acuosos tipo Batch, como así también en medio celular, en donde mostraron tener el mismo comportamiento, lo que abre una puerta a futuras aplicaciones a escala medicinal. Los ensayos MTT mostraron que la pre-incubación de células HepG2 con NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3$ AQ y NP2@ $\text{Al}(\text{OH})_3$ AQ produjo una recuperación adicional de la viabilidad celular. Estas pruebas de viabilidad celular realizadas con ambas NP después de 1, 2 ó 3 usos mostraron una disminución en la protección, con el aumento del número de ciclos. Además, NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3$ AQ respondió mejor a la protección celular, en concordancia con los resultados obtenidos in vitro en ausencia de material biológico.

La concentración residual de ion fluoruro usando estas NP como adsorbente, alcanza el estándar de las normas de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para la calidad del agua potable. Todos estos resultados sugieren que las NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3$ y NP2@ $\text{Al}(\text{OH})_3$ con afinidad fuerte y específica al fluoruro, podrían ser excelentes adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas.

Capítulo 3

Oxidación de As (III) Fotocatalizada por Nanomateriales Magnéticos

Introducción

Uso de nanofotocatalizadores magnéticos (NFCM) en el tratamiento de agua¹²⁹

La integración de los NFCM en el tratamiento de agua ha recibido recientemente gran atención debido a las propiedades físicas y químicas mejoradas de estos materiales, que los hacen superiores a sus contrapartes microscópicas¹³⁰. Los NFCM presentan alta área superficial específica, estabilidad química y alta eficiencia de degradación, lo que implicaría dosis más bajas y cinéticas más rápidas en comparación con los catalizadores convencionales, lo que reduce los costos del proceso.

Si bien hoy en día están muy avanzadas otras tecnologías, como el uso de TiO_2 (debido a su alta eficiencia de oxidación, estabilidad química, no toxicidad, disponibilidad y bajo costo)¹³¹, estos son usados mediante la fijación del material en un sustrato inerte. Esta configuración del sistema reduce la cantidad de sitios activos del catalizador, lo que lleva a una disminución de la efectividad fotocatalítica de estos materiales. En la mayoría de los casos, los NFCM presentan una estructura núcleo-cubierta, que consiste en un compuesto formulado con nanomateriales magnéticos y fotocatalíticos. El núcleo interno se compone comúnmente de elementos magnéticos, como níquel, cobalto, hierro y sus óxidos: como magnetita (Fe_3O_4) o maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), proporcionando el comportamiento magnético del nanocompuesto; lo que permite superar la etapa de fijación en un sustrato inerte. El potencial sobresaliente de estos materiales los hace adecuados para muchas reacciones tanto en fase líquida como gaseosa¹³².

Arsénico como contaminante y especiación en solución acuosa

El arsénico puede sufrir reacciones de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción, así como metilación orgánica y bioquímica dependiendo de las condiciones ambientales y biológicas. La toxicidad de las especies de arsénico depende del estado de valencia, la especiación, la disponibilidad y las especies animales o tipos de células expuestas. La especie de arsénico trivalente es considerablemente más tóxica que la especie pentavalente, debido a su mayor capacidad de ligarse a tioles de biomoléculas, como ácido lipoico, residuos de cisteína de enzimas o proteínas¹³³. La biodisponibilidad del As está determinada principalmente por la especiación, por lo tanto, la oxidación de As (III) a As (V) es necesaria para la remediación eficaz del arsénico²⁸.

Como se encuentra expresado en bibliografía, dependiendo del pH, el As (III) existe fundamentalmente como H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y/o AsO_3^{3-} y el As (V) como H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- y/o AsO_4^{3-} . En las Figuras 1a y 1b se observan las diferentes especies de As (III) y As (V) respectivamente en función del pH, en las llamadas curvas de especiación¹⁶.

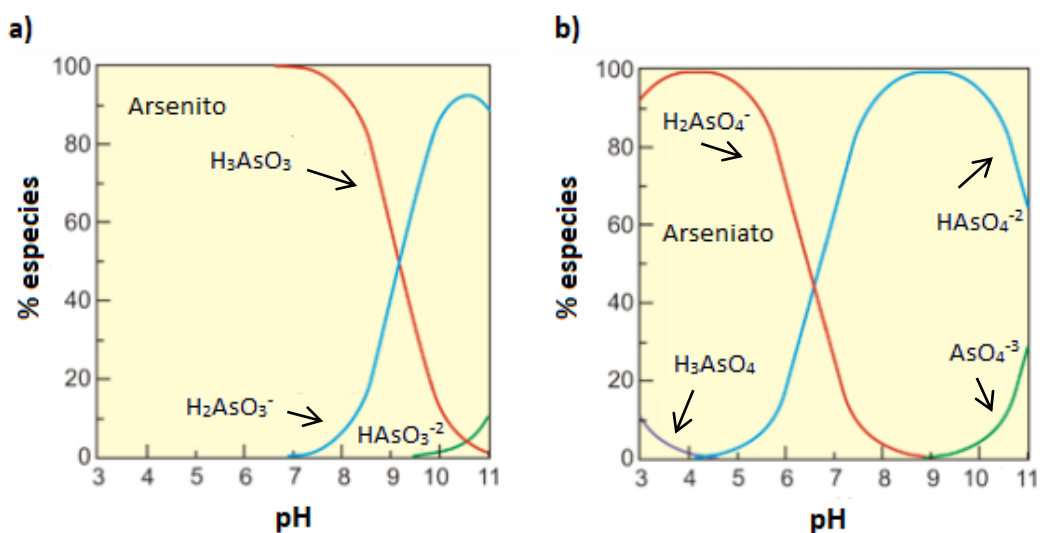


Figura 1. a) Especies de As (III) en función del pH. b) Especies de As (V) en función del pH¹⁶.

Esta dependencia del pH, como así también las condiciones rédox y la temperatura (ya que un aumento de la temperatura haría aumentar la solubilidad de las sales de arsénico utilizadas), afectan la adsorción tanto de arsenito como de arseniato en la superficie de una gran variedad de materiales presentes en el medio, como son los óxidos de metales, sobre todo de hierro^{134,135}.

Sustancias solubles aisladas de residuos biológicos urbanos

En esta tesis además de NP1 y NP2 como NFCM, se utilizaron nanocompositos de Fe y Cu que fueron previamente sintetizados por la Dra. Francisca Aparicio en su tesis doctoral¹³⁶ realizada en nuestro grupo de trabajo a partir de sustancias de base biológica (BBS-GC o por simplicidad BBS, donde GC significa "Green Compost" en inglés, o "Compost verde").

Brevemente, las BBS son agregados supramoleculares de macromoléculas orgánicas con una estructura derivada de la lignina altamente ramificada y compleja. Dichas sustancias se aíslan de los residuos biológicos urbanos. Las BBS empleadas en este trabajo fueron obtenidas después de más de 180 días de compostaje de las líneas de proceso de la planta de tratamiento de residuos ACEA Pinerolese Industriale S.P.A. en Pinerolo, Italia¹³⁷.

Debido a la complejidad del material de partida (podas de parques públicos y residuos de jardinería domiciliar), las BBS-GC contienen varios grupos funcionales. Estas sustancias son nuevos materiales de origen biológico con una composición química bastante compleja, similar a las sustancias húmicas, y pueden definirse como biopolímeros que contienen múltiples unidades repetidas ensambladas al azar. Son mezclas de moléculas que difieren en peso molecular, y restos orgánicos que incluyen grasas, proteínas, polisacáridos y lignina contenida en el material de desecho que no está completamente mineralizado por biodegradación. Su estructura química no se puede evaluar con tanta precisión como la de las moléculas sintéticas. Además, se descubrió que el material de abastecimiento y el tipo de tratamiento afectan significativamente la composición química y las propiedades de las mismas.

Las BBS empleadas en la síntesis de los nanocompositos fueron las CVT270, el nombre es un acrónimo utilizado para indicar que se obtiene después de 270 días de compostaje de residuos de parques públicos urbanos y residuos de jardinería doméstica exclusivamente. La estructura propuesta de CVT270 se muestra en la Figura 2.

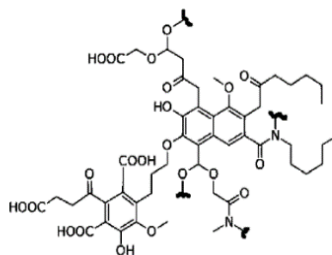


Figura 2. Estructura propuesta de un fragmento molecular de BBS-GC CVT270 ¹³⁸.

Las propiedades fisicoquímicas de las BBS y su capacidad de generar especies reactivas por foto-excitación se investigaron como parte de los proyectos Biochemenergy¹³⁹, EnvironBOS¹⁴⁰ y MAT4TREAT¹⁴¹. Dado que las BBS tienen un comportamiento similar al de los ácidos húmicos con respecto a la producción de especies reactivas bajo irradiación en suspensiones acuosas¹⁴², también se probaron como agentes fotosensibilizadores para ser utilizados en tratamientos de agua¹⁴³. Además, se utilizaron como fuente de carbono para la preparación de nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono, que se propusieron como nanoadsorbentes para la eliminación de contaminantes de aguas¹⁴⁴.

Semiconductores y teoría del par electrón – hueco

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) en los que los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red. Esto resulta en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de orbitales atómicos de los electrones de valencia. La banda de valencia surge de los orbitales desocupados más altos “HOMO” (en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital) y la banda de conducción de los orbitales desocupados de menor energía “LUMO” (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción. En los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia.

La absorción de fotones (foto-excitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (h_{bv}^+). Los pares e_{bc}^- / h_{bv}^+ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que,

en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns o menores) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa). La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de “trampas” (aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material). Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias próximas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico tanto de fotoquímica como de fotocatalisis heterogéneas¹⁴⁵.

La fotocatalisis heterogénea utiliza la excitación de un semiconductor de banda ancha, en suspensión acuosa, con luz de energía igual o mayor a su “band gap”. Por lo tanto, luego de la irradiación del semiconductor los e_{bc}^- y los h_{bv}^+ formados, pueden recombinarse o migrar a la superficie donde reaccionan con especies donoras oceptoras (ver Figura 3). El nivel de energía en la base de la banda de conducción es en realidad el potencial de reducción de los fotoelectrones, mientras que el nivel de energía en la base de la banda de valencia determina la capacidad oxidativa de los foto-huecos, y cada uno de estos valores indica la capacidad del sistema para promover reducciones y oxidaciones.

Los electrones y huecos son, por lo tanto, capaces de iniciar reacciones de oxidación o reducción de compuestos orgánicos o inorgánicos disueltos en el medio acuoso, o adsorbidos sobre la superficie de la partícula. Los huecos de la banda de valencia son oxidantes fuertes que pueden atacar directamente especies oxidables o formar radicales hidroxilo OH^\bullet a partir del agua o iones oxhidrilo, mientras que los electrones de la banda de conducción son reductores suaves¹⁴⁶.

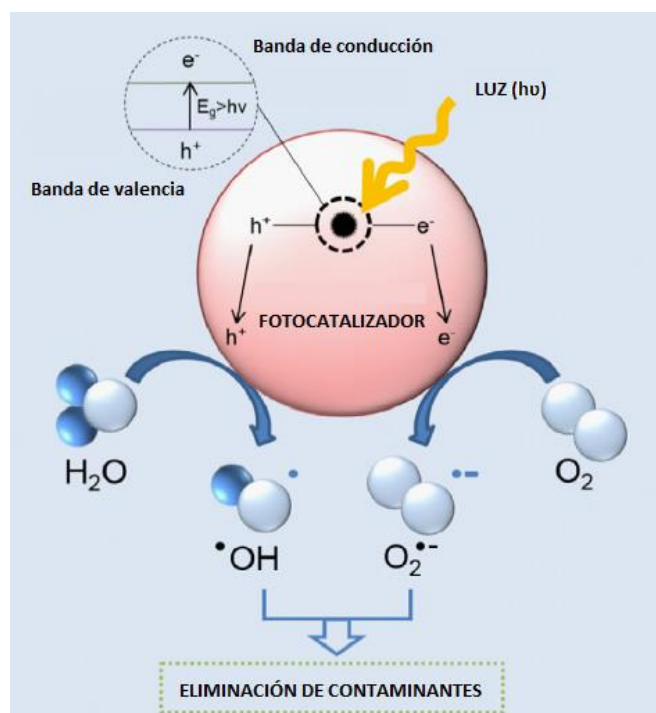


Figura 3. Generación de pares y la interacción con dadores y aceptores de electrones. Se ilustra la excitación de un nanofotocatalizador cuando se irradia con luz. La absorción de un fotón con energía (hν) igual o mayor que la energía de banda prohibida, conduce a la promoción de un electrón (e⁻) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un hueco fotogenerado (h⁺). Gómez Pastora et al.¹²⁹ con modificaciones.

El mecanismo de oxidación fotocatalítica del As (III) ha sido objeto de discusión durante muchos años. El diagrama de Latimer del As se muestra en la Figura 4. La controversia se centró en determinar el oxidante principal en el sistema, ya sea $O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} o h_{bv}^+ . Sin embargo, sea cual fuere el oxidante, no es posible negar la eficiencia del proceso para transformar As (III) en As (V), siendo el verdadero problema cómo eliminar posteriormente el As (V) disuelto¹⁴⁷.

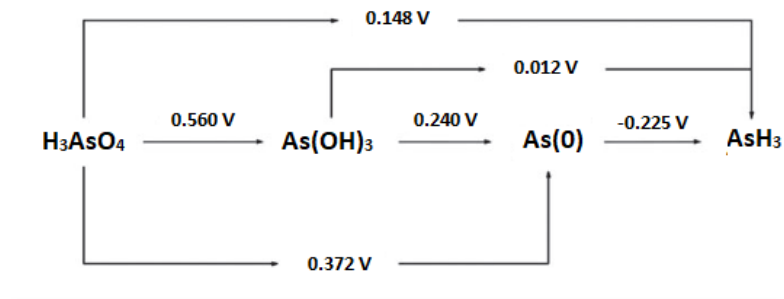
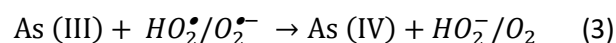
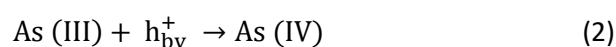
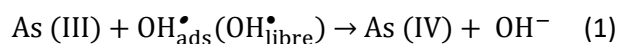
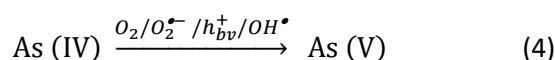


Figura 4. Diagrama de Latimer que conecta las diferentes especies de As¹⁴⁸.

Para explicar el mecanismo de oxidación de As (III) fotocatalizada por TiO_2 ¹⁴⁷, se muestran los pasos monoeléctricos con formación de As (IV) que podrían involucrar la reacción con OH^{\bullet} (Ecuación 1), con huecos de la BV (Ecuación 2), o con $O_2^{\bullet-}$ (Ecuación 3), sugiriéndose las ecuaciones:



Se ha informado que el potencial de reducción del par As (IV)/As (III) es $E^0 \approx +2.4V$ ¹⁴⁹. Por lo tanto, la formación de As (IV) por ataque de huecos (cuando se emplea TiO_2 como fotocatalizador), OH^{-} o $HO_2^{\bullet} / O_2^{\bullet-}$ es termodinámicamente posible. Independientemente del primer paso de oxidación, el As (IV) da lugar a la formación de As (V), su forma más estable (Ecuación 4).



Aunque la oxidación de As (III) por oxígeno atmosférico es termodinámicamente posible, es una reacción muy lenta. Sin embargo, la fotorradiación puede acelerar el proceso, tal como indican Bissen et al.¹⁵⁰. En sus condiciones experimentales, estos autores encontraron que la irradiación con un simulador solar produce la oxidación del 54 % del As (III) en una solución de concentración inicial de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en 45 min.

Los autores atribuyen la aceleración de la oxidación a 3 posibles procesos: a) presencia de contaminantes a nivel de trazas en las paredes del reactor, b) una muy débil absorbancia de As (III) ($\epsilon < 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a longitudes de onda mayores a 289 nm o, c) un aumento de la temperatura durante la exposición a la radiación¹⁴⁶.

El uso de luz solar natural o artificial y hierro disuelto en la remoción de arsénico del agua, han sido objeto de varias investigaciones en la última década. Como ya se ha mencionado, el arsénico en su forma trivalente es más difícil de ser eliminado que en su forma pentavalente. Por lo tanto, el tratamiento debe partir de una etapa de oxidación previa, y es posible para ello utilizar métodos avanzados de oxidación bajo luz UV empleando un fotoabsorbente. Su combinación con un adsorbente o co-precipitante apropiado permitirá la remoción del As (V) generado¹⁴⁶.

El objetivo de este capítulo es lograr la foto-oxidación del arsénico de su estado más tóxico (As (III)), al menos tóxico (As (V)). Para esto se emplearon como fotocatalizadores las partículas ya mencionadas (los nanocompositos NPa, NPb y NPc y las nanopartículas de óxidos de hierro NP1 y NP2 presentadas en el capítulo anterior). Por otro lado, se investigó el mecanismo por el que ocurre esta oxidación mediante ensayos estacionarios de irradiación continua utilizando un reactor RPR Rayonet, y ensayos resueltos en el tiempo mediante la técnica de Láser Flash fotólisis (LFF).

Materiales y Métodos

Materiales

- ✓ Arsenito de sodio (NaAsO_2) ($\geq 90\%$) marca Sigma Aldrich, Arseniato ácido de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 98\%$) marca Sigma Aldrich, Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A (95-98%) marca Cicarelli, Ácido ascórbico (99%) marca Carlo Erba Pharma, Tartrato de antimonio y potasio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (99–103%) marca Biopack, Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (81.7%) marca MERK, Alcohol etílico absoluto (99.5%) p/p, P.A (A.C.S) marca Cicarelli.
- ✓ Filtros para jeringa CAMEO NY65 0.45 micrones.
- ✓ Agua Milli-Q.
- ✓ Material de vidrio.

Métodos

Nanocompositos BBS

La preparación de los nanocompositos se realizó siguiendo el método del precursor^{151,152}. Se utilizaron las BBS como agentes complejantes de los metales. Brevemente, los gránulos de BBS se molieron y solubilizaron en agua desionizada a la concentración deseada. Se añadió una solución que contenía sales de Fe^{+3} y Cu^{+2} a la solución que contenía BBS. La mezcla se agitó en un vaso de precipitados cerrado a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, la mezcla se centrifugó 10 min a 4000 rpm y el sólido obtenido se secó en un horno a 333 K (60 °C) hasta alcanzar peso constante. Para obtener los nanocompositos, el sólido seco (precursor) se sometió a un tratamiento térmico. La pirólisis de los precursores se realizó en un horno tipo tubo, a una velocidad de 2 °C.min⁻¹ bajo atmósfera de N_2 (2 mL.min⁻¹) desde la temperatura ambiente, hasta alcanzar la temperatura deseada.

Posteriormente, para eliminar todos los productos solubles y no magnéticos indeseados, los materiales fueron lavados tres veces con agua desionizada. En todos los pasos de lavado, el sólido se separó del sobrenadante usando separación magnética. Finalmente, el sólido obtenido se secó en un horno de vacío a 343 K (70 °C) durante varias horas y luego se almacenó a temperatura ambiente.

En la síntesis de los 3 nanocompositos probados como fotocatalizadores de la oxidación de As (III), la cantidad de BBS usada en la preparación del precursor fue 5 g.L⁻¹. La temperatura final del tratamiento térmico se varió entre 673 y 1073 K. Los nanocompositos tratados a 673, 873 y 1073 K se denominan respectivamente **NPa**, **NPb** y **NPc**. La Tabla 1 resume las características principales de mismos.

Muestra	AES ^(a)	C ^(b)	N ^(b)	S ^(b)
	(m ² .g ⁻¹)	(%p/p)	(%p/p)	(%p/p)
FeCu 673 (NPa)	33	26.23	3.60	4.90
FeCu 873 (NPb)	138	9.78	3.38	11.90
FeCu 1073 (NPc)	158	10.60	2.15	9.32

Tabla 1. Área específica superficial (AES) y composición elemental de los nanocompositos NPa, NPb y NPc. (a) Modelo BET, (b) Análisis elemental. Datos tomados de la Tabla 3.4 de la Tesis doctoral Aparicio 2019¹³⁶. El % de Materia Orgánica (MO) en NPa es del 50 %p/p. Se espera un valor menor de MO en NPb y NPc, debido a su menor % de Carbono.

Ensayos de Irradiación continua

Todos los experimentos de irradiación continua se llevaron a cabo en una celda de cuarzo con tapa tipo septum ubicada en el centro del reactor RPR Rayonet equipado con 8 lámparas con una emisión centrada a 350 nm y 8 W de potencia. El flujo de fotones por unidad de volumen de muestra (P_0) fue medido utilizando ferrioxalato de potasio como actinómetro¹⁵³, resultando 3.5×10^{-5} Einstein.L⁻¹. Se irradiaron 2 mL de muestra con una concentración de 0.125 g.L⁻¹ de nanopartículas con 225 ppm de As (III), durante 60 min.

Laser Flash Fotolisis (LFF)

La espectroscopía de absorción de transientes es una técnica comúnmente utilizada, ya que es de gran utilidad en la deducción de mecanismos de reacción para procesos fotoquímicos complejos. Su diseño experimental se basa típicamente en disponer al haz de fotólisis y al de análisis formando un ángulo recto. La producción de especies transientes y su monitoreo ocurrirá solo en el área en donde ambos haces se solapan.

Esta técnica permite el estudio de especies transitorias, como estados excitados, radicales y electrones solvatados producidos por interacción entre la radiación emitida, y el sustrato receptor de la misma. El método consiste en la irradiación de una muestra con un destello de luz muy corto (en nuestro caso de aproximadamente 5 - 10 ns) de alta intensidad, y en el monitoreo de los cambios en la absorbancia de la muestra en el tiempo. Para la excitación de las muestras se utilizan láseres, capaces de producir pulsos de luz cuya duración determinará cuáles procesos pueden ser estudiados. En nuestro caso se empleó como fuente de excitación el tercer armónico (355 nm) de un láser de Nd:YAG Surelite II de 14 mJ por pulso, y el ancho medio de pico (Full Width Half Maximum= FWHM) de 7 ns. Un esquema general del equipo de LFF utilizado, se muestra en la Figura 4 y una fotografía en la Figura 5.

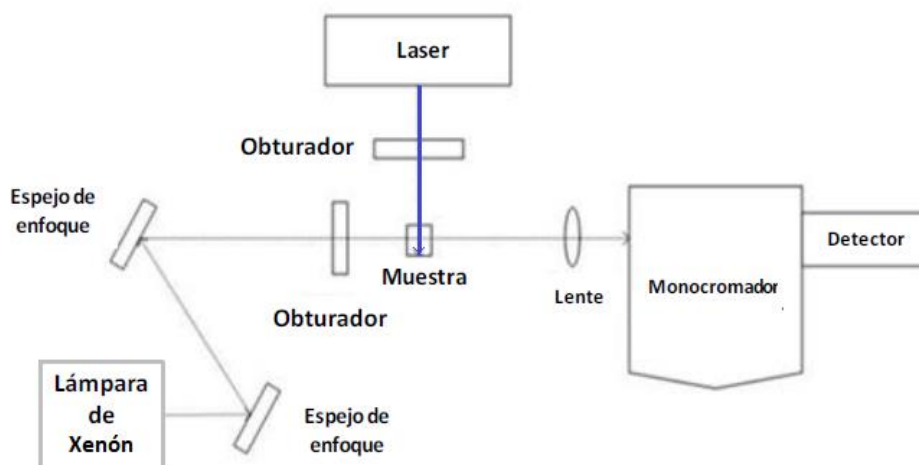


Figura 4. Esquema del equipo de Láser Flash Fotólisis utilizado.



Figura 5. Espectrómetro Edinburg Instruments LP980, disponible en INIFTA.

Como puede verse en la Figura 4, el haz de análisis proviene de una lámpara, pasa a través de la celda de reacción y luego incide en la rendija de entrada de un monocromador. Por medio de un tubo fotomultiplicador se detecta la luz correspondiente a la longitud de onda seleccionada en el monocromador. La misma se elige teniendo en cuenta el espectro de absorción de la especie que se desea medir. Parte de la luz a esta longitud de onda es absorbida por los estados excitados o radicales generados en la fotólisis, de manera que la señal generada por el fotomultiplicador disminuirá a partir del pulso de fotólisis y luego retomará su nivel inicial a medida que los transientes decaigan. Es decir, típicamente la señal de absorción del estado excitado o radical aumentará instantáneamente debido a su generación por el pulso de fotólisis, y luego decaerá de acuerdo a cómo reaccione este radical.

La corriente generada en el fotomultiplicador, proporcional al cambio en la intensidad de luz, se convierte en voltaje. Este último se mide con un osciloscopio que registra la señal en una serie de intervalos de tiempo y la almacena en forma digital. Luego los datos pueden ser archivados en una computadora, donde serán analizados.

Para las muestras empleadas en los ensayos de LFF se calcularon las cantidades necesarias para preparar soluciones entre 0 y 4 mM de As (III) partiendo de una solución Stock de 1000 ppm. Se agregaron 50 μL de la suspensión 2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de compositos NPa, NPb, NPc en agua, o 100 μL de la suspensión 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de las NP1 y NP2. En todos los casos el volumen final de muestra fue de 2 mL. Se utilizaron muestras de absorbancia menor a 0.5 a 355 nm y se emplearon celdas de cuarzo con tapa tipo septum. Previamente a las mediciones, en algunos ensayos, se burbujearon las muestras durante 10 min con nitrógeno o argón.

Detección de As Total

Para esta determinación, se utilizó un kit comercial de la marca MQuant, el cual sensa arsénico trivalente como pentavalente, sin distinguir entre ellos. Se emplean tiras reactivas que usan un método colorimétrico, con detección en un rango entre 0.005 – 0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se trata de la adición de cinc en polvo, de un ácido sólido y de un oxidante para la eliminación de iones sulfuro interferentes. El Zn reduce a los compuestos de arsénico (III) y arsénico (V) a arsina (AsH_3), que con bromuro de mercurio (II) contenido en la zona de reacción de la tira de ensayo, forma halogenuros pardo-amarillos mixtos de arsénico y mercurio.

La concentración de arsénico total se determina por comparación visual de la zona de reacción de la tira de ensayo con una escala colorimétrica incluida en el kit (Figura 6).

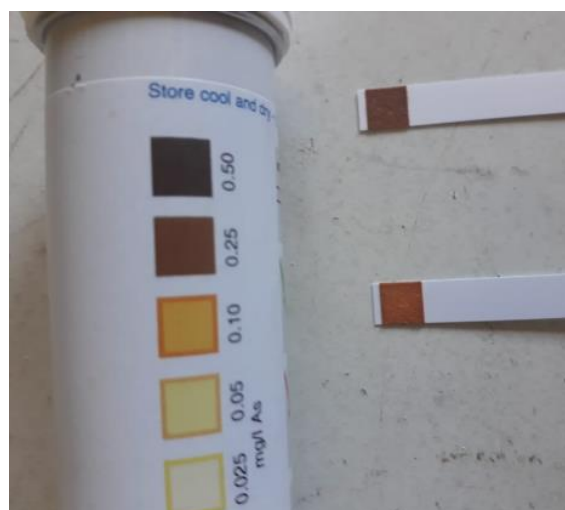


Figura 6. Tiras reactivas marca MQuant, luego de su utilización, frente a la escala colorimétrica.

Detección de As (V)

Este método colorimétrico propuesto por Murphy et al.¹⁵⁴, originalmente utilizado para cuantificar iones fosfato, puede aplicarse para la determinación de arsénico en ausencia de fosfatos midiendo la absorbancia de la solución a los 30 min de iniciada la reacción colorimétrica.

Soluciones empleadas: 2.5 M ácido sulfúrico, tartrato de antimonio y potasio con una concentración de 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.03 M molibdato de amonio, 0.1 M ácido ascórbico, solución patrón 30 ppm de As (V) para la curva de calibración. El ácido ascórbico fue preparado en el momento de la experiencia, ya que se descompone fácilmente. Las demás soluciones fueron preparadas previamente y almacenadas en heladera a 4 °C.

Las soluciones para preparar el reactivo colorimétrico (RC) deben agregarse en el siguiente orden: 1^o) 5 mL de H₂SO₄, 2^{do}) 0.5 mL tartrato de antimonio y potasio, 3^o) 1.5 mL molibdato, 4^o) 3 mL ácido ascórbico.

La absorbancia es directamente proporcional a la cantidad de As (V) contenido en la muestra. Para obtener esta correlación (Figura 7), se realizó la curva de calibración correspondiente, con As (V) en distintas cantidades, se esperó 30 min para que se desarrolle el color azulado característico y se midió la absorbancia a 850 nm.

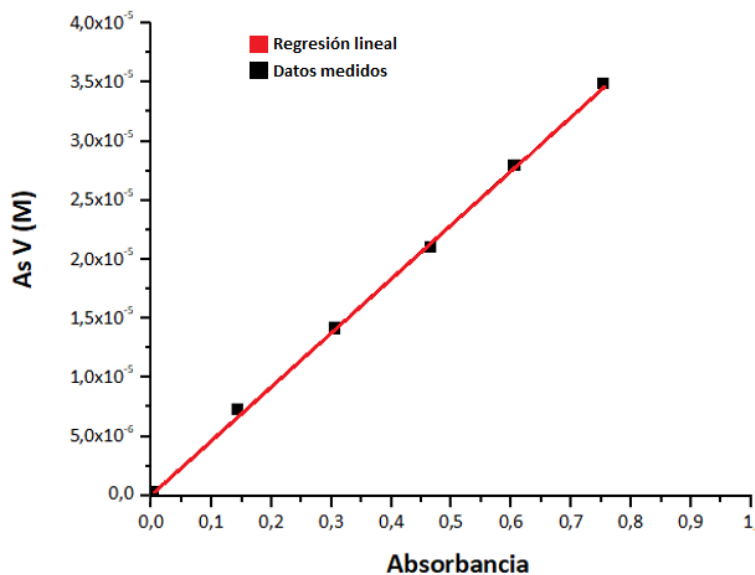


Figura 7. Curva de calibración As (V) [M] vs. Absorbancia, obtenida a 850 nm medidas en espectrofotómetro. Obteniéndose $Y = 4.55 \times 10^{-5} X - 6.48 \times 10^{-8}$, Error standar= 0.083.

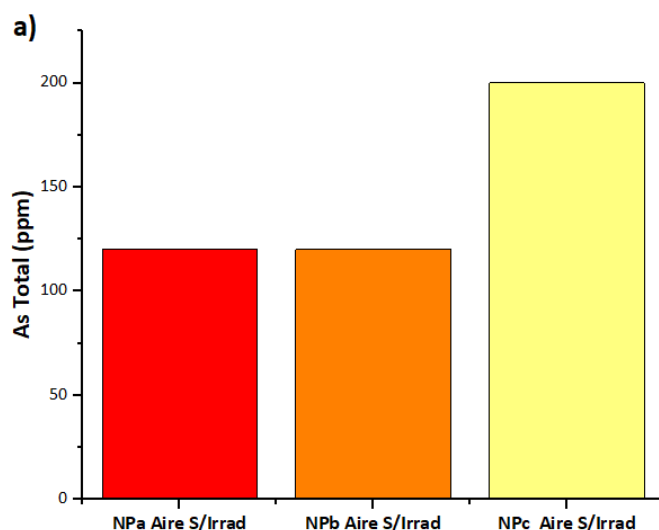
Posteriormente a la utilización de las partículas NP1, NP2 y nanocompositos NP_a, NP_b y NP_c como fotocatalizadores de la oxidación de As (III), se determinaron las concentraciones de As (V) en todos los casos, a partir del ajuste de la curva de calibración de la Figura 7.

Resultados y discusión

Nanocompositos de Fe y Cu como fotocatalizadores

Para la oxidación de arsénico, se irradiaron soluciones de NaAsO_2 de concentración 225 ppm (3 mM), en suspensiones de los nanocompositos de concentración $0.125 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Finalizada la irradiación, se separaron los nanocompositos mediante un imán de neodimio, luego se filtraron para asegurar la extracción de las partículas más pequeñas que puedan haber quedado suspendidas. Por último se realizó el test de As total con el kit comercial que detecta gas arsina. Se midió el pH inicial (luego del agregado del arsénico) resultando igual a 9 en todos los casos, y también se midió luego de la irradiación, constatando que el pH se mantuvo constante.

En la Figura 8 se muestra la concentración de As total luego de la irradiación de las muestras en presencia de los nanocompositos. Las partículas llamadas NPa, NPb y NPc, son nanocompositos de Fe y Cu, preparados a partir de iguales cantidades de materia orgánica y diferente temperatura de pirólisis. En este caso “a, b, c” hace referencia a las temperaturas de pirólisis (673 – 873 – 1073 K) como se explica en la introducción del capítulo.



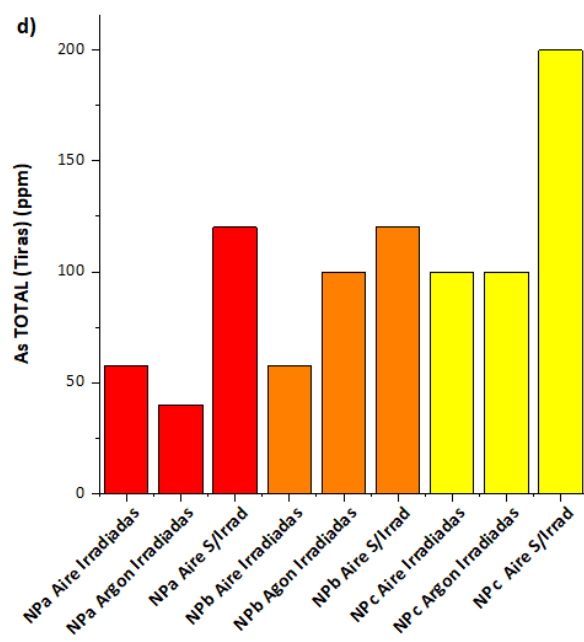
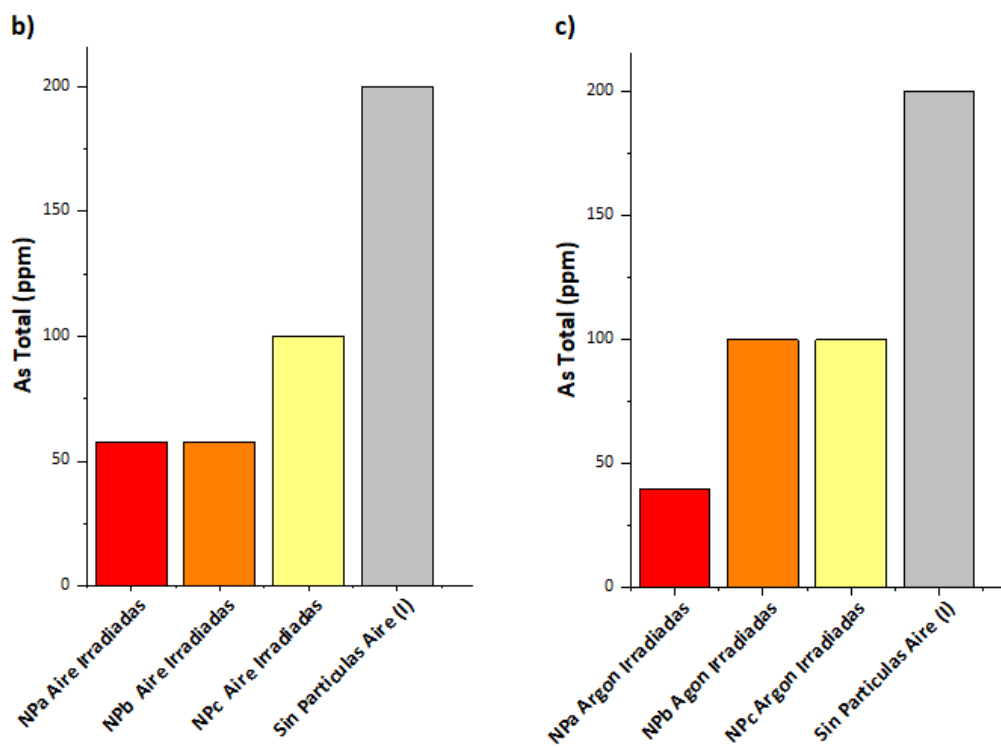


Figura 8. Arsénico Total remanente en solución: a) luego de 1 h de contacto entre los nanocompuestos y la solución con 225 ppm de As (III) en oscuridad, b) en atmósfera de aire, c) en atmósfera de argón, d) comparación entre ambas atmósferas, donde se incluye la presencia de partículas sin ser sometidas a irradiación (oscuridad). S/Irrad= sin irradiar. I= irradiada.

Primero se analizarán los datos obtenidos en la oscuridad. Como puede verse en la Figura 8a, la concentración de As total en solución disminuye luego de estar en contacto con NPa, NPb o Npc. Este resultado es indicativo de la adsorción del As (III) sobre estos nanocompositos.

Según Reddy et al.¹⁵⁵, existen varios factores que influyen en las capacidades de adsorción de este tipo de nanomateriales, como la temperatura de calcinación. Cuanto menor es la temperatura, mayor es el área de superficie y la capacidad de adsorción, o la presencia de funcionalidades residuales. Es decir que un aumento de la temperatura llevaría a un aumento en el tamaño del grano del nanocomposito, lo que conduce a menos área expuesta para la adsorción; además la cantidad significativa de defectos superficiales/reticulares contribuiría a las propiedades de adsorción mejoradas de estos compositos a una temperatura más baja.

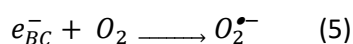
Pero, por otro lado, si el efecto del área expuesta fuera determinante en nuestro caso, debería esperarse una disminución del área específica superficial (AES) determinada mediante la aplicación del modelo de BET a isotermas de adsorción de N₂. Por el contrario, los datos de la Tabla 1 muestran el comportamiento inverso, ya que los valores de AES de las muestras tratadas a mayor temperatura (NPb y Npc) son significativamente mayores que las medidas para NPa. Sin embargo, el factor determinante de la mejor capacidad de adsorción de los nanocompositos NPa en comparación con NPb y Npc podría ser la mayor cantidad de materia orgánica, dato que también se refleja en el análisis elemental y en los espectros de FTIR de las muestras¹³⁶. La adsorción de As (III) sobre ácidos húmicos, sustancias de naturaleza química similar a las BBS ha sido reportada previamente¹⁵⁶.

Arsénico Total

Según los resultados de la Figura 8, la fotoirradiación produce una disminución en la cantidad de arsénico total en el sobrenadante luego de separar cualquiera de las partículas. Esto indica que los productos generados en el proceso fotocatalítico no permanecen mayormente en solución. En el caso de los nanocompositos NPa, se observa una mayor disminución en la concentración de arsénico total cuando la irradiación se llevó a cabo en atmósfera de argón. Para las NPb se invierte el comportamiento al comparar los datos obtenidos en atmósfera de aire y argón, y para las Npc los resultados obtenidos son iguales para ambas atmósferas.

La mayor eliminación de arsénico de la solución observado para NPa en atmósfera de argón, requiere de un análisis detallado:

Cuando la fotocatalisis ocurre en presencia de aire, el O₂ funciona como una trampa de los electrones de la banda de conducción (e_{bc}^-), dando lugar a la formación del radical anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Ecuación 5). En estas condiciones se prolonga el tiempo de vida de los huecos, que son las especies involucradas en la oxidación del As (III) o los precursores de otras especies oxidantes como los radicales OH[•]¹⁵⁷.



Para el fotocatalizador TiO₂ se han señalado diferentes especies como responsables de la oxidación de As (III), tal como se mencionó anteriormente en este capítulo (ver Ecuaciones 1 a 3). Si las especies involucradas en la oxidación del As (III) fueran los h_{bv}^+ o los radicales OH[•], la

presencia de O₂ debería favorecer la vía oxidativa, al contrario de lo que se observa en la Figura 8 para NPa. Por estas razones, deberíamos considerar otras reacciones involucradas en el proceso fotocatalítico.

Levy et al.¹⁵⁸ demostraron que en condiciones anaeróbicas se produce la reducción del As (III) fotocatalizada por TiO₂, generándose como productos de reacción As (0) y arsina (AsH₃). Estas sustancias aparecen como resultado de la reacción entre los electrones de la banda de conducción y el As (III). Los productos de reducción pueden volatizarse (AsH₃), precipitar o quedar depositados sobre la superficie del fotocatalizador (As (0)).

En un trabajo reciente Pham et al.¹³³ estudiaron la capacidad de nanopartículas de magnetita recubiertas de ácidos húmicos para actuar como materiales adsorbentes y fotocatalizadores de la oxidación de As (III). Estos autores realizaron ensayos de fotocatalisis en presencia de sorbato de potasio, un desactivador de estados triplete mediante procesos de transferencia de energía. En esas condiciones, observaron que la formación de As (V) se encuentra parcialmente inhibida, lo que implica que los estados triplete de las sustancias húmicas (recordemos que su estructura es similar a la de las BBS) están involucradas en la oxidación del As (III).

Basándonos en estos resultados, y teniendo en cuenta que los nanocompositos NPa son los que tienen un mayor contenido de materia orgánica, proponemos que la mayor degradación de arsénico observada en las muestras saturadas en argón, cuando se emplea como fotocatalizador a los nanocompositos NPa, se debe principalmente a la oxidación mediada por los estados triplete de la materia orgánica presente en los nanocompositos.

Como se mencionó anteriormente, cuando se emplean los nanocompositos NPb, la tendencia se invierte y la degradación es mayor en atmósfera de aire. Esto se explica por el menor contenido de materia orgánica en NPb en comparación con NPa, lo que significa una menor contribución de los tripletes en la oxidación del As (III).

Para los nanocompositos NPC, que tienen también un bajo contenido de materia orgánica, se observan degradaciones similares en ambas atmósferas. Esta diferencia podría deberse a la diferente contribución de los procesos reductivos y oxidativos en cada caso.

La diferencia entre el número de moles de As (III) inicial y el número total de moles de As en solución luego de la irradiación será el número de moles de As eliminados. Esta cantidad no es necesariamente la misma que la que puede determinarse a partir de los ensayos en oscuridad, ya que en esas condiciones no deberían formarse productos de reacción que puedan adsorberse sobre los nanomateriales.

Además, bajo irradiación como se mencionó anteriormente podrían generarse productos de reducción insolubles, o no volátiles. Este balance, se muestra en la Figura 9.

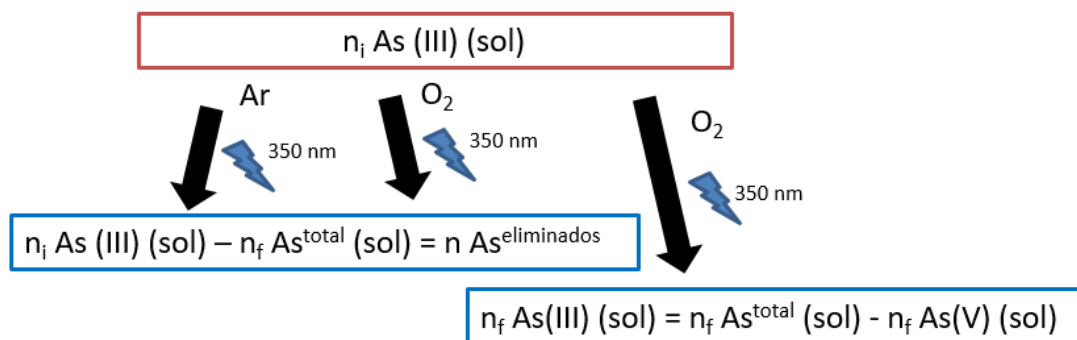


Figura 9. Balance de arsénico en condiciones de irradiación aeróbica y anaeróbica. Siendo: $n_i \text{ As (III)(sol)}$ = moles iniciales de arsénico en solución; $n_f \text{ As (III)(sol)}$ = moles finales de arsénico en solución; $n_f \text{ As}^{\text{Total}} \text{ (sol)}$ = moles finales totales de arsénico en solución; $n \text{ As eliminados}$ = moles de arsénico eliminados.

Arsénico (V)

Para determinar qué parte de ese arsénico total cuantificado en solución es As (V), se repiten las pruebas de irradiación en atmósfera de aire y de argón, empleando ahora el método colorimétrico, que detecta específicamente As (V), los resultados se muestran en la Figura 10.

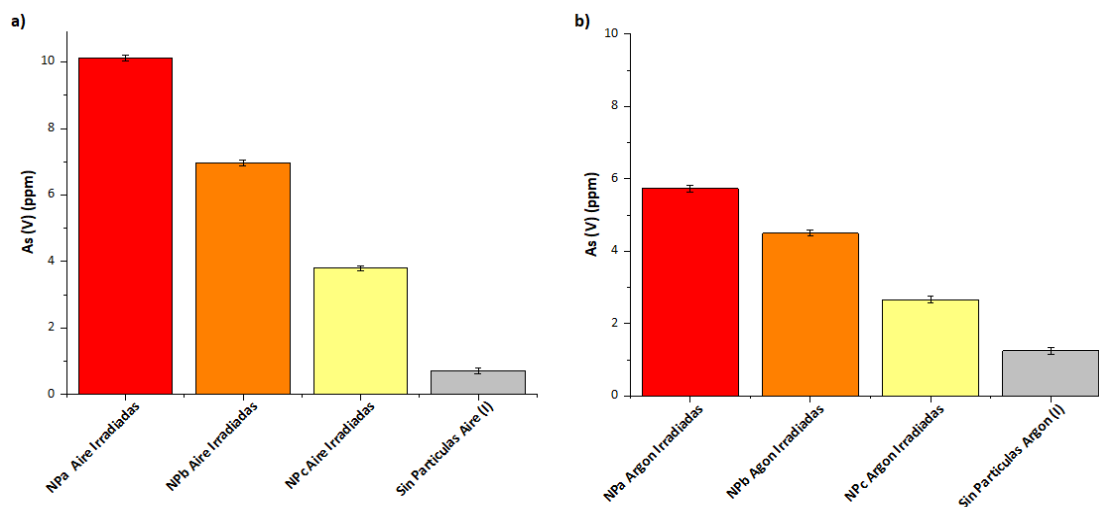


Figura 10. Concentración de As (V) medida en solución, luego de irradiación a 350 nm en presencia de NPa, NPb y NPC: a) en atmósfera de aire, b) en atmósfera de argón. (I)= irradiadas.

Según puede verse en la Figura 10, en atmósfera de argón, para todos los nanocompositos hay menor cantidad de As (V) remanente en solución. Como se mencionó anteriormente, en condiciones aeróbicas el tiempo de vida de los huecos generados en la banda de valencia se ve aumentado y por esa razón se favorece la oxidación de As (III) a As (V). Una vez formadas las especies de As (V), estas también podrán adsorberse sobre los nanocompositos. Se ha reportado que la afinidad de adsorción del As (V) es mayor que la del As (III)¹⁵⁹. En particular, la adsorción de As (III) y As (V) sobre magnetita fue previamente reportada¹⁶⁰.

Es notable que aún en ausencia de nanocompositos se observe la formación de As (V). La fotooxidación de arsenito a arseniato no catalizada fue previamente estudiada por Ryu et al.¹⁶¹. Estos autores reportaron un rendimiento cuántico superior a 1.0 a una longitud de onda de 254 nm, donde el arsenito presenta un muy bajo coeficiente de absorción molar. En nuestras condiciones de excitación (350 nm), el coeficiente de absorción del arsenito es aún mucho menor y esa puede ser una de las razones de la baja concentración de As (V) detectada en ausencia de los fotocatalizadores.

En presencia de O₂, la vía reductiva debería estar inhibida por la existencia de la reacción representada en la ecuación 3. Por lo tanto, en estas condiciones los únicos productos estables generados mediante la fotocatalisis heterogénea deberían corresponder a As (V). En consecuencia, el número de moles de As total en solución luego de la irradiación debería ser la suma del número de moles de As (III) y As (V) (ver el balance mostrado en la Figura 9). Por lo tanto, la concentración de As (III) en estas condiciones se calcula como la concentración de As total menos la de As (V), (estas dos últimas concentraciones se determinaron experimentalmente).

En la Figura 11 se muestra el balance de As en condiciones aeróbicas como porcentajes del As (III) inicial en la solución. Como en presencia de O₂ no se forman productos volátiles o insolubles, el As eliminado, calculado como la diferencia entre el total y el remanente en solución luego de la fotocatalisis, corresponde a especies de As (III) o As (V) adsorbidas sobre el catalizador.

Balance de arsénico

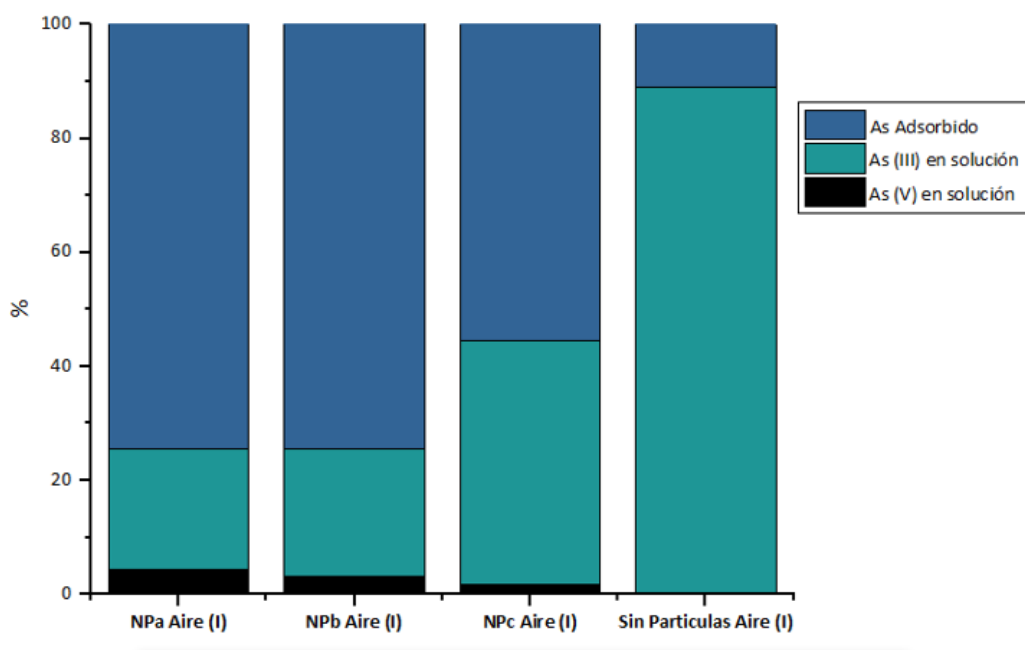


Figura 11. Balance de As mostrado en porcentajes, para los ensayos de fotocatalisis realizados con los nanocompositos NPa, NPb y NPc en atmósfera de aire. (I)=irradiadas.

Los ensayos de la Figura 11 también fueron realizados en atmósfera de argón (resultados no presentados). En resumen, el balance de arsénico luego de la fotocatalisis para ambas atmósferas, se muestra en la Tabla 2:

As (III) inicial 225 ppm	NC	Atmósfera aire				Atmósfera argón			
		As Total %	As (III) (%)	As (V) (%)	As eliminado (%)	As Total %	As (III) o reducido (%)	As (V) (%)	As eliminado (%)
	NPa	25.6	78.8	21.2	74.3	17.7	83.4	16.6	82.2
	NPb	25.6	86.4	13.6	74.3	44.4	95.3	4.7	55.5
	NPc	44.4	96.1	3.9	55.5	44.4	96.1	3.9	55.5
	Sin NC	88.8	99.6	0.4	11.1	88.8	98.7	1.3	11.1

Tabla 2. Cantidad de As (III) y/o reducido (según atmósfera), As (V), As eliminado y As Total remanente en solución expresado en porcentajes (respecto del As (III) inicial) luego de irradiación por lámpara a 350 nm.

Según los resultados que se muestran en la Tabla 2, el As total final, es decir el remanente en solución, es menor en atmósfera de argón y esto se debe a la contribución de procesos de fotocatalisis reductiva como se mencionó anteriormente. Incluso cuando los nanocompositos no están en el medio de reacción, ocurre la foto-oxidación de As (III) a As (V), aunque en muy pequeñas cantidades, en concordancia con resultados de literatura¹⁶¹.

Los NPa, son los nanocompositos que mejor funcionan como NFCM. En este caso el arsénico remanente en solución, cuando se está en presencia de argón, es de alrededor de 18 ppm menos que en aire (partiendo siempre de 225 ppm). Debería tenerse en cuenta el costo de utilizar argón con el fin de remover 18 ppm adicionales, que los que se obtienen sin el uso de atmósfera modificada.

Estudio del Mecanismo de Fotocatálisis para los Nanocompositos NPa

Debido a los resultados obtenidos en ensayos de estado estacionario, los nanocompositos NPa resultaron ser los más adecuados para el tratamiento del arsénico como contaminante; es por esto que se realizaron ensayos de LFF con estas partículas. Todas las muestras se midieron en atmósferas saturadas en argón.

Se detectó el decaimiento de especies transitorias en todo el rango de longitudes de onda de análisis (370 – 750 nm) con tiempos de decaimiento en la escala del sub-microsegundo (ver Figura 12). Por comparación con los espectros de especies transientes obtenidos por irradiación de suspensiones acuosas de varias familias de nanopartículas semiconductoras^{162,163}, se asignó el espectro obtenido a estados de carga separados de electrones y huecos localizados en trampas diferentes.

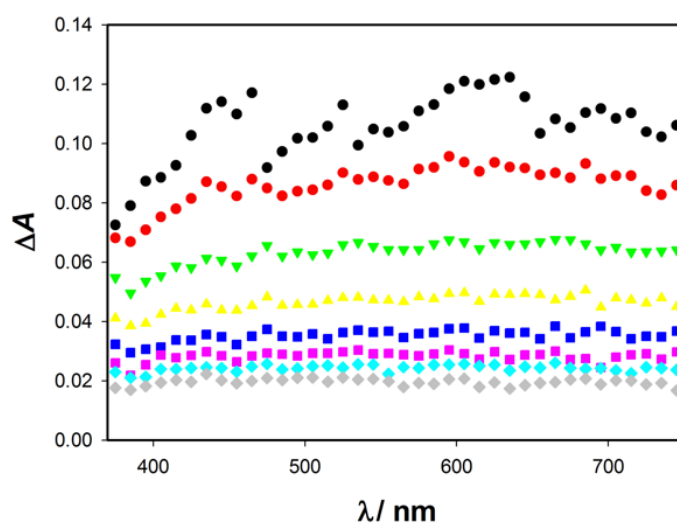


Figura 12. Espectro de absorción diferencial del par electrón-hueco obtenido por LFF en solución acuosa, atmósfera de argón, para una concentración de NPa= 2.5 g.L⁻¹. Los espectros que se muestran corresponden de arriba hacia abajo, a los siguientes momentos después del disparo del láser: 0, 40, 80, 120, 160, 200, 240 y 320 ns. ΔA = cambios de absorción, λ = longitud de onda de absorción.

Se hicieron experimentos de LFF en presencia de As (III) en un rango de longitudes de onda más estrecho. Los espectros de absorción a distintos tiempos después del pulso del láser (que se muestran en la Figura 13), para una muestra de concentración de NPa= 0.5 g.L⁻¹ con la adición de 0.5 mM de As (III), son similares a los obtenidos en ausencia de As (III) y se asignan al par electrón-hueco en distintas trampas. El máximo aparece alrededor de 620 nm, por lo que las medidas del tiempo de decaimiento en presencia de distintas concentraciones de As (III) se registraron a esa longitud de onda.

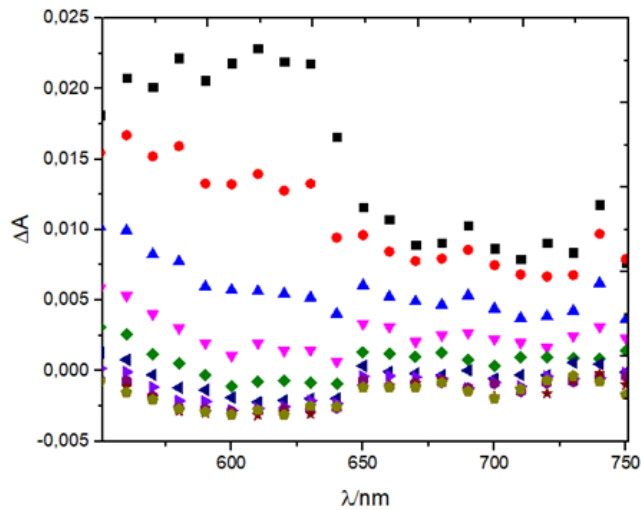
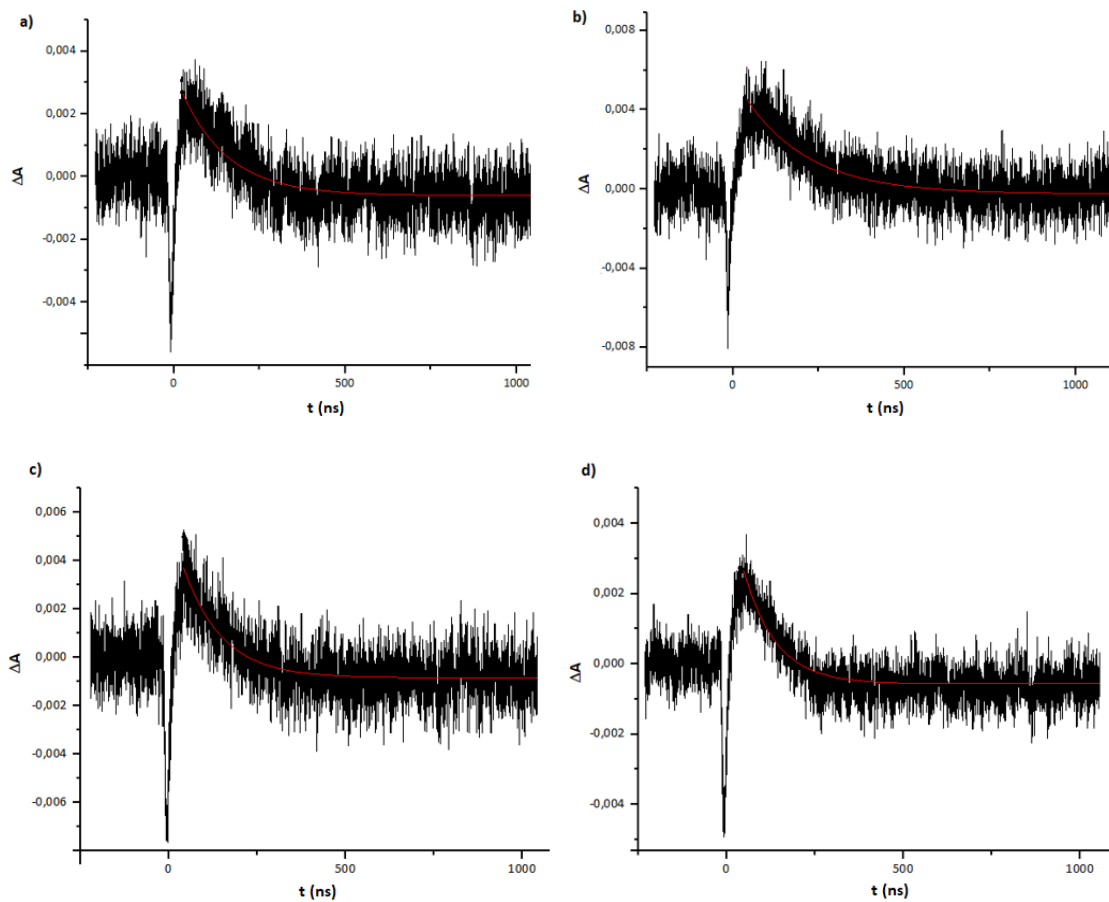


Figura 13. Espectro de absorción diferencial del par electrón-hueco obtenido por LFF en solución acuosa, atmósfera de argón, para una concentración de $\text{NPa} = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$ con la adición de 0.5 mM de As (III) . Los espectros que se muestran corresponden de arriba hacia abajo, a los siguientes momentos después del disparo del láser: $0, 40, 80, 120, 160, 200, 240$ y 320 ns . $\Delta A =$ cambios de absorción, $\lambda =$ longitud de onda de absorción.

Se determinó el tiempo de decaimiento del par electrón-hueco a 620 nm para cada caso. En la Figura 14 se muestran las curvas típicas obtenidas para cada solución. En todos los casos se ajustaron los decaimientos a una función exponencial.



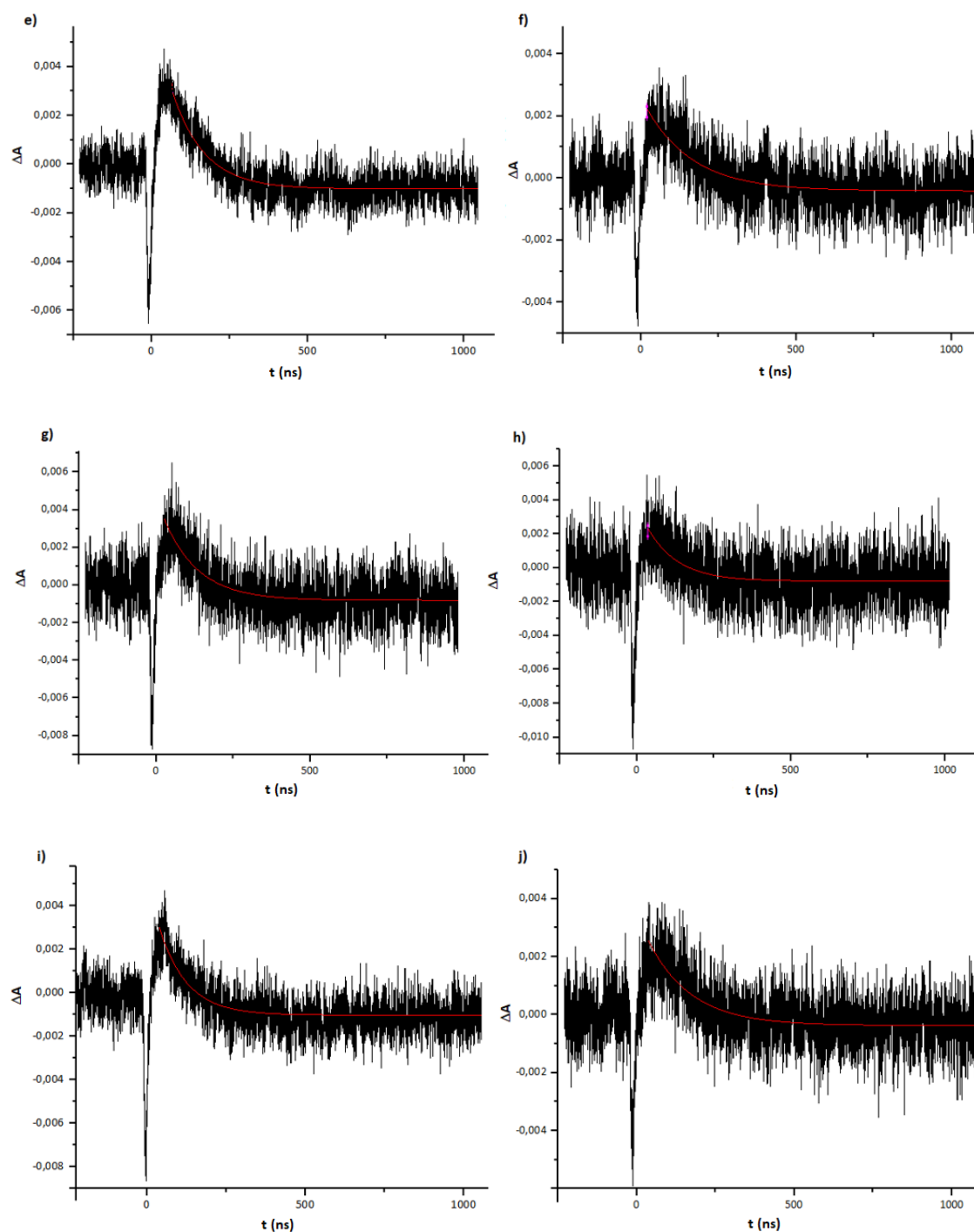


Figura 14. Perfiles de absorbancia obtenidos después de la excitación con láser. El decaimiento de las señales tiene lugar en la escala del sub-microsegundo. Absorbancia inicial de las soluciones de NPa= 0.38, concentraciones de arsénico: a) 0 mM, b) 0.3 mM, c) 0.5 mM, d) 0.7 mM, e) 1 mM, f) 1.5 mM, g) 2 mM, h) 2.5 mM, i) 3 mM, j) 3.5 mM.

Según muestra la Figura 15, la constante de decaimiento, que es la inversa del tiempo de decaimiento (τ^{-1}) del par electrón-hueco, en función de la concentración de As (III) por excitación a 355 nm, alcanza su máximo (es decir una saturación), a alrededor de una concentración de 3 mM de As (III). Estos resultados pueden explicarse suponiendo que la oxidación de As (III) a As (IV) está mediada por los huecos generados en la banda de valencia del fotocatalizador.

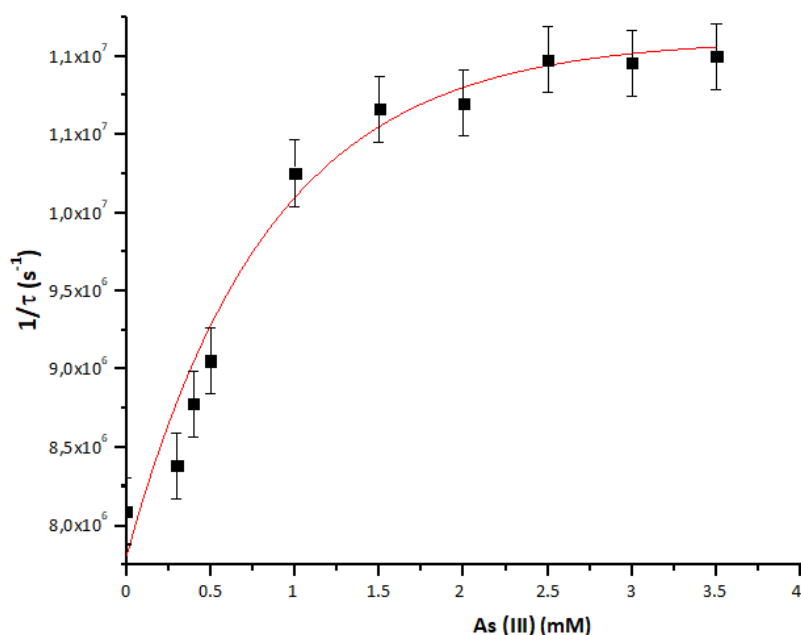


Figura 15. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. Concentración de As (III), en solución acuosa. Absorbancia inicial de las soluciones de NPa= 0.38. La línea roja corresponde al ajuste no lineal de los datos a la ecuación (9).

Considerando entonces como se comentó anteriormente, que la oxidación de As (III) esté mediada por los huecos de la banda de valencia, se espera que si esos huecos son "secuestrados", la oxidación mediada por huecos se vea fuertemente desfavorecida o directamente anulada. Para verificar esta hipótesis, se realizaron pruebas de LFF en solución agua – etanol al 50 %, empleando al alcohol como scavenger de huecos¹⁶⁴ (reacciona con los huecos del semiconductor) y se verificó que no hay efecto en el tiempo de vida del par electrón-hueco al variar la concentración de As (III), como se muestra en la Figura 16. Este comportamiento se debe a que los huecos que en ausencia de etanol estaban disponibles para reaccionar con el As (III), ahora no lo están por haber sido secuestrados por el alcohol.

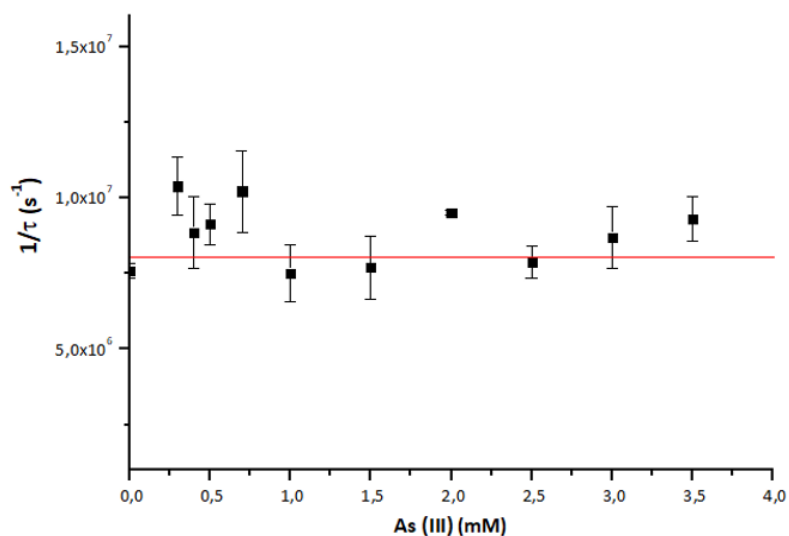
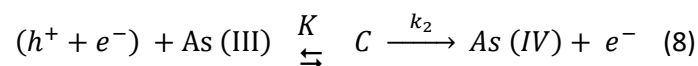
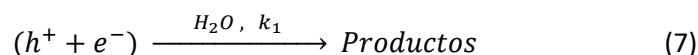
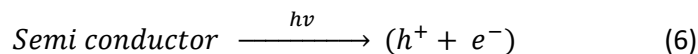


Figura 16. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. Concentración de As (III), con una concentración en solución etanol - agua 50 %. Absorbancia inicial de las soluciones de NPa= 0.38.

Este cambio de comportamiento en la curva en presencia de etanol confirma la participación de los huecos en la oxidación de As (III) fotocatalizada por NPa. Por lo tanto, para poder explicar el comportamiento observado en la Figura 15, se propone para la etapa inicial de la oxidación fotocatalizada de As (III) en ausencia de etanol, el mecanismo de reacción indicado en las Ecuaciones 6 a 8:



Las constantes de equilibrio y velocidad pueden obtenerse suponiendo la condición de estado pre-estacionario para el intermediario C (Ecuación 9).

$$k_{dec} = \frac{k_1 + k_2 * K * [\text{As (III)}]}{1 + K * [\text{As (III)}]} \quad (9)$$

Donde k_{dec} es la constante de decaimiento del par electrón-hueco, es decir τ^{-1} . Los valores obtenidos a partir de un ajuste no lineal de la curva de la Figura 15 son: $k_1 = 7.8 \pm 0.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 1.2 \pm 0.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; $K = 1.1 \pm 0.3 \times 10^3$.

Los ensayos de LFF dan evidencia directa de la mediación de los huecos en la banda de valencia en la etapa inicial del proceso oxidativo del As (III). Sin embargo, esto no implica que los huecos sean las únicas especies involucradas en la fotocatalisis. Como se mencionó anteriormente, principalmente en el caso de los NPa, los estados triplete de la materia orgánica tendrían un papel significativo. Tampoco puede descartarse la participación de radicales OH^\bullet . Ensayos de resonancia paramagnética electrónica con suspensiones irradiadas de NPa, NPb y NPc demostraron la formación de estos radicales¹³⁶.

Adicionalmente, Pham et al.¹³³ propusieron mediante ensayos indirectos para la oxidación de As (III) (fotocatalizada por nanopartículas de magnetita recubiertas de ácidos húmicos) la mediación del oxígeno singlete molecular, generado a partir de los estados triplete de la materia orgánica. Esta especie reactiva podría también estar involucrada en nuestros casos.

Nanopartículas NP1 y NP2 como fotocatalizadores de la oxidación de As (III)

Se emplearon suspensiones de 1 g.L^{-1} de nanopartículas en soluciones de As (III) con concentración inicial de 225 ppm (3 mM). Se llevó a irradiación con lámparas de 350 nm durante 1 hora en el reactor continuo RPR. Transcurrido el tiempo, se separaron las NP de la solución mediante el uso de un imán de Nd, para un posterior filtrado de la solución para asegurar la remoción de pequeñas partículas que pudiesen haber quedado suspendidas. A continuación, se realizó el test de arsénico total, obteniéndose los resultados de la Figura 17 tanto para atmósfera de aire como para atmósfera de argón. Todos estos ensayos se realizaron con las NP prístinas NP1 y NP2.

Arsénico TOTAL

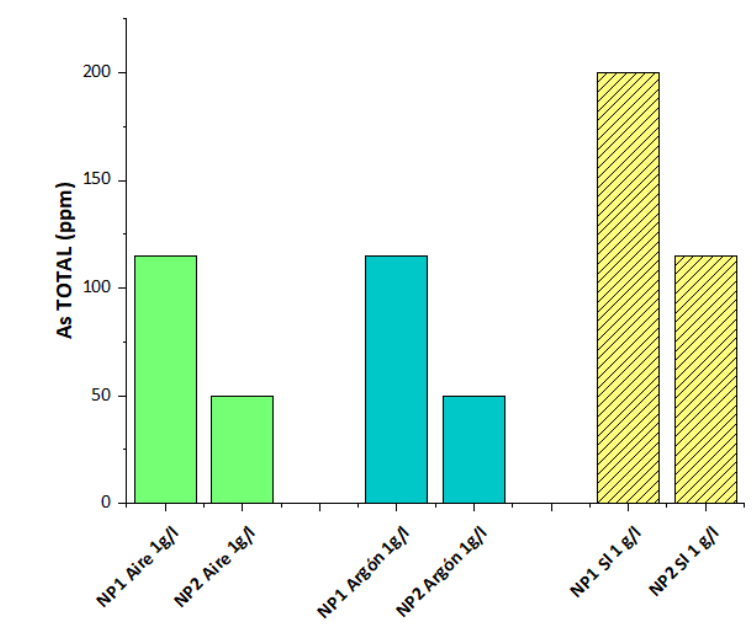


Figura 17. Arsénico Total remanente en solución, obtenido luego de 1 h de irradiación con lámparas de 350 nm, con una concentración de 1 g.L^{-1} de NPs. SI= sin irradiar (se utilizó atmósfera de aire).

Los ensayos realizados en oscuridad (SI= sin irradiar) muestran que hay adsorción de As (III) sobre los nanomateriales y que hay una diferencia significativa entre los sistemas en la oscuridad y bajo irradiación. Por lo tanto, la fotocatalisis juega un rol importante en la disminución de la concentración de arsénico en la solución.

No se encontraron diferencias significativas en la remoción de arsénico en atmósfera de aire y argón, lo que es indicativo de que los procesos de reducción en este caso no son significativos. Por ello vamos a considerar que en ambas atmósferas el As total en solución tendrá contribuciones únicamente de especies de As (III) y As (V).

Detección de arsénico As (III) y (V)

En la Figura 18 se muestra el balance de arsénico, tanto en condiciones aeróbicas como en atmósfera de argón. Como en presencia de O₂ no se forman productos volátiles o insolubles, el arsénico eliminado, calculado como la diferencia entre el total y el remanente en solución luego de la fotocatalisis, corresponde a especies de As (III) o As (V) adsorbidas sobre el catalizador.

Balance de arsénico

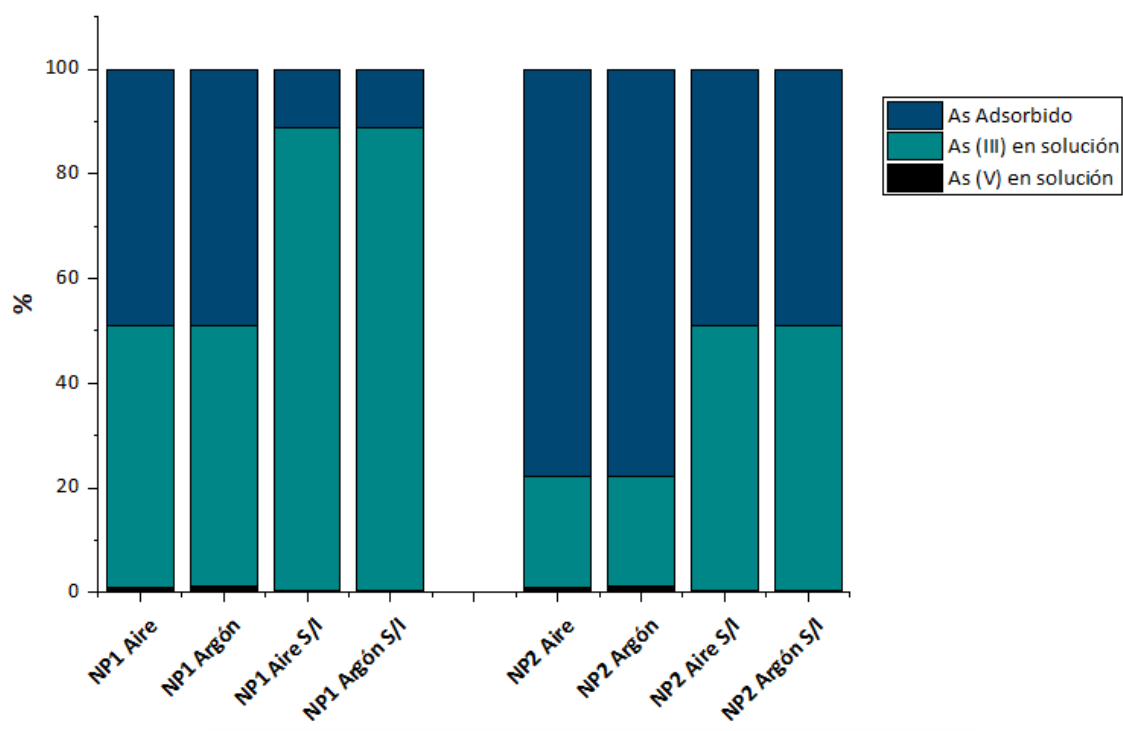


Figura 18. Balance de materia, obtenido luego de 1 h de irradiación con lámparas de 350 nm, con una concentración de 1 g.L⁻¹ de NPs.

Los datos anteriores se encuentran resumidos en la Tabla 4, donde puede verse que no parece importar la utilización de atmósfera modificada, ya que las concentraciones finales de As total son idénticas, como así también son muy similares las concentraciones medidas de As (V), por lo que se podría decir que la única diferencia radica en la nanopartícula utilizada¹⁶⁵, siendo en este caso, las NP2 las más apropiadas para la adsorción de arsénico.

Nanopartícula (1 g.L ⁻¹)	Atmósfera aire			Atmósfera argón		
	As Total final (ppm)	As (III) (%)	As (V) (%)	As Total final (ppm)	As (III) (%)	As (V) (%)
NP1	115	98.2	1.8	115	97.7	2.3
NP2	50	95.2	4.8	50	94.5	5.5
NP1 (S/I)	200	99.5	0.5	200	99.5	0.5
NP2 (S/I)	115	99.2	0.8	115	99.2	0.8

Tabla 4. Cantidad de As (III) y As (V) expresado en porcentaje respecto del As total (ppm) remanente en solución, luego de 1 h de irradiación por lámpara a 350 nm, conteniendo 1 g.L⁻¹ de nanopartículas. (S/I)= sin irradiar.

Aun cuando las nanopartículas no son irradiadas, se produce una adsorción: mínima para las NP1 y una mucho más importante para las NP2 (de alrededor de 100 ppm); la misma que se produce con la presencia de NP1 irradiadas, en ambas atmósferas. Por otro lado, es apreciable la mayor disminución de la concentración de As en la solución cuando se irradian las muestras, lo que indica una importante contribución de los procesos fotocatalíticos cuando se emplean tanto NP1 como NP2.

Según estos datos, sucede lo mismo que con los nanocompositos, si bien es mayor la cantidad final de As (V) remanente en solución para las NP2, es muy bajo respecto al As (III). Este resultado está de acuerdo con la mayor afinidad de adsorción del As (V) comparado con el As (III)¹⁵⁹. Es decir, una vez que se produce la oxidación, las especies de As (V) principalmente se adsorben sobre el nanofotocatalizador.

Ensayos de Fotocatálisis a pH controlado

Hasta este momento, solo se habían realizado medidas dejando que las soluciones alcancen el pH natural de la mezcla de las NP con el As (III); pero la solución de NP2 con 225 ppm de As (III) tiene un pH inicial de 9.9, y la misma solución, pero con NP1, tiene un pH inicial de 10.5; en ambos casos se observó aumento de pH luego de la irradiación. Por este motivo, nos pareció propicio estudiar también, las condiciones de un pH estable durante todo el ensayo, por lo que se realizaron medidas utilizando soluciones buffer. Se utilizó buffer TRIS (tris(hidroximetil)aminometano) para regular el pH en 7.1 y buffer carbonato-bicarbonato para el pH 9.2.

El buffer TRIS se preparó mediante una mezcla de soluciones que llamaremos A y B. La solución A (tris 0.2 M) se obtuvo disolviendo 24.23 g de Tris en agua destilada, llevando a volumen de un litro, mientras que la solución B: HCl 1 N. Finalmente, para obtener pH 7.1 se mezclan 250 mL de Solución A, 44.2 mL de Solución B y 705.8 mL de agua destilada.

El buffer Carbonato-Bicarbonato se obtuvo también por una mezcla de soluciones que llamaremos A y B. La solución A es 0.2 M de carbonato de sodio anhidro (2.2 g/100 mL), mientras que la solución B es 0.2 M de bicarbonato de sodio (1.68 g/100 mL). Finalmente, se combinaron 4 mL de solución A con 46 mL de solución B y se lleva a volumen final de 200 mL con agua destilada.

Para determinar la cantidad de arsénico total en las aguas remanentes luego de irradiación, se repitieron las pruebas mostradas anteriormente, esta vez haciendo control de pH en la solución. Se realizó luego el test de Arsénico Total, obteniéndose lo que se muestra en la Figura 19a y 19b (1 g.L^{-1} de NP), tanto para atmósfera de aire como para atmósfera de argón.

Arsénico TOTAL

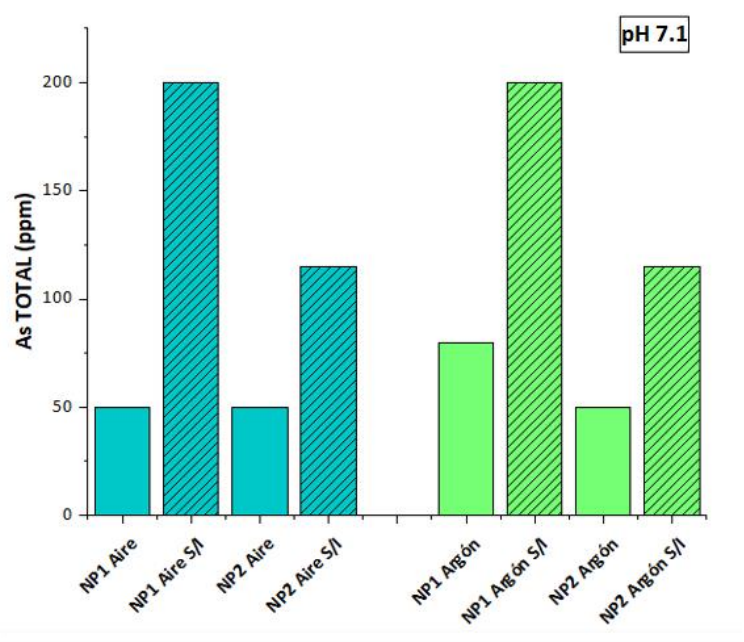


Figura 19a. Arsénico total remanente en solución (ppm), obtenido luego de 1 h de irradiación con lámparas de 350 nm. Se controló el pH de cada solución mediante buffer TRIS, pH=7.1. S/I= sin irradiar.

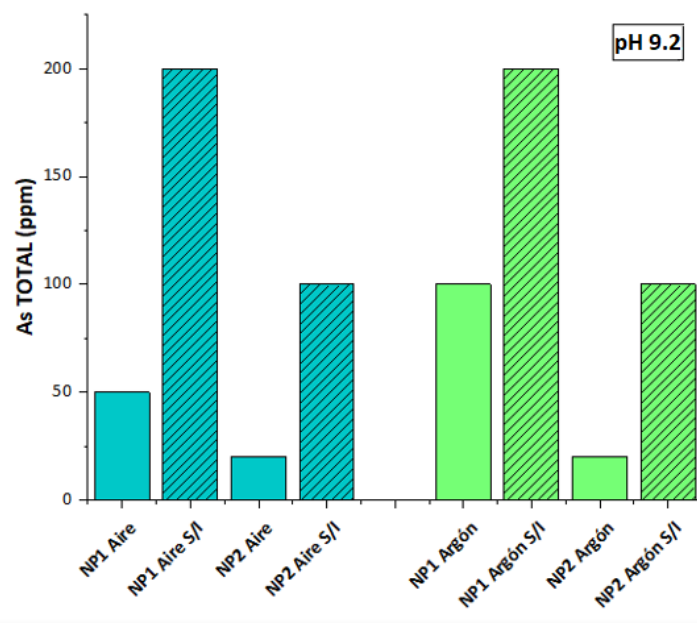


Figura 19b. Arsénico total remanente en solución (ppm), obtenido luego de 1 h de irradiación con lámparas de 350 nm. Se controló el pH de cada solución mediante buffer Carbonato-Bicarbonato, pH= 9.2. S/I= Sin irradiar.

Se ve que sin irradiación en todas las condiciones ensayadas, las NP1 no son muy buenos adsorbentes. Lo contrario sucede con las NP2, en donde se detectó que en ambas atmósferas logran reducir la concentración de arsénico en solución a la mitad del valor inicial.

Los resultados obtenidos hasta el momento en soluciones de pH controlado pueden resumirse en la Tabla 5.

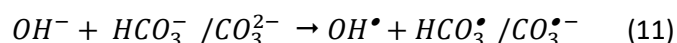
NP	pH 7.1	pH 9.2
NP1 Aire	50	50
NP1 Aire S/I	200	200
NP2 Aire	50	20
NP2 Aire S/I	115	100
NP1 Argón	80	100
NP1 Argón S/I	200	200
NP2 Argón	50	20
NP2 Argón S/I	115	100

Tabla 5. As total remanente en solución (ppm), luego de irradiación por lámpara a 350 nm, conteniendo 1 g.L⁻¹ de nanopartículas. (S/I)= sin irradiar.

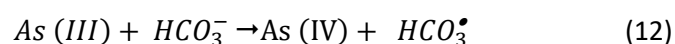
Bajo irradiación (al igual que en los ensayos realizados sin buffer) en los experimentos a pH constante, hay una considerable disminución de la concentración de As total en la solución que pone de manifiesto la presencia de reacciones fotocatalizadas. Además, se ve una mejor actividad fotocatalítica de las NP2, tanto a pH 7.1 como 9.2.

El componente orgánico del buffer TRIS empleado para ajustar el pH a 7.1 es tris(hidroximetil)aminometano. Este compuesto puede oxidarse mediante procesos fotocatalizados por TiO₂ para dar como producto de reacción formaldehído¹⁶⁶. Los autores proponen que la oxidación está mediada por radicales OH•. Por ello, si el mecanismo de oxidación del componente del buffer fuera el mismo en nuestro caso, se esperaría que haya un efecto competitivo entre el componente del buffer y el As (III) únicamente si el proceso de oxidación del As (III) involucrara al radical hidroxilo.

Cuando el pH del medio se controla con buffer de Na₂CO₃/NaHCO₃ a pH= 9.2, se obtiene una mejor actividad fotocatalítica para NP2. Este resultado es curioso ya que los aniones inorgánicos (como nitrato, cloruro, carbonato y sulfato) son en general inhibidores de la actividad fotocatalítica; entre otras razones porque la presencia de sales disminuye la estabilidad coloidal, aumenta la transferencia de masa y reduce la superficie de contacto entre el fotocatalizador y la sustancia a degradar¹⁶⁷. Además, los iones carbonato funcionan como agentes secuestrantes de los huecos fotogenerados en la banda de valencia y también de los radicales hidroxilo¹⁶⁸. Pero como resultado de la oxidación de un electrón los iones carbonato o bicarbonato, ya sea por los huecos o por los radicales OH• se forman radicales carbonato (HCO₃•/CO₃•⁻), como se muestra en las Ecuaciones 10 y 11.



Los radicales carbonato son menos reactivos que los radicales hidroxilo, pero más selectivos para el As (III)¹⁶⁹. La reacción de oxidación de As (III) por radicales carbonato tiene una constante de velocidad de 1.1×10⁸ M⁻¹s⁻¹ (Ecuación 12).

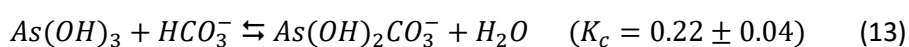


A pH 9.2, el radical carbonato se encuentra principalmente protonado¹⁷⁰, ya que el pKa del radical HCO₃• es 10.36.

La formación de radicales carbonato puede ser una de las razones por las que las NP2 son fotocatalizadores más eficientes en presencia del buffer de carbonato.

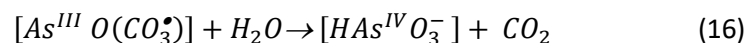
Por otro lado, existe evidencia experimental de la formación de complejos entre los iones carbonato y el As (III) de fórmulas As(OH)₂CO₃⁻ y As(OH)₃(HCO₃⁻)₂ según estudios de escaneado electroquímico por microscopía de efecto túnel (ECSTM)¹⁷¹.

Hay evidencia adicional de la formación de complejos en solución¹⁷² del tipo As(CO₃)⁻², As(CO₃)(OH)⁻², As(CO₃)₂(OH)⁻² e incluso As(CO₃)⁺. Además, Neuberger y Helz¹⁷³ plantearon la formación del complejo As(OH)₂CO₃⁻ y midieron la constante de equilibrio de la Ecuación 13 en solución acuosa.

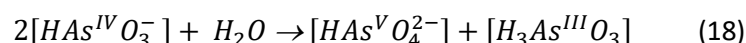
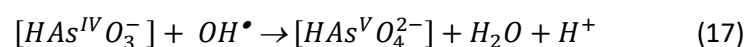


Kim et al.¹⁷⁴ por su parte, demostraron que la actividad electroquímica de los complejos mono y dicarbonato con arsenito es muy superior a la actividad del ion arsenito libre. Es decir, en presencia de carbonato, el As (III) se oxida más fácilmente que en su ausencia.

Estos resultados se interpretaron mediante un mecanismo de reacción que involucra una reacción adicional de formación de intermediarios de As (IV), en los que el grupo carbonato presente en la esfera interna del As (III) funciona como puente para la transferencia de un electrón desde el As (III) al radical OH• y además provee un excelente grupo saliente, el compuesto estable CO₂, en la reacción en la que se forma la especie de As (IV) (Ecuaciones 14 a 16).



Estos autores proponen que la posterior oxidación del As (IV) a As (V) ocurre vía los radicales OH• (Ecuación 17), o por desprotonación (Ecuación 18).



La formación de los complejos de As (III) con carbonato afecta incluso sobre la toxicidad del As (III). Por ejemplo en el caso del gusano *Caenorhabditis elegans*, el gen *abt-1*, que codifica un transportador de HCO₃⁻ dependiente de Na⁺, se ha informado que lo protege de la toxicidad del arsénico. Además, se observó una expresión más fuerte del gen *abt-1* en las células de *C. Elegans* luego de la exposición al arsénico, encontrándose que las células sin ese gen eran hipersensibles al arsénico¹⁷⁵.

Recientemente, Han et al.¹⁷⁶ demostraron que el ion carbonato puede contrarrestar los efectos de la exposición al arsénico ya que previno eficientemente la toxicidad inducida por el mismo, en líneas de células epiteliales del intestino delgado (IEC-6). Estos autores reportaron que la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) intracelulares y la acidificación celular también se redujeron en el co-tratamiento con carbonato, lo que sugiere que el efecto citoprotector del carbonato puede implicar múltiples vías, como la reducción de la acidosis extracelular/intracelular, la descomposición de H₂O₂, el balance del potencial mitocondrial y la inmovilización del arsénico. Por todas estas razones, los carbonatos pueden actuar como un complemento para abordar el envenenamiento por arsénico.

La participación de radicales carbonato y/o la complejación del As (III) con iones carbonato pueden explicar la mejor actividad fotocatalítica de NP2 a pH 9.2 en buffer de Na₂CO₃/NaHCO₃ mediante el mecanismo planteado en las Ecuaciones 14 a 18. Sin embargo, no se observa una mejora del funcionamiento de NP1 en esas condiciones. Esto puede deberse a varios factores: debemos recordar principalmente, que la superficie expuesta de NP1 y NP2 son sustancialmente diferentes. Mientras que las NP1 presentan en su superficie óxidos de Fe, las NP2 están estabilizadas con ácido oleico y oleilamina. En el caso de las NP1 es de esperar una competencia entre las especies de As (III) (a pH 9.2 principalmente H₃AsO₃ y H₂AsO₃⁻) y los iones carbonato, por los sitios de adsorción sobre las nanopartículas^{177,178}. La adsorción de iones carbonato sobre la superficie del óxido de hierro contribuiría a una disminución de la concentración de iones carbonato disponibles para complejarse con el arsenito.

Detección de As (V)

Tomando una porción de la solución utilizada para cuantificar As total (Figuras 19a y 19b), se mide ahora la concentración de As (V) mediante el método colorimétrico, obteniéndose los resultados de la Figura 20.

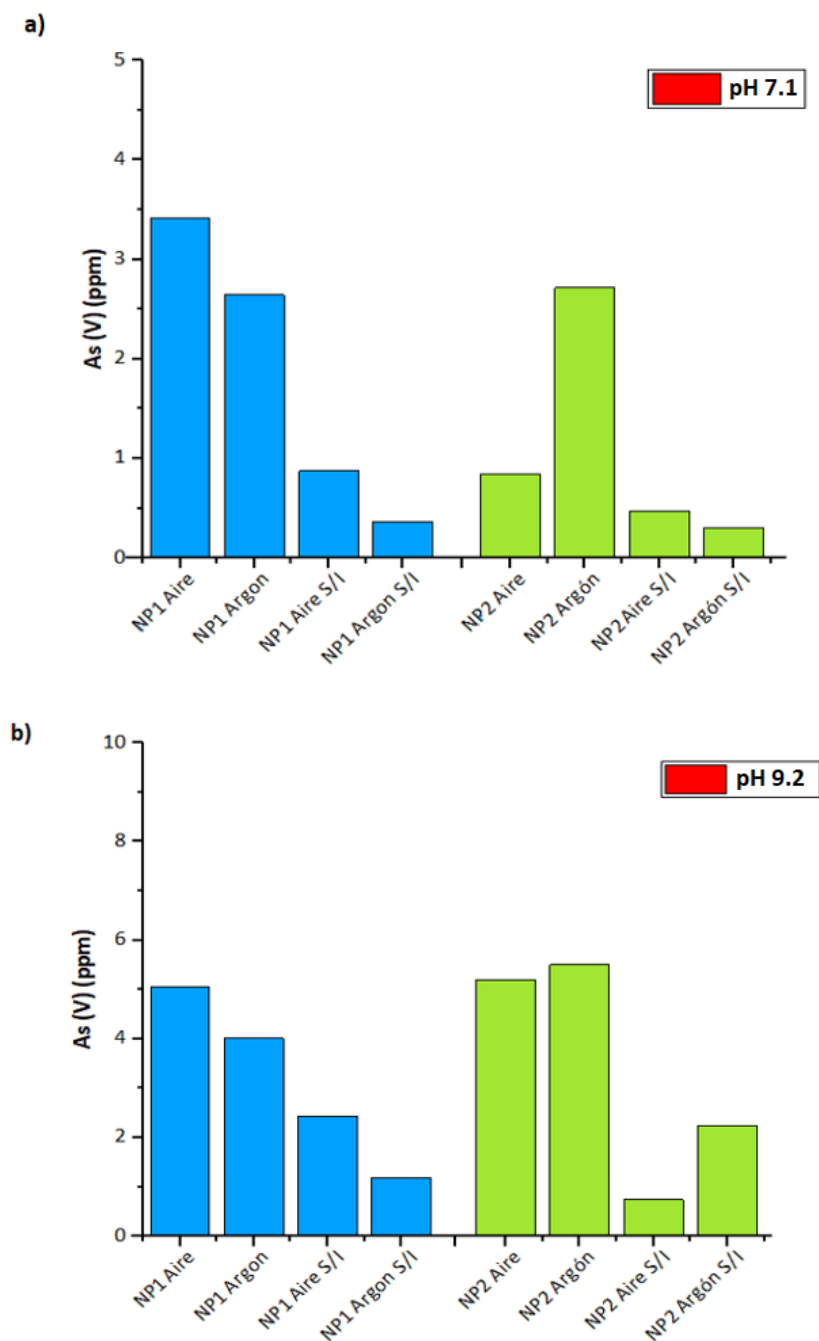


Figura 20. As (V) medido en ppm, en contacto con NP1 y NP2 en concentraciones $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Soluciones con concentración inicial de 225 ppm (3 mM) de As (III) expuestas a irradiación durante 1 h. Atmósferas de aire, argón y sin irradiación (S/I). **a)** pH= 7.1 y **b)** pH= 9.2.

Los resultados obtenidos en la Figura 20, pueden resumirse en las Tablas 6, 7 y 8.

Buffer pH 7.1	Atmósfera aire			Atmósfera argón		
	As Total final (ppm)	As (III) (%)	As (V) (%)	As Total final	As (III) (%)	As (V) (%)
NP1	50	93	7	80	96.5	3.5
NP2	50	92.7	7.3	50	96.6	3.4
NP1 (S/I)	200	99.5	0.5	200	99.8	0.2
NP2 (S/I)	115	99.6	0.4	115	99.7	0.3

Tabla 6. Cantidad de As (III), As (V) expresado en porcentaje respecto del As total remanente en solución, luego de irradiación por lámpara a 350 nm, pH regulado en 7.1 por buffer TRIS. (S/I)= sin irradiar.

Buffer pH 9.2	Atmosfera aire			Atmosfera argón		
	As Total final (ppm)	As (III) (%)	As (V) (%)	As Total final	As (III) (%)	As (V) (%)
NP1	50	89	11	100	96	4
NP2	20	65	35	20	95.9	4.1
NP1 (S/I)	200	98.8	1.2	200	99.4	0.6
NP2 (S/I)	100	99.3	0.7	100	97.8	2.2

Tabla 7. Cantidad de As (III), As (V) expresado en porcentaje respecto del As total remanente en solución, luego de irradiación por lámpara a 350 nm, pH regulado en 9.2 por buffer carbonato – bicarbonato. (S/I)= sin irradiar.

NP	pH	Atmósfera de aire	Atmósfera de argón
NP1	7.1	3.4	0.8
	9.2	5	4
NP2	7.1	2.6	2.7
	9.2	5.2	5.5

Tabla 8. As (V) (ppm), luego de irradiación por lámpara a 350 nm, pH regulado en 9.2 por buffer carbonato – bicarbonato. (S/I)= sin irradiar. Se consideró para cada valor un error de 0.083, obtenido de la Figura 7.

En la Tabla 8 puede observarse que hay un aumento considerable de la concentración de As (V) en solución cuando se emplean NP1 o NP2 a pH 9.2 en buffer de carbonato, tanto en atmósfera de aire como de argón, obteniéndose valores muy similares en ambas condiciones. También puede verse que empleando NP2 no solo se alcanza la menor concentración de As total en solución, sino que también hay un 35 % de ese arsénico que corresponde a As (V), que es una forma menos toxica que el As (III).

Cabe destacar, que hay una concentración (aunque mínima) de 2.4 ppm de As (V) cuando se emplean las NP1 a pH 9.2 en condiciones aeróbicas sin irradiación (Figura 20). Este resultado podría deberse a la oxidación de As (III) a As (V) sobre la superficie de magnetita que fue reportada en la literatura¹⁶⁰.

Estudio del Mecanismo de Fotocatálisis por LFF

Para estudiar la participación de los huecos de la banda de valencia en las etapas iniciales del mecanismo de fotooxidación del As (III) a As (V), se realizaron varias series de ensayos como lo ya descritos para los nanocompuestos NPa, en este caso para NP1 y NP2.

Se determinó el tiempo de decaimiento del par electrón-hueco a 620 nm para cada caso. En las Figuras 21 y 22, se muestran algunas de las curvas típicas obtenidas para cada solución en ausencia de buffer. En todos los casos se ajustaron los decaimientos a una función exponencial.

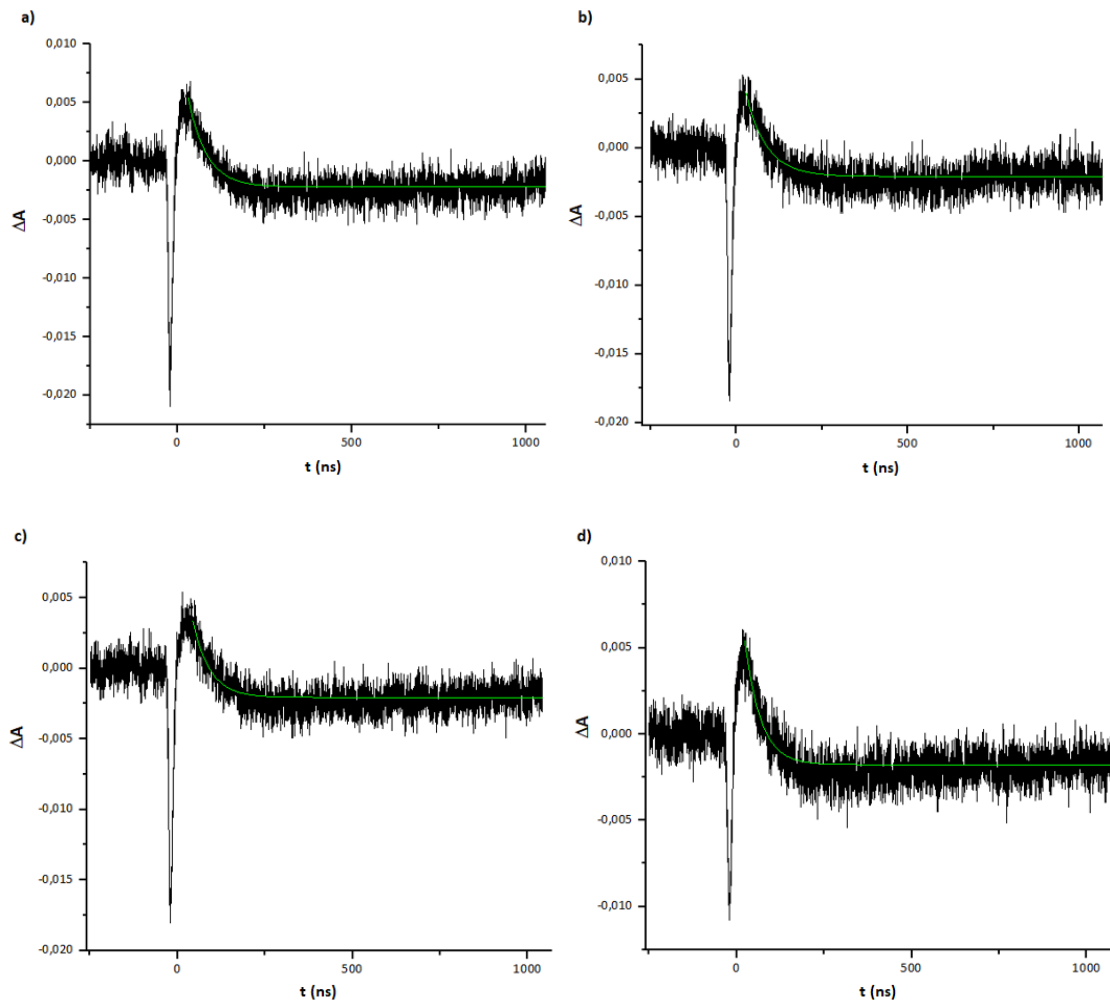


Figura 21. Perfiles de absorbancia obtenidos después de la excitación con láser. La absorbancia de NP1 a 355 nm fue 0.38 en este y el resto de los ensayos de LFF en los que se empleó este NFCM, las concentraciones de arsénico fueron: a) 0 mM, b) 0.5 mM, c) 1 mM y d) 2 mM.

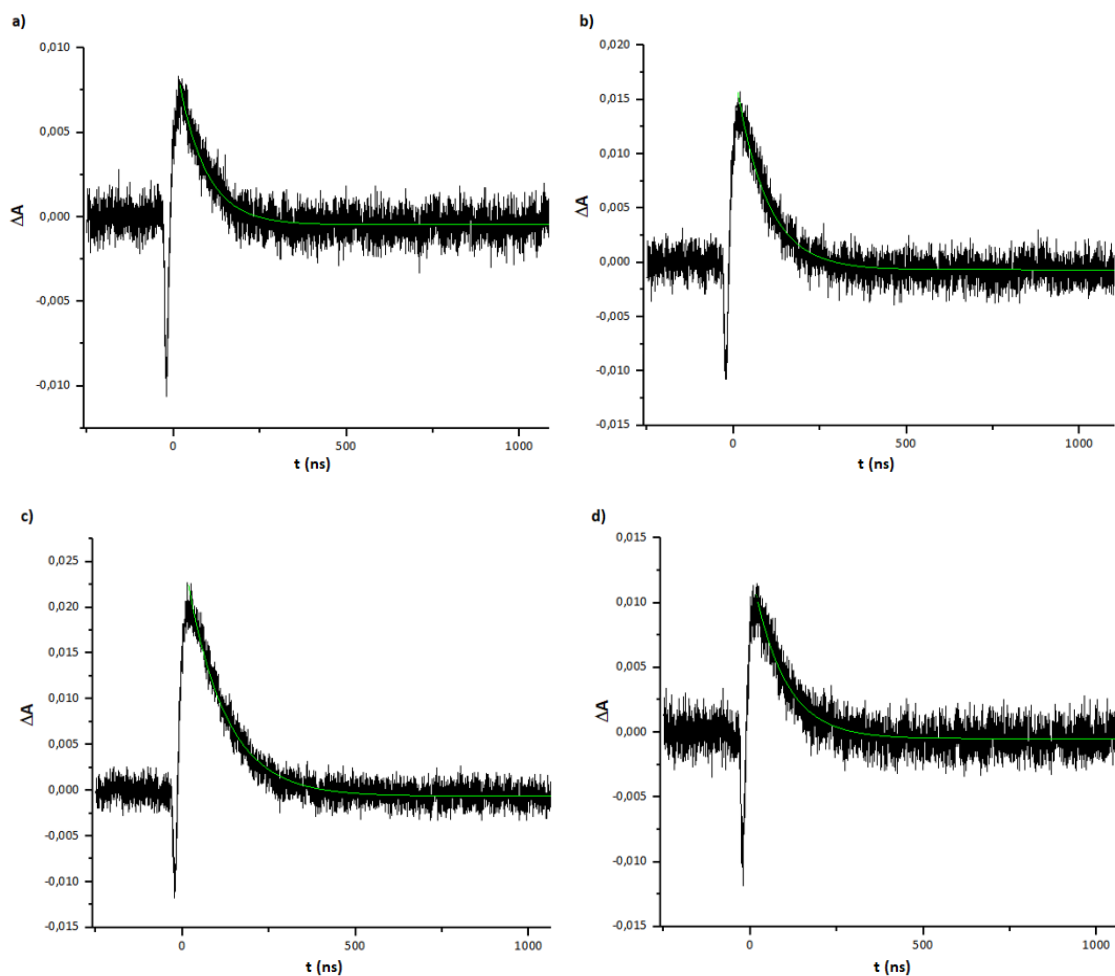


Figura 22. Perfiles de absorbancia obtenidos después de la excitación con láser. La absorbancia de NP2 a 355 nm fue 0.38 en este y el resto de los ensayos de LFF en los que se empleó este NFCM, las concentraciones de arsénico fueron: a) 0 mM, b) 0.5 mM, c) 1 mM y d) 2 mM.

En los experimentos de las Figuras 21 y 22 no se ajustó el pH. La constante de decaimiento, que es la inversa del tiempo de decaimiento (τ^{-1}) del par electrón-hueco, en función de la concentración de As (III) por excitación a 355 nm, alcanza su máximo (es decir una saturación) alrededor a los 2 mM de As (III) tanto para NP1 y NP2 (Figuras 23 y 24). Estos resultados pueden explicarse suponiendo que la oxidación de As (III) a As (IV) está mediada por el hueco generado en la banda de valencia del fotocatalizador, como fue propuesto para el fotocatalizador NPa.

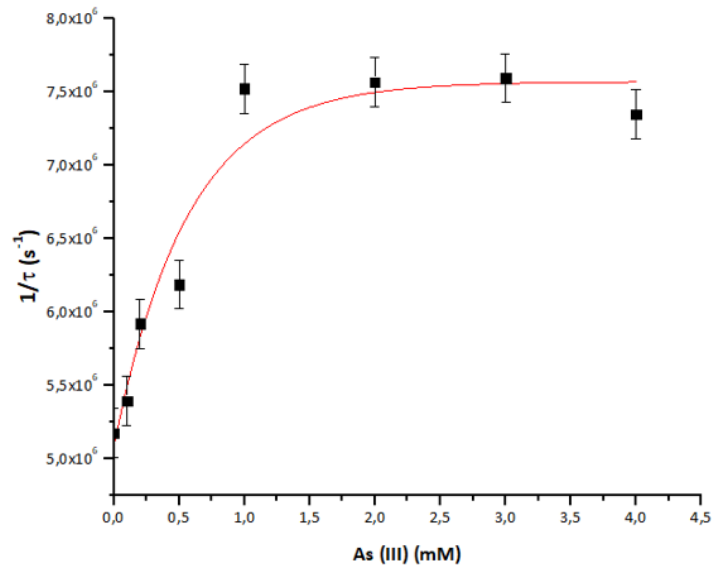


Figura 23. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. concentración de As (III), en solución acuosa para el NFCM NP1. La línea roja corresponde al ajuste no lineal de los datos a la ecuación (9).

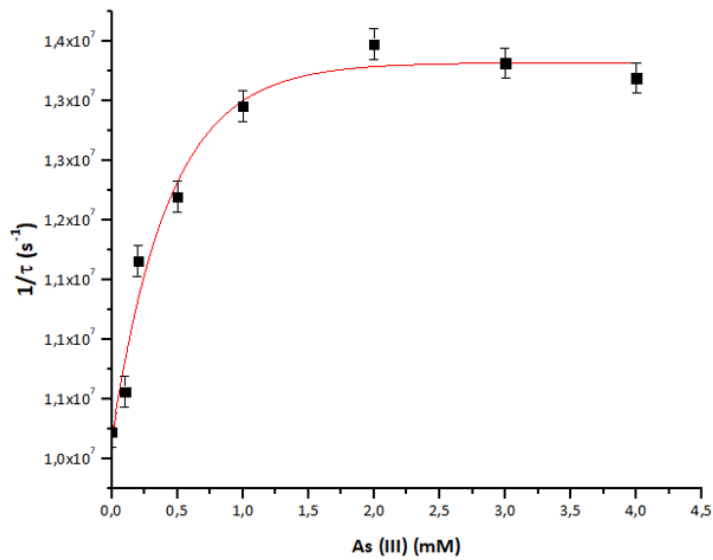


Figura 24. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. concentración de As (III), en solución acuosa para el NFCM NP2. La línea roja corresponde al ajuste no lineal de los datos a la ecuación (9).

Se realizaron además ensayos de LFF para obtener información adicional sobre el mecanismo de fotocatalisis, en solución agua - etanol al 50% empleando al alcohol como scavenger de huecos¹⁶⁴ (reacciona con los huecos del semiconductor) en muestras saturadas en argón.

Se verificó que para NP1 no hay efecto en el tiempo de vida del par electrón-hueco, al variar la concentración de As (III), como se muestra en la Figura 25. Este comportamiento podría deberse a que aquellos huecos que en ausencia de etanol estaban disponibles para reaccionar con el As (III), ahora no lo están por haber sido secuestrados por el alcohol.

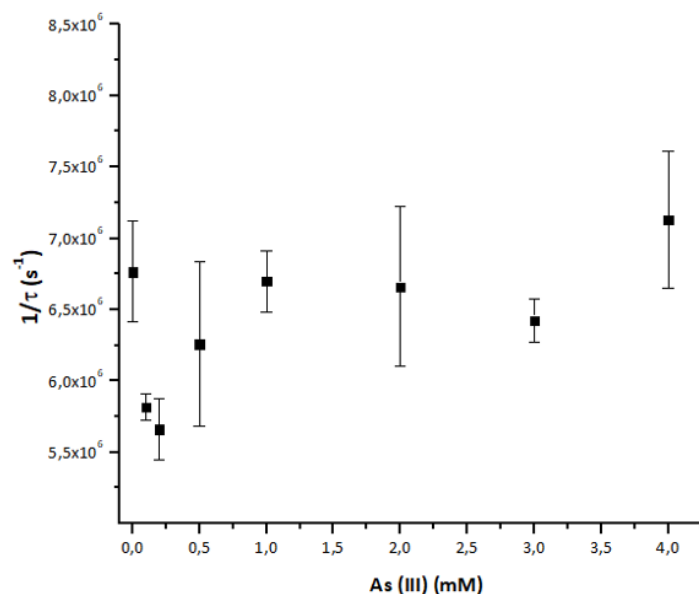


Figura 25. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. concentración de As (III), en solución agua-etanol 50%, para el NFCM NP1.

Ensayos similares realizados en suspensiones de NP2 en mezclas de agua-etanol al 50 %, saturadas en argón, mostraron una aceleración del decaimiento del par electrón hueco en presencia de cantidades crecientes de As (III) hasta alcanzar un valor máximo de la constante de decaimiento (Figura 26). Estos resultados ponen en evidencia que cuando se emplea el NFCM NP2, aún en presencia de etanol, los pares electrón- hueco pueden mediar la oxidación del As (III). Recordemos que las nanopartículas NP2, según los ensayos en oscuridad, resultaron mejores materiales adsorbentes de As (III) que la NP1. En el caso de las NP2 los pares electrón-hueco podrían oxidar al As (III) adsorbido sobre el nanomaterial, y por ello, la presencia de etanol en la solución no afecta la reacción fotocatalizada.

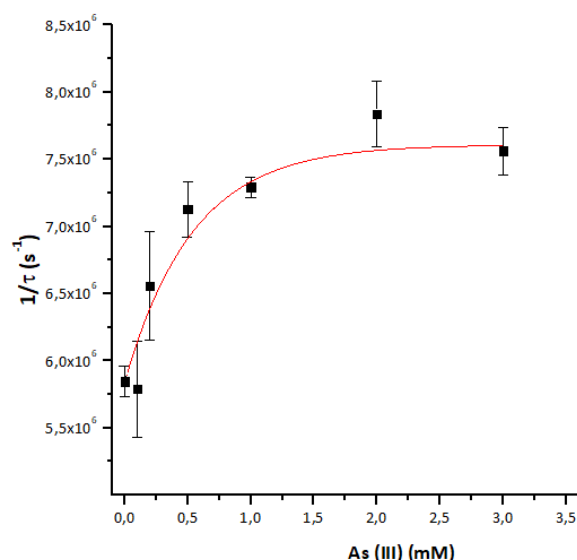


Figura 26. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. concentración de As (III), en solución agua-etanol 50%, para el NFCM NP2. La línea roja corresponde al ajuste no lineal de los datos a la ecuación (9).

A partir de los resultados obtenidos en las Figuras 23 y 24, se realizaron medidas fijando el pH, con los buffers ya mencionados. En el caso del buffer TRIS (pH= 7.1) cuando se emplea el nanofotocatalizador NP1 no se observa la absorción de especies transientes a 620 nm en ensayos realizados con muestras saturadas en aire o argón. Esto indicaría que el tiempo de decaimiento del par electrón-hueco fotogenerado en estas condiciones experimentales, es menor al ancho del pulso del láser (5-10 ns). La reducción del tiempo de decaimiento podría deberse a la reacción de tris(hidroximetil)aminometano con los huecos fotogenerados.

Sin embargo, se detectó la absorción de los pares electrón-hueco cuando se utilizaron las partículas de NP2 en atmósfera de aire y además el decaimiento de los pares se aceleró en presencia de As (III) (Figura 27).

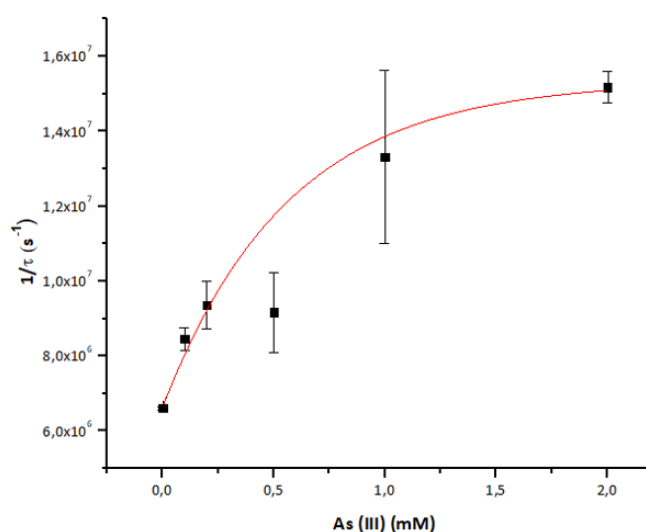


Figura 27. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. concentración de As (III), en atmósfera de aire, pH 7.1 con Buffer TRIS para el NFCM NP2. La línea roja corresponde al ajuste no lineal de los datos a la ecuación (9).

Cuando se utilizó el buffer carbonato-bicarbonato (pH= 9.2) pudo detectarse la absorción de la especie transiente a 620 nm con NP1 y NP2, pero no se observó efecto de la concentración de As (III). Estos resultados se muestran en las Figuras 28a y 28b.

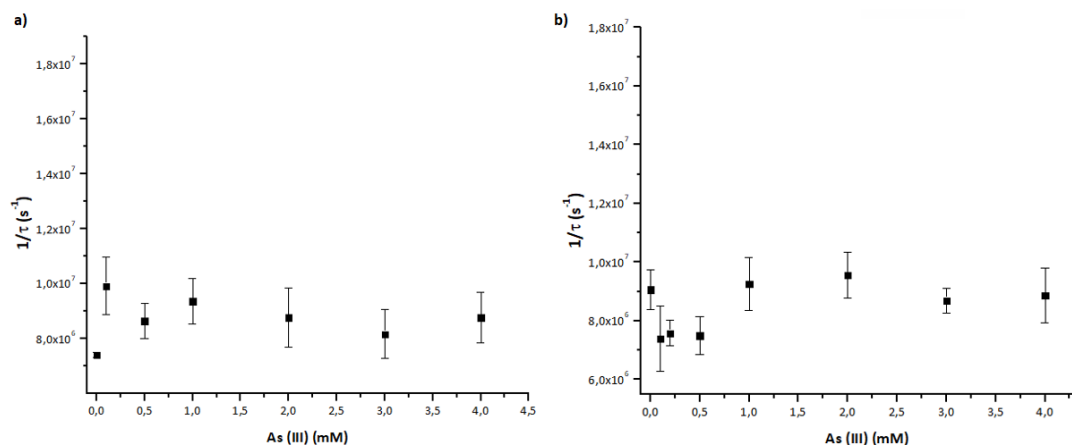


Figura 28. Inversa de los tiempos de decaimiento vs. concentración de As (III) para: a) NP1 en atmósfera de aire, pH 9.2 con Buffer carbonato-bicarbonato. b) NP2 en atmósfera de aire, pH 9.2 con Buffer carbonato-bicarbonato.

En resumen, los resultados obtenidos sobre la degradación del As (III) fotocatalizada por NP1 y NP2 en medio acuoso en condiciones de pH sin ajustar, NP2 en mezclas de agua-etanol, y NP2 a pH 7.1, presentaron dependencias de la constante de decaimiento del par electrón hueco en las que se observa una saturación. Este comportamiento puede interpretarse mediante el mecanismo representado por las Ecuaciones 6 a 8 planteadas para el fotocatalizador NPa.

Para obtener los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio involucradas, se realizó un ajuste no lineal de la constante de decaimiento k_{dec} (τ^{-1}), mostrado en la Ecuación 9.

Con fines comparativos, los valores obtenidos para NP1 y NP2, junto con los correspondientes a NPa, se muestran en la Tabla 9.

NP	$a = k_1$ (s^{-1})	$b = k_2 \cdot K$ (s^{-1})	$c = K$	k_2 (s^{-1})
NPa (sin ajustar pH)	$(7.8 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^{10}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.1 \pm 0.8) \times 10^7$
NP1 (sin ajustar pH)	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.6 \pm 0.8) \times 10^{10}$	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^3$	$(7.6 \pm 4.1) \times 10^6$
NP2 (sin ajustar pH)	$(1.01 \pm 0.03) \times 10^7$	$(4 \pm 1) \times 10^{10}$	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^3$	$(1.3 \pm 3.7) \times 10^6$
NP2 (buffer TRIS)	$(7.1 \pm 0.8) \times 10^6$	$(1.2 \pm 0.8) \times 10^{10}$	$(5 \pm 5) \times 10^2$	$(2 \pm 3.8) \times 10^7$
NP2 (etanol)	$(5.7 \pm 0.2) \times 10^6$	$(2 \pm 1) \times 10^{10}$	$(2 \pm 1) \times 10^3$	$(1 \pm 1) \times 10^7$

Tabla 9. Constantes cinéticas y de equilibrio obtenidas de los ajustes de k_{dec} vs. [As (III)] para NPa, NP1 y NP2.

En la Tabla 9 puede observarse que los valores de la constante de equilibrio K de formación del complejo entre los huecos fotogenerados y el As (III) en todos los casos, están entre 5×10^2 y 3×10^3 , mientras que las constantes de decaimiento del complejo (k_2), cuyos errores obtenidos a partir del ajuste, son grandes: varían entre 10^6 y 10^7 s^{-1} .

Como se mencionó anteriormente, en los ensayos en los que se emplea el fotocatalizador NP1 en buffer TRIS, no se observa el decaimiento de los pares electrón-hueco a 620 nm. Este resultado indica que la cinética de recombinación de los pares depende del medio en el que se haga la determinación. En otras condiciones, como en presencia del buffer de carbonato con ambos fotocatalizadores (Figura 28) o cuando se empleó el fotocatalizador NP1 en mezclas de etanol - agua, si bien pudo observarse la absorción de los pares electrón-hueco, su tiempo de decaimiento fue independiente de la concentración de As (III).

Este comportamiento no necesariamente significa que la oxidación de As (III) mediada por estos pares no ocurra. El hecho de no observar desactivación de los pares electrón-hueco en ensayos de LFF con excitación en el ns cuando se incorporan agentes desactivadores, fue informado por otros grupos de investigación. Por ejemplo Bahnemann et al.¹⁷⁹ mediante esta técnica, investigaron la reacción de huecos generados en la banda de valencia del fotocatalizador TiO_2 con iones tiocianato y dicloroacetato y concluyeron que no era posible observar una aceleración del decaimiento de las especies transientes porque algunos huecos reaccionan con los iones adsorbidos rápidamente dentro de la duración del pulso láser. Estudios de espectroscopía de absorción de transientes en escalas de tiempo más cortas^{180,181,182} sugieren que algunas de estas reacciones ocurren en pocos femtosegundos, donde algunos huecos reaccionan más lentamente y otros no reaccionan en absoluto. Por estas razones sería posible que las diferentes condiciones experimentales empleadas con nuestros catalizadores (presencia de buffer, pH) afecten tanto el tiempo de decaimiento de los pares electrón-hueco como su disponibilidad para reaccionar con el As (III) en la escala de tiempo mayor al ancho del pulso del láser.

Conclusiones

Se pueden emplear los nanocompositos de Fe y Cu, y las nanopartículas NP1 y NP2 como nanofotocatalizadores para oxidar As (III). Las reacciones de oxidación-reducción involucradas en el proceso fotocatalizado, pueden controlar indirectamente la adsorción/desorción de arsénico ya que el arsenito es adsorbido más débilmente que el arsenato.

Las mejores condiciones experimentales para favorecer la oxidación fotocatalizada del As (III) se obtuvieron cuando se emplearon las nanopartículas NP2 a pH 9.2 controlado por buffer carbonato-bicarbonato. Estos resultados pueden explicarse mediante un mecanismo propuesto por Kim et al.¹⁷⁴ que involucra una reacción adicional de formación de intermediarios de As (IV), en los que el grupo carbonato presente en la esfera interna del As (III), funciona como puente para la transferencia de un electrón desde el As (III) al radical OH^\bullet .

Ensayos de LFF en distintas condiciones experimentales empleando los nanocompositos NPa y las nanopartículas NP1 y NP2, muestran una dependencia de la constante de decaimiento del par electrón-hueco que puede explicarse mediante la oxidación del As (III) a As (IV) por los huecos fotogenerados con formación de un complejo intermediario.

Conclusiones Generales

“Somos polvo de estrellas que piensa acerca de las estrellas.

Somos la forma en la que universo se piensa a sí mismo”

Carl Sagan.

CONCLUSIONES GENERALES

El desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas residuales y la mejora de las ya existentes, es fundamental para solucionar el problema de escasez y contaminación de agua y garantizar el acceso al agua potable a toda la población. En este trabajo de tesis se intentó aportar conocimientos básicos que puedan servir para la optimización de los tratamientos de aguas contaminadas con arsénico y fluoruro, dos de los principales contaminantes inorgánicos peligrosos que se encuentran en los depósitos de agua.

En el **Capítulo 1** se empleó la técnica de destilación por membrana (DM) para el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas con arsénico, fluoruro y ácidos húmicos, corroborando la versatilidad de esta técnica. Además se comparó la técnica de DM con la nanofiltración (NF) en soluciones de fluoruro de sodio, encontrándose que ambas permiten el rechazo de iones fluoruro en solución. Los resultados obtenidos sugieren que la sinergia de las dos técnicas puede ser una solución interesante para tratar el agua contaminada. Al principio, el equipo de NF puede usarse para purificar el agua hasta que la concentración de iones fluoruro en el permeado sea compatible con los requisitos locales para el agua potable, o hasta que las incrustaciones hagan que sea inconveniente continuar el proceso de concentración. De hecho, las membranas de NF son parcialmente permeables a los iones fluoruro, y la calidad del agua potable producida se deteriora durante la concentración. Por lo tanto, el producto de NF puede ser tratado adicionalmente por DM. El pre-tratamiento por NF será beneficioso para el proceso de DM al reducir el consumo de energía para el calentamiento y el área en uso de la membrana. En este caso que no requiere alta presión, podría usarse el calentamiento solar o el calor residual de algún proceso para generar un gradiente de presión de vapor a través de la membrana.

En el **Capítulo 2** se prepararon y caracterizaron dos nanopartículas de óxido de hierro diferentes: NP1 y NP2 empleando el método de co-precipitación y de descomposición térmica de precursores orgánicos respectivamente. A partir de técnicas diferentes se generó un recubrimiento de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que fueron realizados uno en medio acuoso y otro en medio orgánico. Así, se sintetizaron y caracterizaron cuatro nanoadsorbentes diferentes: NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$, NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$, NP2@ $\text{Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$ y NP2@ $\text{Al}(\text{OH})_3\text{ORG}$. La ventaja de emplear nanoadsorbentes magnéticos, es que estos pueden separarse del medio acuoso mediante el uso de un imán. Esta es una alternativa amigable con el medioambiente y económica para la separación y recuperación de nanomateriales, pues no usa elementos auxiliares como filtros, no consume mucha energía como la centrifugación y minimiza los tiempos de operación al poder ejecutarse in situ.

La concentración residual de ion fluoruro usando estas NP como nanoadsorbentes, alcanza el estándar que establece la Organización Mundial de la Salud (OMS) para la calidad del agua potable. Todos estos resultados sugieren que las NP aquí estudiadas, tienen una alta y específica afinidad al fluoruro, por lo que podrían ser excelentes adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas.

Aunque los nanomateriales que contienen el núcleo NP2 mostraron una mayor capacidad de adsorción, NP1@ $\text{Al}(\text{OH})_3\text{AQ}$ fueron las únicas nanopartículas que pudieron regenerarse y reutilizarse después de la desorción de fluoruro en medio alcalino. Los ensayos de

viabilidad celular (MTT) mostraron que la pre-incubación de células HepG2 con NP1@Al(OH)₃AQ y NP2@Al(OH)₃AQ produjo una recuperación adicional de la viabilidad celular. Las pruebas de MTT realizadas con ambas NP después de varios usos, mostraron una disminución en la protección, lo que indica que esta capacidad de reutilización si bien es notable, tiene un límite. Además, NP1@Al(OH)₃AQ respondió mejor a la protección celular, en buena concordancia con los resultados obtenidos in vitro en ausencia de material biológico.

En el **Capítulo 3** se demostró que nanocompositos de Fe y Cu preparados previamente en nuestro grupo de investigación, como las nanopartículas NP1 y NP2 funcionan como nanofotocatalizadores para oxidar As (III).

Las mejores condiciones experimentales para favorecer la oxidación fotocatalizada del As (III) se obtuvieron cuando se emplearon las nanopartículas NP2 a pH 9.2 controlado por buffer carbonato. Esto puede explicarse mediante la formación de complejos de arsénico con iones carbonato, cuyo efecto inhibitorio de la toxicidad del arsénico ha sido previamente reportada en la bibliografía. Por ello, se propone la adición de carbonato en un tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas, ya que este aditivo no involucra el uso de químicos sofisticados ni un costo energético adicional. De esta manera podría lograrse un efectivo método de remediación de arsénico.

Ensayos de absorción de transientes en suspensiones de los nanocompositos de Fe y Cu y las nanopartículas NP1 y NP2 posibilitaron la detección de los pares electrón-hueco fotogenerados. Un análisis cinético de los decaimientos de estos pares en muestras con diferentes concentraciones de As (III), evidenciaron la participación de los huecos en la etapa inicial de oxidación de As (III) a As (IV).

Anexos

Información complementaria

ANEXOS

Capítulo 2

Mössbauer

Los espectros Mössbauer obtenidos se presentaron en las Figuras 3 y 4 del Capítulo 2, donde los puntos son los valores experimentales y las líneas llenas son las especies propuestas y la resultante del ajuste. La **Tabla A1** presenta los parámetros hiperfinos y las áreas relativas de las fases de los sitios de Fe propuestos.

Muestra	Sitio 1				Sitio 2				Sitio 3				Sitio 4		
	δ	ϵ	H	FR	δ	ϵ	H	FR	δ	ϵ	H	FR	δ	Δ	FR
NP1	0.33	0.005	47.6	52±3	0.33	0.007	42.7	15±2	0.37	0.01	39.5	18±2	0.49	7.5	15±2
NP2	0.33	0.004	47.7	43±4	0.34	0.008	42.7	39±4	-	-	-	-	0.41	7.7	18±2

Tabla A1. Parámetros hiperfinos de los sitios de Fe en las muestras analizadas. δ , ϵ , y H representan el corrimiento isométrico, el corrimiento cuadrupolar en mm/s y el campo magnético hiperfino en Tesla. FR representa la fracción relativa del área espectral de cada sitio. Los subíndices muestran el valor de la incerteza para cada uno de los parámetros.

XPS

Las **Figura A2-A9** muestran los ajustes de las curvas obtenidas por XPS, cuyos resultados fueron presentados en la Tabla 1, Capítulo 2.

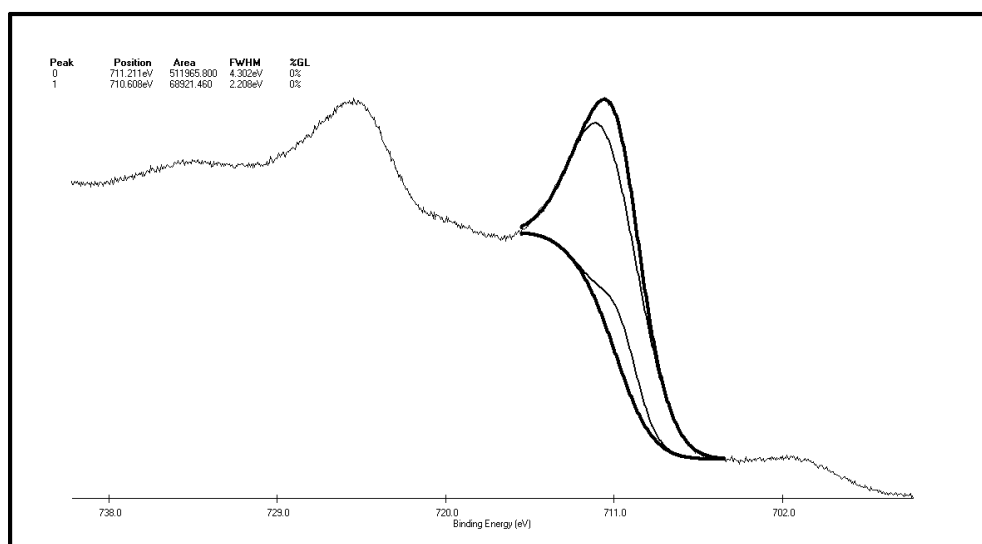


Figura A2. NP1 Fe₂p_{3/2}. Picos a 711.2 eV (88.1%) y 710.6 eV (11.9%).

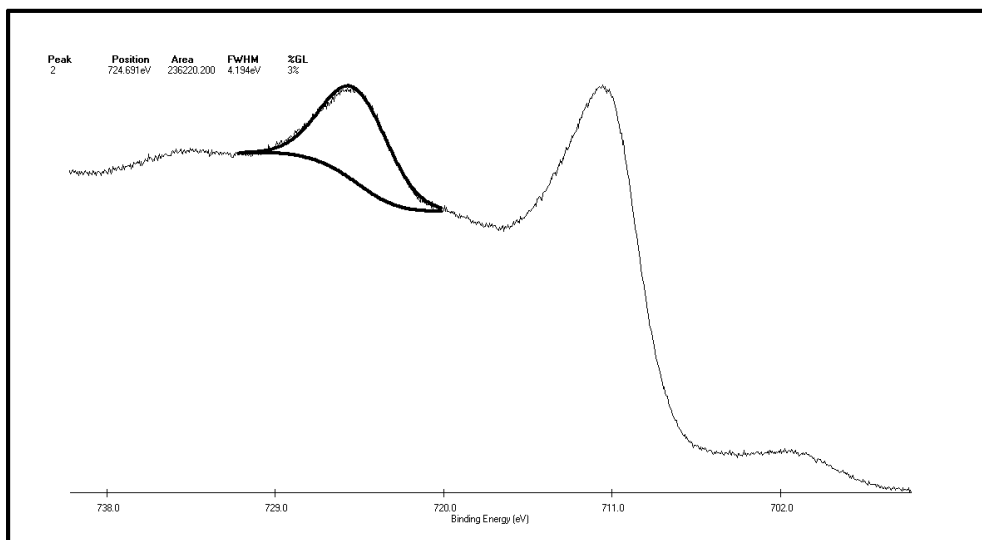


Figura A3. NP1 Fe2p_{1/2}. Pico a 724.7 eV.

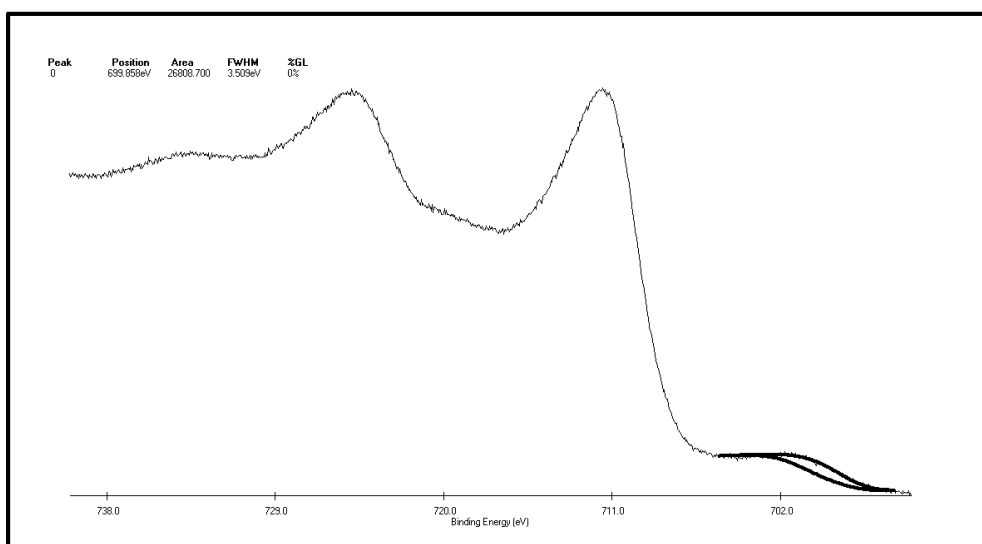


Figura A4. NP1 Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2}. Se observan picos satélite a 699.9 eV y 719.4 eV.

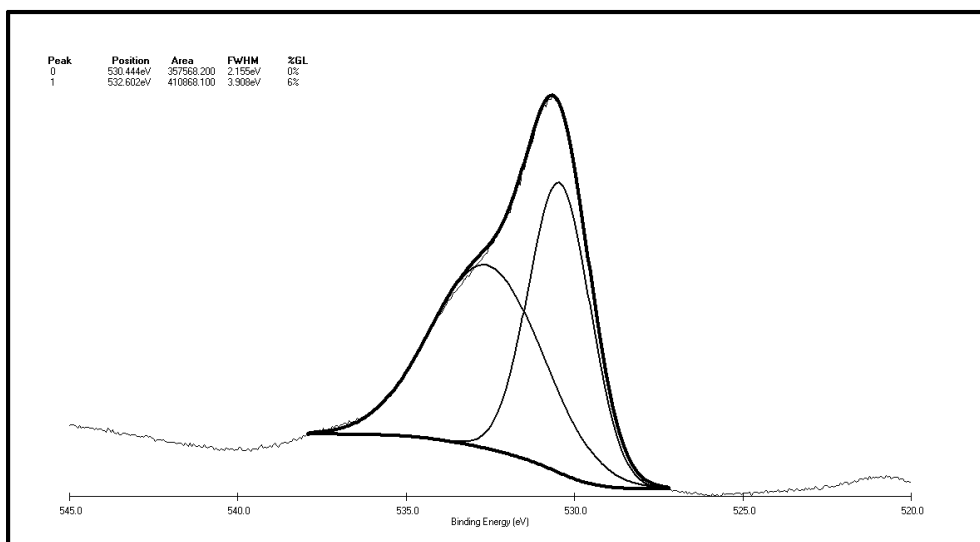


Figura A5. NP1 O 1s. Picos a 530.4 eV (46.5%) y 532.6 eV (53.5%).

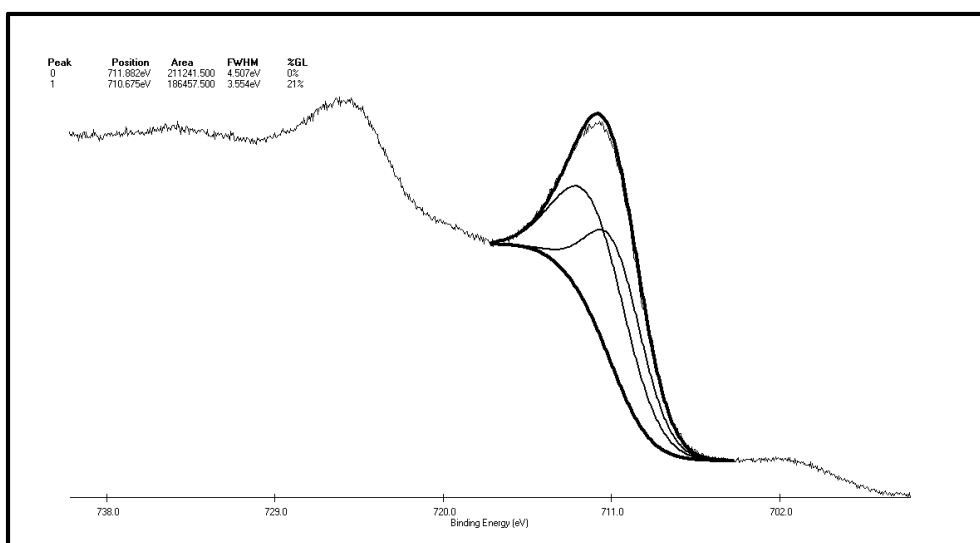


Figura A6. NP2 Fe_{2p_{3/2}}. Picos a 711.9 eV (53.1%) y 710.7 eV (46.9%).

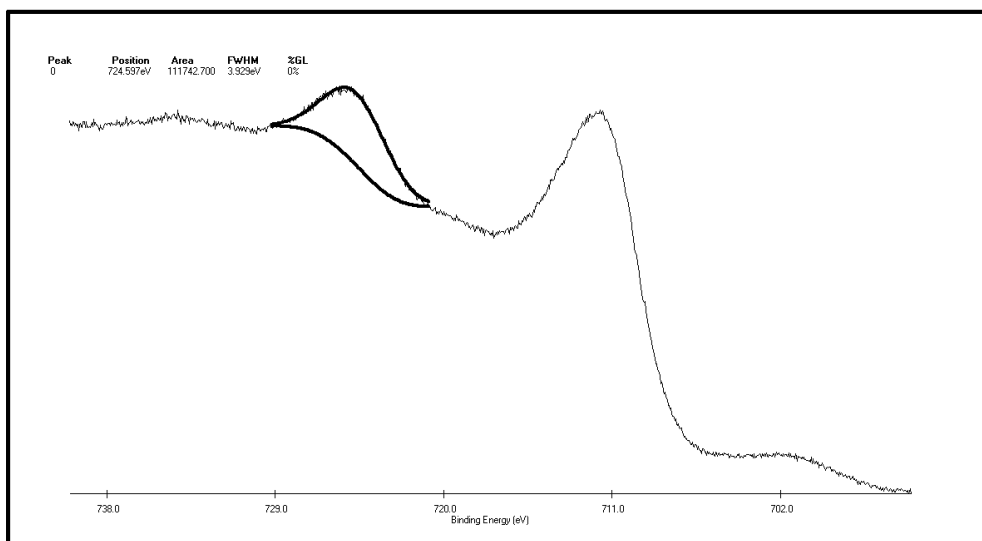


Figura A7. NP2 Fe2p_{1/2}. Pico a 724 eV.

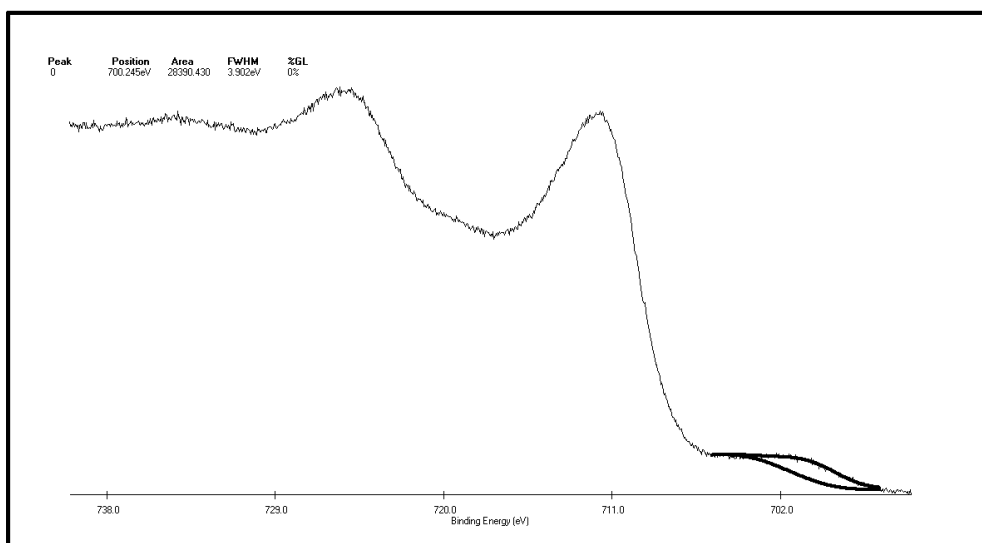


Figura A8. NP2 Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2}. Se observa un pico satélite a 700.2 eV.

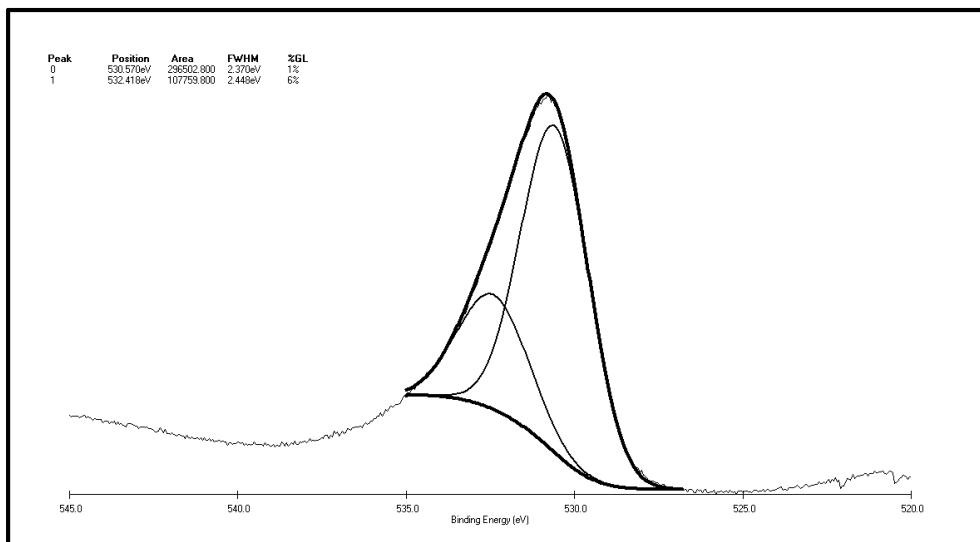


Figura A9. NP2 O 1s. Picos a 530.6 eV (73.3%) y 532.4 eV (26.7%).

Bibliografía

*“Las cosas están ligadas por lazos invisibles:
no se puede arrancar una flor, sin molestar a una estrella”*

Galileo Galilei.

Bibliografía

1. Ministerio del Interior, O. P. y V. de I. y P. H. Agua Potable y Saneamiento. 2015 Available at: <https://www.argentina.gob.ar/secretaria-de-infraestructura-y-politica-hidrica/agua-potable-y-saneamiento-0>.
2. Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E. & Singh, P. Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manage.* **91**, 67–77 (2009).
3. CUENCA SALA E., B. G. P. *Odontología preventiva y comunitaria, principios, métodos y aplicaciones*.
4. ANMAT. Código Alimentario Argentino. Artículo 982-(Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPy Available at: <http://www.saij.gob.ar/18284-nacional-codigo-alimentario-argentino-Ins0003438-1971-06-30/123456789-0abc-defg-g83-43000scanyel>.
5. The British Dental Association - The Faculty of Public Health. *The British Fluoridation Society.- The UK Public Health Association «The extent of water fluoridation». One in a Million: The facts about water fluoridation.* (2004).
6. Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J. & Tullio, J. O. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochemistry* **17**, 259–284 (2002).
7. Francisca, F. M. & Carro Perez, M. E. Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environ. Geochem. Health* **31**, 673–682 (2009).
8. Rocca, R. J., Redolfi, E. R. & Terzariol, R. E. Características geotécnicas de los loess de Argentina. *Rev. Int. Desastr. Nat. Accid. e Infraestruct. Civ.* **6**, 149–166 (2006).
9. Trelles, R. A. *Química de las aguas de la Republica Argentina.* (1972).
10. Bhandari, N., Reeder, R. J. & Strongin, D. R. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 2783–2789.pdf. 2783–2789 (2011).
11. Alam, M. S., Wu, Y. & Cheng, T. Silicate minerals as a source of arsenic contamination in groundwater. *Water. Air. Soil Pollut.* **225**, 1–15 (2014).
12. Emsley, J. *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements.* (2001).
13. Gillispie, E. C., Sowers, T. D., Duckworth, O. W. & Polizzotto, M. L. Soil Pollution Due to Irrigation with Arsenic-Contaminated Groundwater: Current State of Science. *Curr. Pollut. Reports* **1**, 1–12 (2015).
14. Anawar, H. M. *et al.* Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: Sources and mobilization processes. *J. Geochemical Explor.* **77**, 109–131 (2003).
15. Mondal, P., Majumder, C. B. & Mohanty, B. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *J. Hazard. Mater.* **137**, 464–479 (2006).
16. Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry* **17**, 517–568 (2002).
17. Baker, D. E. & Chesnin, L. Chemical monitoring of soils for environmental quality and animal and human health. *Adv. Agron.* **27**, 305–374 (1975).

18. Rakib, A. & Bhuiyan, M. A. H. Full Length Research Paper Arsenic Contamination : Food Toxicity and Local Perception. *Int. J. Sci. Res. Environ. Sci.* **2**, 1–7 (2014).
19. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo., E. A. *et al.* Terra : organo oficial de divulgación de la Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C. *Terra Latinoam.* **33**, 103–118 (2015).
20. J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. D. & Magara, L. F. and Y. *Fluoride in drinking water.*
21. Piazza, L. A., Barteik, E. & Rubén, H. Fluorosis endémica en zonas rurales del norte y noreste de la provincia de Cordoba, Argentina. *Rev. la Esc. Salud Pública. Fac. Ciencias Médicas. Univ. Nac. Córdoba* **15**, 40–48 (2011).
22. QUINTEROS CACERES, M. E. Controversias del uso de agua potable fluorada. **n.62**, pp.213-222. (2019).
23. Santini R.N., J. M. A.-V. H. Molybdenum-containing arsenite oxidase of the chemolithoautotrophic arsenite oxidizer NT-26 RN - Journal of Bacteriology, vol. 186, pp. 1614-1619. *J. Bacteriol.* **186**, 1614–1619 (2004).
24. Rosen, B. P., Ajees, A. A. & Mcdermott, T. R. Life and death with arsenic. *BioEssays* **33**, 350–357 (2011).
25. Tsai, S. L., Singh, S. & Chen, W. Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* **20**, 659–667 (2009).
26. Kumaresan, M. & Riyazuddin, P. Overview of speciation chemistry of arsenic. *Curr. Sci.* **80**, 837–846 (2001).
27. Valenzuela, C., Campos, V. L., Yañez, J., Zaror, C. A. & Mondaca, M. A. Isolation of arsenite-oxidizing bacteria from arsenic-enriched sediments from camarones river, Northern Chile. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **82**, 593–596 (2009).
28. Bhandari, N., Reeder, R. J. & Strongin, D. R. Photoinduced oxidation of arsenite to arsenate on ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2783–2789 (2011).
29. García, S. I. *Hidroarsenicismo Cronico Regional Endemico. Ministerio de Salud de la Nación. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones.* (2011).
30. SPAR-Niveles aproximados de arsénico en Argentina. Available at: https://www.wikiwand.com/es/Purificación_de_agua_contaminada.
31. Gutierrez, J.R., & Vega, L. H. Fluorosis dental: Metabolismo, distribución y absorción del fluoruro Revista de la Asociación Dental Mexicana. **62**, (2005).
32. Roberto Rosal. Grupo de Ingeniería Química. Universidad de Alcalá. Eliminación de Fluoruros en Agua Potable. 9 noviembre, 2007 Available at: <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2007/11/09/78393>.
33. Ministerio del Interior, O. P. y vivienda. P. de la N. Normas de control Agua Producida y Distribuida.
34. ENOHSa. Fundamentación - Capítulo VIII - 5. Remoción de flúor. *Normas ENOHSa* 25 (2000).
35. Auge, M. F. M. de la P. de B. A. *Arsénico en el agua subterránea.* (Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (Edulp)).

36. Sancha, A. M. Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile. *J. Heal. Popul. Nutr.* **24**, 267–272 (2006).
37. Auge, M., Espinosa Viale, G. & Sierra, L. Arsénico en el agua subterránea de la provincia de Buenos Aires. *VIII Congr. Argentino Hidrogeol. T II* 58–63 (2013).
38. Aguas Argentinas. Planta General San Martin. Available at: [http://www.elaguapotable.com/Planta General san Martin.pdf](http://www.elaguapotable.com/Planta%20General%20san%20Martin.pdf).
39. Boubakri, A., Bouchrit, R., Hafiane, A. & Al-Tahar Bouguecha, S. Fluoride removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation: Theoretical and experimental studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 10493–10501 (2014).
40. Shirazi, M. M. A. & Kargari, A. A review on applications of membrane distillation (MD) process for wastewater treatment. *J. Membr. Sci. Res.* **1**, 101–112 (2015).
41. Nasr, A. Ben, Charcosset, C., Amar, R. Ben & Walha, K. Defluoridation of water by nanofiltration. *J. Fluor. Chem.* **150**, 92–97 (2013).
42. Padilla, A. P. & Saitua, H. Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration. *Desalination* **257**, 16–21 (2010).
43. Nightingale, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* **63**, 1381–1387 (1959).
44. Kiriukhin, M. Y. & Collins, K. D. Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophys. Chem.* **99**, 155–168 (2002).
45. Farsi, A. *et al.* Design and fabrication of silica-based nanofiltration membranes for water desalination and detoxification. *Microporous Mesoporous Mater.* **237**, 117–126 (2017).
46. Diawara, C. K. Nanofiltration process efficiency in water desalination. *Sep. Purif. Rev.* **37**, 303–325 (2008).
47. Lucía I. Moran Ayala *et al.* Water Defluoridation: Nanofiltration vs Membrane Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 14740–14748 (2018).
48. David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.
49. Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F. & Drioli, E. Integrated membrane desalination systems with membrane crystallization units for resource recovery: A new approach for mining from the sea. *Crystals* **6**, (2016).
50. Macedonio, F. *et al.* Thermodynamic modeling of brine and its use in membrane crystallizer. *Desalination* **323**, 83–92 (2013).
51. FILMTEC XLE-2521 Membranes, Form No. 609-00349-0706. Available at: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-XLE-2521.pdf>.
52. FILMTEC Membranes, Nanofiltration Produces Sparkling Clean Water for Swedish Resort Community, Form No. 609-00379- 0503.
53. FILMTEC Membranes, FILMTEC NF90-400 Nanofiltration Element, Nanofiltration Elements for Commercial Systems, Form No. 609-00345-0406. Available at: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-%0AFilmtec-NF90-400.pdf>.

54. FLUID SYSTEMS® TFC®-ULP® 4" ELEMENT, KOCH membrane system. Available at: www.lenntech.com/Data-sheets/Koch-Fluid-%0ASystems-TFC-4040-ULP-L.pdf.
55. Toray Membrane Product. Available at: www.toraywater.com/products/ro/%0Apdf/TMG.pdf.
56. Hydranautics Corporate. Available at: <http://www.membranes.com/docs/%0A4inch/ESPA4-4040.pdf>.
57. Hydranautics Corporate. Available at: <http://www.membranes.com/docs/%0A8inch/ESNA1-LF-LD.pdf>.
58. Product Guide for Spiral-Wound RO & NF Elements, CSM.
59. CK Series, Water Softening NF Elements (Cellulose Acetate), GE water & process technology.
60. Ullah, R. *et al.* Energy efficiency of direct contact membrane distillation. *Desalination* **433**, 56–67 (2018).
61. Quist-Jensen, C. A. *et al.* Membrane crystallization for phosphorus recovery and ammonia stripping from reject water from sludge dewatering process. *Desalination* **440**, 156–160 (2018).
62. Shen, J. & Schäfer, A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere* **117**, 679–691 (2014).
63. Bowen, W. R. & Jenner, F. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **56**, 141–200 (1995).
64. McCann, H. G. The solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride. *Arch. Oral Biol.* **13**, 987–1001 (1968).
65. Tu, K. L., Chivas, A. R. & Nghiem, L. D. Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination* **279**, 269–277 (2011).
66. Martin, M. V., Gebühr, C., Mártire, D. O. & Wiltshire, K. H. Characterization of a humic acid extracted from marine sediment and its influence on the growth of marine diatoms. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* **94**, 895–906 (2014).
67. Kříženecká, S., Hejda, S., Machovič, V. & Trögl, J. Preparation of iron, aluminium, calcium, magnesium, and zinc humates for environmental applications. *Chem. Pap.* **68**, 1443–1451 (2014).
68. Savarino, P. *et al.* Biosurfactants from urban wastes as auxiliaries for textile dyeing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 3738–3748 (2009).
69. Arup K. SenGupta. Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology. in (2017).
70. Speziale, S. & Duffy, T. S. Single-crystal elastic constants of fluorite (CaF₂) to 9.3 GPa. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 465–472 (2002).
71. Paquette, J. & Reeder, R. J. Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals. *Am. Mineral.* **75**, 1151–1158 (1990).

72. Ondruš, P. *et al.* Primary minerals of the Jáchymov ore district. *J. Czech Geol. Soc.* **48**, 19–147 (2003).
73. LiqTech International (Company). 25Mm Diameter – Round Channels. 1 (2010).
74. LiqTech International (Company). Silicon carbide Membranes technology. Future Filtration, Ceramic. 2–3 (2000).
75. Boffa, V., Lunghi, C., Quist-Jensen, C. A., Magnacca, G. & Calza, P. Fabrication and surface interactions of super-hydrophobic silicon carbide for membrane distillation. *Nanomaterials* **9**, (2019).
76. Liu, X., Ma, Z., Xing, J. & Liu, H. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 1–6 (2004).
77. Perez De Berti, I. O. *et al.* Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors. *Nanotechnology* **24**, (2013).
78. Zhao, X. *et al.* Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **173**, 102–109 (2010).
79. Cui, X. *et al.* Aluminium hydroxide stabilised MnFe₂O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles as dual-modality contrasts agent for MRI and PET imaging. *Biomaterials* **35**, 5840–5846 (2014).
80. Rosales Rivera, A., Restrepo, J. A., Sanin, M. A. & Patiño, O. E. Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. *Rev. Colomb. Física* **38**, 77–80 (2006).
81. Dodrill, B. C. The Performance of the Model 7400 VSM : Sensitivity. (2001).
82. Piqué, T. M. & Vázquez, A. Concreto y cemento: Investigación y desarrollo. *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.* **3**, 62–71 (2012).
83. Aparicio, M. & Carbajal, G. Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano* **3**, 62–72 (2010).
84. Proyecto Amphibian H2020. CSIC. *Agencia estatal de investigacion, Union Europea* (2019). Available at: <https://surfmoss.iqfr.csic.es/es/equipo/espectrometros-moessbauer>.
85. Veiga, A. L. Avances en Espectroscopia Mössbauer : Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable. (2008).
86. Eymery J.P. and Teillet J. *Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation.* (2000).
87. Repositorio institucional de la UNLP. SEDICI. Available at: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV__Técnicas_de_caracterización._Conceptos_generales.
88. ICP-MS Agilent Serie 7700 Extraordinario ICP-MS de 3ª generación.
89. Leng, Y. *MATERIALS CHARACTERIZATION Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods.* (2008).
90. S. D. Kelly D. Hesterberg B. Ravel. *Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption*

Spectroscopy. (SSSA Book Series, 2008).

91. Sistema Nacional de Grandes Equipamientos del MinCyT. Vinculación- Servicios adheridos al Sistema Nacional de Rayos X. Available at: http://www.inifta.unlp.edu.ar/articulo/2016/4/6/rayos_x.
92. Gorczyca, A. *et al.* Monitoring morphology and hydrogen coverage of nanometric PT/ γ -AL₂O₃ particles by in situ HERFD-XANES and quantum. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 12426–12429 (2014).
93. Markowicz, a *et al.* Quality management and method Validation in EDXRF analysis. *X-Ray Spectrom.* **36**, 27–34 (2007).
94. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541 (2005).
95. Minati, L. *et al.* Application of factor analysis to XPS valence band of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10863–10868 (2011).
96. Yamashita, T. & Hayes, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2441–2449 (2008).
97. Hawn, D. D. & DeKoven, B. M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides. *Surf. Interface Anal.* **10**, 63–74 (1987).
98. Muhler, M., Schlögl, R. & Ertl, G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase. *J. Catal.* **138**, 413–444 (1992).
99. Deng, X., Lee, J. & Matranga, C. Preparation and characterization of Fe₃O₄(1 1 1) nanoparticles and thin films on Au(1 1 1). *Surf. Sci.* **604**, 627–632 (2010).
100. Lyudmila M. Bronstein,^{*}† Xinlei Huang,[†] John Retrum,[†] Abrin Schmucker,[†] Maren Pink,[†] Barry D. Stein, and B. D. Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Am. Chem. Soc.* (2007).
101. Durdureanu-Angheluta, A., Pinteala, M. & C., B. Tailored and Functionalized Magnetite Particles for Biomedical and Industrial Applications. *Mater. Sci. Technol.* (2012).
102. Khurshid, H. *et al.* Development of heparin-coated magnetic nanoparticles for targeted drug delivery applications. *J. Appl. Phys.* **105**, 103–106 (2009).
103. Sklute, E. C. *et al.* Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides. *Phys. Chem. Miner.* **45**, (2018).
104. Kumar, P., No-Lee, H. & Kumar, R. Synthesis of phase pure iron oxide polymorphs thin films and their enhanced magnetic properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25**, 4553–4561 (2014).
105. Dyar, M. D. MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF ENVIRONMENTAL MATERIALS AND THEIR INDUSTRIAL UTILIZATION: by Enver Murad and John Cashion. (2004) Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts 417 p. ISBN: 1 4020 7726 2. \$165.00. *Am. Mineral.* **93**, 1195–1195 (2008).
106. Nordstrand, R. A. Van. The Use of X-Ray K-Absorption Edges in the Study of Catalytically Active Solids ROBERT. in *Sinclair Research Laboratorates, Inc., Harvey, Illinois*

107. Martini, A. *et al.* PyFitit: The software for quantitative analysis of XANES spectra using machine-learning algorithms. *Comput. Phys. Commun.* **250**, 107064 (2020).
108. Magnacca, G. *et al.* Novel magnetite nanoparticles coated with waste-sourced biobased substances as sustainable and renewable adsorbing materials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 1518–1524 (2014).
109. E. RAKOTONARIVO, J.Y. BOTTERO, J. M. O. STUDY OF THE ADSORPTION OF LONG CHAIN ALKYL SULFONATES FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ALUMINUM HYDROXIDE GELS. **9**, 273–292 (1984).
110. P. Mavros, K. A. M. *Innovations in Flotation Technology. Volumen 208 de Nato Science Series E.*
111. Alan, E. T. B., Azzeri, M. I. L., Orin, G. U. M. & Auri, F. R. M. First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. **91**, 115–119 (2006).
112. Silva, C. A. S., e Silva, R. L. S., de Figueiredo, A. T. & Alves, V. N. Magnetic solid-phase microextraction for lead detection in aqueous samples using magnetite nanoparticles. *J. Braz. Chem. Soc.* **31**, 109–115 (2020).
113. J. T. Klopogge, R. L. Frost & Hickey, L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 967–974 (2004).
114. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Available at: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
115. Kamaraj, R. & Vasudevan, S. Facile one-pot electrosynthesis of Al(OH)₃-kinetics and equilibrium modeling for adsorption of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution. *New J. Chem.* **40**, 2249–2258 (2016).
116. Li, Y. S., Church, J. S. & Woodhead, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1543–1550 (2012).
117. Music, S. & Košč, G. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite. **926**, 347–354 (2009).
118. Hudson, R. L., Gerakines, P. A. & Ferrante, R. F. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy IR spectra and properties of solid acetone , an interstellar and cometary molecule. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **193**, 33–39 (2018).
119. Zhang, X. K., Lewars, E. G., March, R. E. & Parnis, J. M. Vibrational spectrum of the acetone-water complex: A matrix isolation FTIR and theoretical study. *J. Phys. Chem.* **97**, 4320–4325 (1993).
120. Arce, V. B. *et al.* EXAFS and DFT study of the cadmium and lead adsorption on modified silica nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **151**, 153–163 (2015).
121. Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H. & Pittman, C. U. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **188**, 319–333 (2011).

122. Nur, T. *et al.* Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chem. Eng. J.* **247**, 93–102 (2014).
123. F. A. Cotton G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. (1972).
124. Blais, J. F., Djedidi, Z., Cheikh, R. B., Tyagi, R. D. & Mercier, G. Metals precipitation from effluents: Review. *Pract. Period. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste Manag.* **12**, 135–149 (2008).
125. Tang, J., Myers, M., Bosnick, K. A. & Brus, L. E. Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals: Spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7501–7506 (2003).
126. Bosio, G. N. *et al.* Antioxidant β - Carotene Does Not Quench Singlet Oxygen in Mammalian Cells. **2**, (2013).
127. Stockert, J. C., Horobin, R. W., Colombo, L. L. & Blázquez-castro, A. Acta Histochemica Tetrazolium salts and formazan products in Cell Biology : Viability assessment , fluorescence imaging , and labeling perspectives. *Acta Histochem.* 0–1 (2018).
128. Jover, R., Ponsoda, X., Castell, J. V & Experimental, U. D. H. ACUTE CYTOTOXICITY OF TEN CHEMICALS IN HUMAN AND RAT CULTURED HEPATOCYTES AND IN CELL LINES : CORRELATION BETWEEN IN VITRO DATA AND HUMAN LETHAL CONCENTRATIONS. **8**, 47–54 (1994).
129. Gómez-Pastora, J. *et al.* Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment. *Chem. Eng. J.* **310**, 407–427 (2017).
130. Xu, P. *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci. Total Environ.* **424**, 1–10 (2012).
131. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
132. Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
133. Pham, P. *et al.* Removal of As(III) from Water Using the Adsorptive and Photocatalytic Properties of Humic Acid-Coated Magnetite Nanoparticles. *Nanomaterials* **10**, 1604 (2020).
134. Vitre, R. De, Belzile, N. & Tessier, A. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1480–1485 (1991).
135. Sullivan, K. A. & Aller, R. C. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1465–1477 (1996).
136. Aparicio, F. Obtaining Magnetic Nanoparticles as low-cost photocatalysts for water treatments. (2019).
137. ACEA. (2019). IL POLO ECOLOGICO ACEA PINEROLESE – TRATTAMENTO RIFIUTI ORGANICI
138. Montoneri, E. *et al.* Behavior and properties in aqueous solution of biopolymers isolated from urban refuse. *Biomacromolecules* **11**, 3036–3042 (2010).
139. Montoneri, E., Mainero, D., Boffa, V., Perrone, D. G. & Montoneri, C. Biochemenergy: A project to turn an urban wastes treatment plant into biorefinery for the production of

- energy, chemicals and consumer's products with friendly environmental impact. *Int. J. Glob. Environ. Issues* **11**, 170–196 (2011).
140. Result, E. research. CORDIS. Available at: <https://cordis.europa.eu/project/rcn/99136/reporting/en>.
 141. European Union under the Marie Skłodowska-Curie Actions (MSCA) – Research and Innovation Staff Exchange. Mat4Treat. (2017). Available at: <http://www.mat4treat.unito.it/>.
 142. Bianco Prevot, A. *et al.* Waste-derived bioorganic substances for light-induced generation of reactive oxygenated species. *ChemSusChem* **4**, 85–90 (2011).
 143. Carlos, L. *et al.* Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water Res.* **46**, 4732–4740 (2012).
 144. Nisticò, R. Magnetic materials and water treatments for a sustainable future. *Res. Chem. Intermed.* **43**, 6911–6949 (2017).
 145. Roberto J. Candal, S. A. B. y M. A. B. Semiconductores con Actividad fotocatalitica. in *El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones* 79–101 (2005).
 146. Morgada, M. E. & Litter, M. I. Tecnologías fotoquímicas y solares para la remoción de arsénico de soluciones acuosas . Estado del arte. *Tecnol. económicas para el abatimiento As en aguas* 73–90 (2010).
 147. Litter, M. I. Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. *Pure Appl. Chem.* **87**, 557–567 (2015).
 148. K. S. Santhanam, N. S. Sundaresan. , J. A. Bard, R. P. (Eds. . Standard Potentials In Aqueous Solutions. *Marcel Dekker, Inc.* 162 – 171 (1985).
 149. U. K. Klänig, B. H. J. Bielski, K. S. Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions. Vol 28. in 2717 (1989).
 150. Bissen, M., Vieillard-Baron, M. M., Schindelin, A. J. & Frimmel, F. H. TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere* **44**, 751–757 (2001).
 151. Naseri, M. G., Saion, E. B., Hashim, M., Shaari, A. H. & Ahangar, H. A. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *Solid State Commun.* **151**, 1031–1035 (2011).
 152. Kang, H. Y. & Wang, H. P. Preparation of magnetic recoverable nanosize Cu-Fe₂O₃/Fe photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 7380–7387 (2013).
 153. García Einschlag, F. S., Carlos, L., Capparelli, A. L., Braun, A. M. & Oliveros, E. Degradation of nitroaromatic compounds by the UV-H₂O₂ process using polychromatic radiation sources. *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, 520–525 (2002).
 154. Murphy, J. & Riley, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate In Natural Waters. *Anal. Chim. Act* **27**, 31–36 (1962).
 155. Reddy, D. H. K. & Yun, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coord. Chem. Rev.* **315**, 90–111 (2016).
 156. Thanabalasingam, P. & Pickering, W. F. Arsenic sorption by humic acids. *Environ.*

- Pollution. Ser. B, Chem. Phys.* **12**, 233–246 (1986).
157. Guan, X. *et al.* Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J. Hazard. Mater.* **215–216**, 1–16 (2012).
 158. Levy, I. K. *et al.* TiO₂ photocatalytic reduction of pentavalent and trivalent arsenic: Production of elemental arsenic and arsine. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2299–2308 (2012).
 159. Zhang, F. S. & Itoh, H. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent. *Chemosphere* **65**, 125–131 (2006).
 160. Liu, C. H. *et al.* Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 7726–7734 (2015).
 161. Ryu, J., Monllor-Satoca, D., Kim, D. H., Yeo, J. & Choi, W. Photooxidation of arsenite under 254 nm irradiation with a quantum yield higher than unity. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 9381–9387 (2013).
 162. Baldoví, H. G., Ferrer, B., Álvaro, M. & García, H. Microsecond transient absorption spectra of suspended semiconducting metal oxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **118**, 9275–9282 (2014).
 163. Uchihara, T., Oshiro, H. & Kinjo, A. Subpicosecond studies of primary photochemical events of CdS particles with surface modified by various capping agents. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **114**, 227–234 (1998).
 164. Tan, T., Beydoun, D. & Amal, R. Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **159**, 273–280 (2003).
 165. Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. & Roméo, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* **281**, 93–99 (2011).
 166. Diesen, V. & Jonsson, M. Tris (hydroxymethyl) aminomethane as a Probe in Heterogeneous TiO₂. *J. Adv. Oxid. Technol.* **15**, 392–398 (2012).
 167. Kumar, A., Kumar, D. & Pandey, G. CHARACTERISATION OF HYDROTHERMALLY SYNTHESISED CuO NANOPARTICLES AT DIFFERENT pH. *J. Technol. Adv. Sci. Res. J. Technol. Adv. Sci. Res* **22**, 166–169 (2016).
 168. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol.* **1**, 1–21 (2000).
 169. Hug, S. J. & Leupin, O. X. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction RN - *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 2734-2742. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2734–2742 (2003).
 170. Schoen Nan Chen & Hoffman, M. Z. Effect of pH on the reactivity of the carbonate radical in aqueous solution. *Radiat. Res.* **62**, 18–27 (1975).
 171. Ravindran, S. J. *et al.* Arsenic Toxicity: Carbonate’s Counteraction Revealed. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 5067–5075 (2020).
 172. Lee, J. S. & Nriagu, J. O. Arsenic Carbonate Complexes in Aqueous Systems. *ACS Symp. Ser.* **835**, 33–41 (2002).

173. Neuberger, C. S. & Helz, G. R. Arsenic(III) carbonate complexing. *Appl. Geochemistry* **20**, 1218–1225 (2005).
174. Kim, J., Korshin, G. V., Frenkel, A. I. & Velichenko, A. B. Electrochemical and XAFS studies of effects of carbonate on the oxidation of arsenite. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 228–234 (2006).
175. Sherman, T. *et al.* The abts and sulph families of anion transporters from *Caenorhabditis elegans*. *Am. J. Physiol. - Cell Physiol.* **289**, (2005).
176. Han, M. J. *et al.* Direct evidence of arsenic(III)-carbonate complexes obtained using electrochemical scanning tunneling microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5067–5075 (2006).
177. Appelo, C. A. J., Van Der Weiden, M. J. J., Tournassat, C. & Charlet, L. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3096–3103 (2002).
178. Brechbühl, Y., Christl, I., Elzinga, E. J. & Kretzschmar, R. Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: Combined ATR-FTIR and batch experiments. *J. Colloid Interface Sci.* **377**, 313–321 (2012).
179. Bahnemann, D., Henglein, A., Lilie, J. & Spanhel, L. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂. *J. Phys. Chem.* **88**, 709–711 (1984).
180. Cavaleri, J. J., Colombo, D. P. & Bowman, R. M. Ultrafast Charge Carrier Dynamics of SnO₂ Nanoclusters : A Refined Interpretation of the. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1341–1346 (1998).
181. Dp, C. & Rm, B. Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy Of TiO₂ Powders. *J. Phys. Chem.* **99**, 11752–11756 (1995).
182. Dp, C. *et al.* Femtosecond study of the intensity dependence of electron hole dynamics In TiO₂ nanoclusters. *Chem. Phys. Lett.* **232**, 207–214 (1995).