

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



**“EVALUACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE As (V) UTILIZANDO
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE Fe COMO SISTEMA ADSORBENTE”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Luciano
José Marsella Rodríguez, para
optar al título de Licenciado en
Química.

Caracas, Abril, 2010

Yo Profesor(a) Yosmery Vitta, Investigador(a) del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“EVALUACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE As (V) UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE Fe COMO SISTEMA ADSORBENTE”.

Que presenta el Br. Luciano J. Marsella R., para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio ó Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Abril de 2010.

(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE As (V) UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE Fe COMO SISTEMA ADSORBENTE". Presentado por el Br. Luciano José Marsella Rodríguez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Yosmery Vitta

(Director)

Dra. Yani Araujo

(Jurado)

Dr. Héctor Gutiérrez

(Jurado)

Agradecimientos

Primeramente agradezco a **Dios**, a los **Ángeles** y a la **Virgen del Valle** quienes siempre me dieron la salud, la fuerza y la sabiduría necesaria para no decaer durante todos mis estudios.

A mis **Padres** quienes siempre han sabido aconsejarme y apoyarme en cualquier momento de mi vida; ambos fueron inspiración para alcanzar mis metas y me enseñaron que todo esfuerzo es al final recompensa; **Papá** y **Mamá** los adoro. A mi **Hermano** por su compañía y apoyo incondicional. A mi **Esposa** le agradezco por estar presente en los buenos y malos momentos apoyándome y dándome fuerzas para continuar; ella fue capaz de regalarme una estrellita del cielo la cual ha sido inspiración para mí desde el momento que estaba en su vientre. **Leny** y **Alany** las amo mucho.

A mi tutora **Yosmery Vitta** quien ha sido pieza fundamental en el desarrollo de esta Tesis, además de ser una buena amiga y una excelente profesora. A los Jurados **Héctor Gutiérrez** y **Yani Araujo** por su disposición y ayuda brindada en el desarrollo de este Trabajo. A los profesores **Jimmy Castillo**, **Vicent Piscitelli**, **Manuel Caetano**, **Alberto Fernández**, **María Rodríguez**, **José Chirinos**, **María Ranaudo** y **Lola De Lima** quienes me tendieron una mano cuando los necesitaba. A mis amigos y compañeros, **Daniel Arismendi**, **Patricia Guevara**, **Karina Benavides**, **Jesús Romero**, **Valentina Caballero**, **Pura Ordaz**, **Mauro Martínez**, **Gabriela Tormet**, **Gabriela Díaz** y a todos aquellos que han quedado en un lugar muy escondido en mi memoria, por estar siempre conmigo apoyándome en todas las circunstancias posibles.

A mis profesores de Bachillerato **Marisela de Díaz**, **Johan Balabuch**, **Ali Vizcaya**, **José Manuel De Sousa** y **Yajaira Quintero**, los cuales fueron inspiración para mí cuando elegí convertirme en Licenciado en Química.

Resumen

La presencia natural o por fuentes antropogénicas de As (V) en muestras de aguas de pozos subterráneos, en condiciones del medio oxidantes y de bajos pH, constituye actualmente un grave problema ambiental y de salud pública. En varias regiones del mundo tales como Asia, Sudamérica y Europa, este tipo de aguas están contaminadas con elevados niveles de As (V) y son consumidas por su población como agua potable. El límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para evitar la afectación de la salud humana por As (V) en agua, es de 10 µg/L, sin embargo en las regiones mencionadas la concentración de este metaloide es del orden de los mg/L, de allí que resulta urgente desarrollar metodologías eficientes de remoción de esta especie. En este sentido, este trabajo tuvo como objetivo principal desarrollar una metodología para la remoción de As (V) en agua, utilizando Nanopartículas de óxidos de hierro (Nps O_xFe) como sistema adsorbente.

Las Nps O_xFe fueron producidas mediante Ablación Láser (AL), bajo las siguientes condiciones: tiempo de ablación de (15 minutos), concentración de SDS (0,045 M), volumen (4 mL), energía del laser (146,5 mJ /pulso) y área del spot (0,00145 cm²). Estas Nanopartículas (Nps) presentaron propiedades ópticas relativas al fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) con una banda ancha entre 330 y 340 nm, la cual es más definida a pH fuertemente ácido (pH=1). El ensanchamiento de dicha banda de SPR se debe a los efectos de confinamiento cuántico que se presentan en Nps de diámetro menores a 20nm, en este trabajo las Nps son susceptibles de dicho confinamiento dado que su diámetro promedio fue de 20 nm, según la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz (DLS).

La capacidad de Remoción de As (V) sobre las Nps OxFe fue de 24,3 mg As/g Nps Fe y los datos de adsorción de este sistema Nps OxFe – As se ajustan al modelo lineal de isoterma de Langmuir con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,980$ y una K_L de adsorción de 3,847. Se encontró que la capacidad de adsorción de las Nps OxFe es dependiente del pH del medio, obteniendo como pH óptimo (pH=1) para una remoción del 86% del analito. La metodología de remoción de As (V) fue utilizada para la determinación de este analito presente en muestras reales de agua. Para ello se enriquecieron muestras de agua potable y de agua de grifo con 3 mg/L de As (V). En ambos casos el porcentaje de recuperación fue mayor al 96 % lo que indica la ausencia del efecto matriz en dichas muestras.

Índice General.

1. Introducción	1
2. Revisión Bibliográfica	4
2.1. El Arsénico	4
2.1.1. Generalidades del Arsénico	4
2.1.2. Fuentes Naturales y Antropogénicas	5
2.1.3. Especiación y Toxicidad del Arsénico	7
2.1.4. Métodos Clásicos para la Determinación de Arsénico	9
2.1.5. Contaminación de Agua Potable por Arsénico	10
2.1.6. Métodos de Remediación de Arsénico en Agua	12
2.1.7. Nanopartículas (Nps) Metálicas y Remediación de Arsénico	15
2.2. Síntesis y Fabricación de Nps Metálicas	16
2.2.1. Caracterización del Tamaño de Nps Metálicas	17
2.2.3. Propiedades Ópticas de Nps Metálicas	18
3. Antecedentes	20
3.1. Fabricación y Caracterización de Nps de Hierro	20
3.2. Remoción de Arsénico utilizando Nps Metálicas	21
4. Objetivos	23
4.1. Objetivo General	23
4.2. Objetivos Específicos	23
5. Metodología Experimental	24
5.1. Reactivos y Solventes	24
5.2. Materiales	24
5.3. Equipos e Instrumental	24
5.4. Procedimiento Experimental	25
5.4.1. Generación de Nps OxFe	25
5.4.2. Caracterización del Tamaño de las Nps OxFe	27
5.4.3. Preparación de Soluciones	28
5.4.4. Espectroscopia UV-Visible	28
5.4.5. Efecto del pH sobre las Propiedades Ópticas de las Nps OxFe	29

5.4.6. Determinación de la Capacidad de Adsorción de las Nps OxFe	29
5.4.7. Isotermas de Adsorción del As (V) sobre las Nps OxFe	30
5.4.8. Determinación de As (V) en Agua Potable	31
6. Resultados y Análisis	32
6.1. Generación de Nps de OxFe.....	32
6.2. Caracterización de las Nps OxFe.....	33
6.3. Adsorción del As (V) sobre las Nps de OxFe con respecto al pH	36
6.4. Isotherma de Adsorción de As (V) sobre las Nps de OxFe	38
6.5. Determinación de As (V) en Muestras Reales de Agua Potable	40
7. Conclusiones.....	42
8. Recomendaciones.....	44
9. Bibliografía	45
10. Anexos	50
10.1. Modelo de Cálculo (Normalización).....	50

Indice de Figuras.

Figura 1: Esquema general de fuentes antropogénicas y naturales de As	6
Figura 2: Especies orgánicas e inorgánicas de As.....	8
Figura 3: Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As–O ₂ –H ₂ O a 25°C y 1 bar de presión total	11
Figura 4: Micrografías electrónicas de barrido de la lana de acero	13
Figura 5: Proceso de síntesis de Nps por AL	16
Figura 6: Plasma formado en la ablación sobre la placa metálica.....	17
Figura 7: Modelo de interacción de radiación electromagnética (REM) con una Np metálica.....	18
Figura 8: Ilustración del fenómeno de plasmón superficial.....	19
Figura 9: Espectro de absorción de Nps de Fe dispersas en agua	21
Figura 10: Porcentaje de adsorción de As (V) sobre Nps de Fe en función del pH...22	
Figura 11: Montaje experimental para la generación de las Nps.....	26
Figura 12: Esquema del montaje experimental para realizar las medidas de DLS y caracterizar el tamaño de las Nps de OxFe	27
Figura 13: Espectros UV-Visible de Nps de OxFe a diferentes pH	34
Figura 14: Distribución de tamaño de las Nps de OxFe	34
Figura 15: Comparación de espectros de Nps de OxFe antes y después de la adsorción de As a diferentes pH.	36
Figura 16: As (V) removido con Nps de OxFe en función del pH.....	37
Figura 17: Isoterma de adsorción de As (V) sobre Nps de OxFe	39
Figura 18: Modelo lineal de la isoterma de Langmuir.....	39
Figura 19: Espectros de absorción UV- Visible de la disolución de las Nps de OxFe y de las disoluciones Nps OxFe-As en un intervalo de concentración de As (V) de 1 a 5 mg/L.	40

1. Introducción

El Arsénico (As) constituye un metaloide extremadamente toxico, el cual suele encontrarse de forma natural en aire, suelo y aguas. Su movilidad en el medio ambiente se debe tanto a procesos naturales como actividades humanas. La toxicidad de este metaloide depende de su forma química, los compuestos de As de tipo inorgánico son mucho más tóxicos que los compuestos de As orgánicos. De igual manera el As puede estar en diferentes estados de oxidación, según las condiciones redox y de pH del medio. En medio acuoso, las especies predominantes del As son As (III) y As (V). A pH neutro, las especies de As (V) se encuentran como sus como oxo-aniones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , mientras que el As (III) se encuentra protonado como H_3AsO_3 a pH inferiores a 9,2 ^[1].

Recientemente se ha reportado en varios países, tales como USA, China, Chile, Taiwán, Argentina, México, India, Bangladesh, Polonia, Canadá y Hungría, la presencia de elevadas concentraciones de As (V) en el agua de pozos subterráneos que son utilizadas como fuente de agua potable por la población; esto representa un problema en la salud de los habitantes de esas regiones, puesto que los niveles de As (V) rebasan los niveles máximos permitidos. La Organización Mundial de la Salud (OMS), establece 10 $\mu\text{g/L}$ de As (V) en agua, mientras que la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y la Comunidad Europea (CEE), lo fijan en 50 $\mu\text{g/L}$ ^[1, 2].

Con el fin de disminuir los niveles de As (V) en agua potable, han sido desarrolladas e implementadas diversas estrategias para su remoción en los países afectados. Entre las más utilizadas están los métodos de oxidación, precipitación, coagulación, empleo de membranas de separación, adsorción sobre floculos de hidróxidos de aluminio o de hierro, intercambio iónico, adsorción sobre alúmina activada, electrodiálisis reversa, etc.

Estos métodos presentan varias ventajas tales como su simplicidad, bajo costo, capacidad de remoción de contaminantes, independencia del pH (en algunos casos), disponibilidad de reactivos, etc. No obstante también presentan ciertas limitaciones: se requiere oxidar el As (III) a As (V), dado que éste se remueve más fácilmente por adsorción y coprecipitación, producción de desechos tóxicos, control del pH y en algunos casos como la membrana de separación de intercambio iónico, los costos se incrementan drásticamente, además de requerir operaciones más complejas ^[2].

Un método de remediación ampliamente reportado en la literatura, es el que utiliza especies de Fe como sistema adsorbente, esto debido a que entre el hierro y el As se producen diversas formas de interacción química que aumenta la efectividad de separación de este último. El Fe elemental se ha utilizado en: polvo, alambres, esponjas, etc., para estos procesos de remoción ^[2]. Otras formas de hierro como sus minerales, ferrohídrita y goethita, así como óxidos e hidróxidos férricos también han sido utilizadas. En estos procesos la capacidad de remoción de As por el Fe como adsorbente es alta ^[2], sin embargo los procesos suelen ser muy lentos debido a la baja superficie de contacto. Es por ello que actualmente se ha propuesto el uso de Nanopartículas (Nps) de Fe (0) y de otros metales en dichos procesos. Esto debido a que a las Nps presentan propiedades únicas relativas a su tamaño (en el orden de 10 nm a 100 nm) una de éstas es su elevada área superficial y en consecuencia el aumento de sitios activos ^[3].

Diversos estudios sobre la efectividad de las Nps de Fe en la remediación del agua potable han sido realizados; esto debido a su capacidad para la remoción de contaminantes tales como compuestos orgánicos halogenados ^[4], aniones (NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), metales pesados ^[5, 6], As (III) y As (V) ^[7, 8, 9]. En estas metodologías, comúnmente las Nps se encuentran suspendidas en un surfactante y se colocan directamente como una suspensión aglomerante en el medio donde se realizará la remediación.

El uso de tecnologías de remediación usando Nps OxFe, presentan un gran número de ventajas tales como: el incremento de la velocidad de adsorción de As (V), la disminución del uso de reactivos y solventes, así como de tratamiento de la muestra, análisis en un menor tiempo y reducción de costos. Por tal razón, el objetivo principal de este trabajo es Evaluar el uso de Nps OxFe para la remoción de As (V) en agua, cómo una posible metodología de remediación. Para tal fin se plantearon los siguientes objetivos específicos: 1) Fabricación de las Nps OxFe mediante AL, 2) Caracterización de las propiedades ópticas de las Nps antes y después de su reacción con As(V), 3) Evaluación de las condiciones de pH del medio y su efecto en la capacidad de remoción de As(V), 4) Determinación de la Capacidad de adsorción de As (V) mediante la construcción de isothermas siguiendo el modelo de Langmuir y 4) Validación del método en muestras de agua potable.

El trabajo se divide en tres secciones principales: la revisión bibliográfica, donde se presentan los fundamentos generales del As y de las Nps metálicas, los cuales son necesarios para entrar en el contexto del escrito; también se incluyen los antecedentes acerca de métodos de fabricación y caracterización de Nps de Fe y el uso de éstas Nps así como de otros metales en la remoción de As (V), finalizando esta sección con los objetivos del trabajo. La segunda sección es referente a la metodología experimental, donde se presentan el proceso de fabricación de las Nps OxFe y todos los demás procedimientos llevados a cabo para realizar el estudio de adsorción de As (V) sobre éstas. En la última sección se presentan los resultados de los experimentos realizados y sus respectivos análisis, finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones de la investigación realizada.

2. Revisión Bibliográfica

2.1. El Arsénico

2.1.1. Generalidades del Arsénico

El arsénico (As) es un elemento químico que se conoce desde tiempos remotos. Alberto Magno se presume que fue el primero en aislar este elemento en el año 1250; Brandt en 1633 estudió por primera vez sus propiedades químicas y Schroeder en 1649 lo sintetizó por la acción del carbón sobre el ácido arsénico^[10].

Las propiedades químicas del As, lo caracterizan como un metaloide, ya que presenta propiedades intermedias entre los metales y los no metales. Su número atómico es 33 y en la tabla periódica de los elementos se encuentra en el quinto grupo principal. A presión atmosférica el arsénico sublima a 613 °C, y a 400°C arde con llama blanca formando el sesquióxido As_4O_6 . El arsénico reacciona con la mayoría de los metales para formar el arseniuro correspondiente. Sufre reacciones de oxidación en presencia de oxígeno con ácido nítrico a altas temperaturas, así como también con otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ácido perclórico, etc., produciendo la formación de sus oxo-aniones. Es insoluble en agua, no obstante muchos de sus compuestos sí son solubles^[11, 12].

Berzelius realizó las primeras investigaciones acerca de las propiedades de los compuestos de As, él encontró que muchos de estos tenían efectos perjudiciales sobre la salud, debido a sus propiedades irritantes, tóxicas y corrosivas. No obstante, también encontró que otras formas químicas de este metaloide tenían propiedades medicinales respecto al tratamiento de enfermedades respiratorias, tales como, toses pertinaces, afecciones de la voz y disneas. Por lo que en la antigüedad médicos árabes los usaron en la elaboración de medicamentos anti-gripales^[10].

Actualmente, se conocen las diversas formas químicas de los compuestos de As: si éste se encuentra combinado con oxígeno, cloro y azufre, se conoce como arsénico inorgánico, mientras que combinado con carbono e hidrógeno se conoce como arsénico orgánico. Según su composición, se establece su toxicidad y su utilidad en diversas áreas. Por ejemplo, los compuestos orgánicos de arsénico, tales como el ácido cacodílico, el arseniato de metilo bisódico (*DSMA*) y el arseniato de metilo monosódico (*MSMA*), se utilizan como plaguicidas, principalmente en el cultivo de algodón. Otros compuestos del tipo orgánico, se usan como suplementos en alimentos para animales. Mientras que los de tipo inorgánico, tales como el disulfuro de arsénico se usan como pigmento en pirotecnia, mientras que el trióxido de arsénico se usa como decolorante en la fabricación del vidrio. Recientemente se ha renovado el interés del uso de As con fines terapéuticos, como demuestra el caso del trióxido de arsénico para el tratamiento de pacientes con leucemia promielocítica aguda ^[11].

Por su parte, el As metálico se combina con otros metales para formar mezclas de metales o aleaciones con mejores características físicas. El uso más extensivo de las aleaciones de arsénico es en baterías para automóviles. Otro uso importante del As es como arseniuro de galio que es un importante material semiconductor, empleado en la construcción de diodos que emiten luz: Diodos láser y LED ^[13]. También se suele utilizar como preservante de la madera (arseniato de cobre y cromo), uso que representa, según algunas estimaciones, cerca del 70% del consumo mundial de arsénico.

2.1.2. Fuentes Naturales y Antropogénicas

En la figura 1, se presenta un esquema general de las fuentes naturales y antropogénicas del As y su movilidad hacia el ambiente. El As se desplaza por causas naturales, debido a actividad volcánica, reacciones de degradación por la acción de la atmósfera, actividad biológica, etc.

Mediante las fuentes antropogénicas, el As pasa al medio ambiente durante su empleo como insecticidas o herbicidas, en cultivos tan variados como algodón, verduras, tomates, café, etc. También se producen descargas intensas de este elemento al medio ambiente a partir de los gases de chimeneas y líquidos de descarga industrial proveniente de las fundiciones de minerales que contienen As [12].

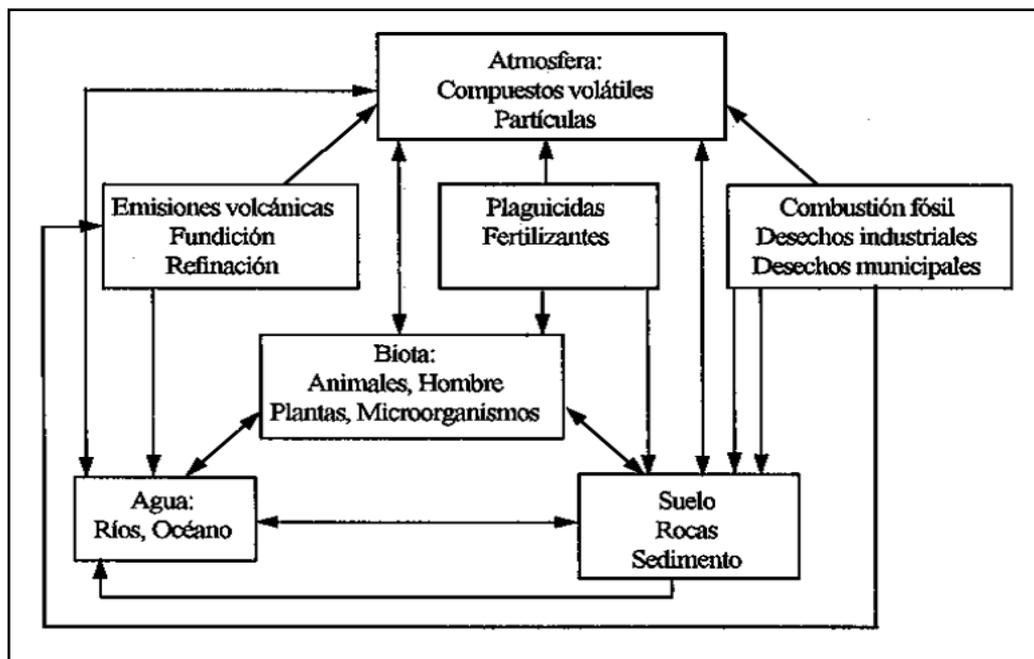


Figura 1. Esquema general de fuentes antropogénicas y naturales de As [12].

El As se distribuye en la atmósfera, el agua y los suelos según su proximidad hacia sus fuentes de emisión. Por ejemplo, en aire los niveles más altos se encuentran en zonas cercanas a fuentes industriales, en aguas los niveles de arsénico son más bajos en el mar y más altos en ríos, lagos y aguas subterráneas cercanas a depósitos de roca volcánica. En suelos y sedimentos, la cantidad de As aumenta cuando hay fuentes de contaminación, ya sean éstas naturales y/o de origen humano [11, 12].

2.1.3. Especiación y Toxicidad del Arsénico

La toxicidad del Arsénico depende de las especies químicas presentes en el medio ambiente. Según la IUPAC, una especie química es aquella que presenta diferentes estados de oxidación. Mientras que la especiación, es el proceso por el cual se conocen las formas atómicas o moleculares de un analito. Las técnicas de especiación proporcionan información importante acerca de las diferentes especies de un elemento presente en la naturaleza. Luego de la identificación de estas formas del analito, se pueden realizar evaluaciones más precisas sobre su impacto ambiental y los riesgos a la salud. Actualmente, se conocen aproximadamente dos docenas de especies de As presentes en sistemas biológicos y la diferenciación de dichas especies, permite establecer su toxicidad.

El Arsénico se encuentra en dos formas químicas principales: Orgánica e inorgánica (ver figura 2). Las especies más tóxicas son las inorgánicas, arsenito (As III) y arseniato (As V), siendo el arsénico en estado de oxidación +3 más tóxico que en el estado +5, esto debido a que los compuestos pentavalentes tienen menor efecto sobre actividades enzimáticas. Como As III se tiene la arsina (AsH_3) de alta toxicidad y el ácido arsenioso (H_3AsO_3), 60 veces más tóxico que el ácido de As (V). Los compuestos orgánicos de arsénico más importantes, son las formas metiladas dimetilarsénico (DMA), monometilarsénico (MMA) y óxido de trimetilarsénico (TMAO), los cuales son 100 veces menos tóxicos que los inorgánicos. Finalmente están los arsenoazúcares, la arsenocolina (AsC), la arsenobetaína (AsB) y el ión tetrametilarsonio (TMAs) que se consideran como no tóxicos ^[14].

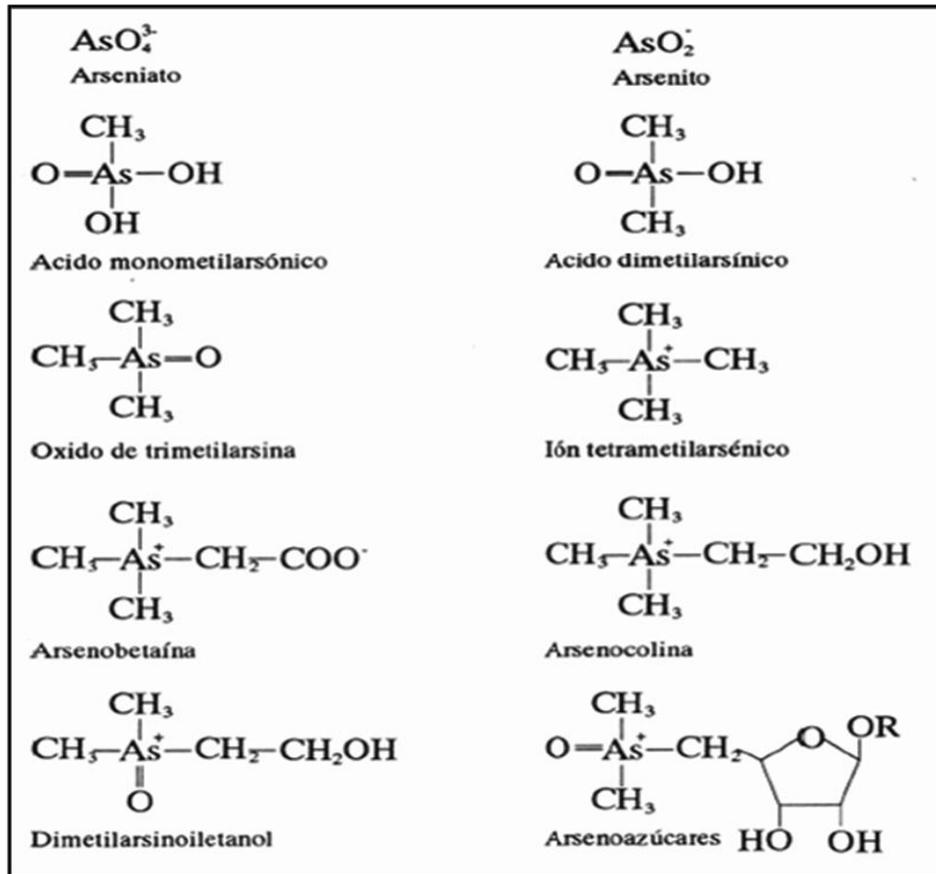


Figura 2. Especies orgánicas e inorgánicas de As ^[14].

Los efectos clínicos que se producen en el organismo debido al As del tipo inorgánico, varían según si el compuesto es inhalado a través del aire o si se ingiere a través del agua, ya que su toxicidad depende de la vía de absorción, así como el tiempo de exposición. Cuando la vía de absorción es respiratoria, las mayores afecciones que se producen son dolor de garganta e irritación de los pulmones e incremento de riesgo de cáncer pulmonar, también suelen producir desórdenes circulatorios y de los nervios periféricos, así como efectos sobre la piel. La absorción por vía oral, durante largos períodos de tiempo, produce arsenicismo, la cual es una enfermedad incurable que causa discapacidad, una consiguiente pérdida progresiva de la productividad y finalmente la muerte ^[12].

2.1.4. Métodos Clásicos para la Determinación de Arsénico

Las Técnicas utilizadas en la detección de especies de As en el medio ambiente y en muestras biológicas deben ser sensibles y selectivas, además de rápidas, para evitar la descomposición de la muestra. Por tal razón, la Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) se ha convertido en una técnica muy importante en la detección de Arsénico, ya que proporciona ultra-sensibilidad y puede ser combinado con otras técnicas de separación para el tratamiento de un analito. Otra técnica común para el estudio de Arsénico es la Generación de Hidruros (HG), ya que con ésta se obtienen bajos límites de detección, sin embargo esta técnica tiene como limitante que sólo algunas especies forman hidruros y, por consiguiente, suelen ser necesaria técnicas de descomposición ^[15].

Otras técnicas que suelen utilizarse para la determinación de este elemento son la Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado y la de Absorción por Horno de Grafito. De hecho organismos como la EPA, utilizan dichas técnicas en el análisis del As en agua potables según los métodos 200.8 Determinación de Metales y Elementos Traza en el Agua y los Residuos a través de Plasma Inductivamente Acoplado-Espectrometría de Emisión Atómica (ICP-EEA), el método Estándar 3113 B, método Espectrométrico de Absorción Atómica (AAS), además del método 200.7 de Determinación de Elementos Traza en el Agua a través ICP-MS ^[16].

A menudo es necesario realizar un acoplamiento de técnicas analíticas, para lograr tanto selectividad como sensibilidad. El acoplamiento directo de un dispositivo de separación con diversos dispositivos de detección permite una mejor especificidad y selectividad en el estudio de las especies de Arsénico. Las técnicas de separación en la especiación de Arsénico que se acoplan perfectamente con las técnicas de detección espectroscópicas, son la Cromatografía de Líquidos de Alta

Eficacia (HPLC), la Cromatografía de Gases (CG), la Cromatografía de Fluidos Supercríticos (SFC) y la Electroforesis Capilar (CE) ^[15].

2.1.5. Contaminación de Agua Potable por Arsénico

En pozos subterráneos de agua, el As puede existir en sus diferentes oxo-aniones dependiendo de las condiciones del medio: pH y potencial redox (Eh), en condiciones reductoras suaves y a bajos pH se encuentra como As (III) en la especie arsenito, HAsO_2 ; mientras que en aguas bien oxigenadas y a elevados pH, la forma más común del As es como As (V) en su especie arseniato, HAsO_4^{2-} .

En la figura 3, se presenta la dependencia entre el estado de oxidación de la especie de arsénico y las condiciones del medio: Eh y el pH. En condiciones oxidantes, el As (V) predomina sobre As (III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6,9); mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema acidez, el As (V) se encuentra como H_3AsO_4 y en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . En cuanto al As (III), en condiciones reductoras predomina su especie protonada H_3AsO_3 a pH inferior a 9,2 y sus respectivos oxo-aniones: H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y $\text{H}_2\text{AsO}_3^{3-}$, a pH básico ^[17].

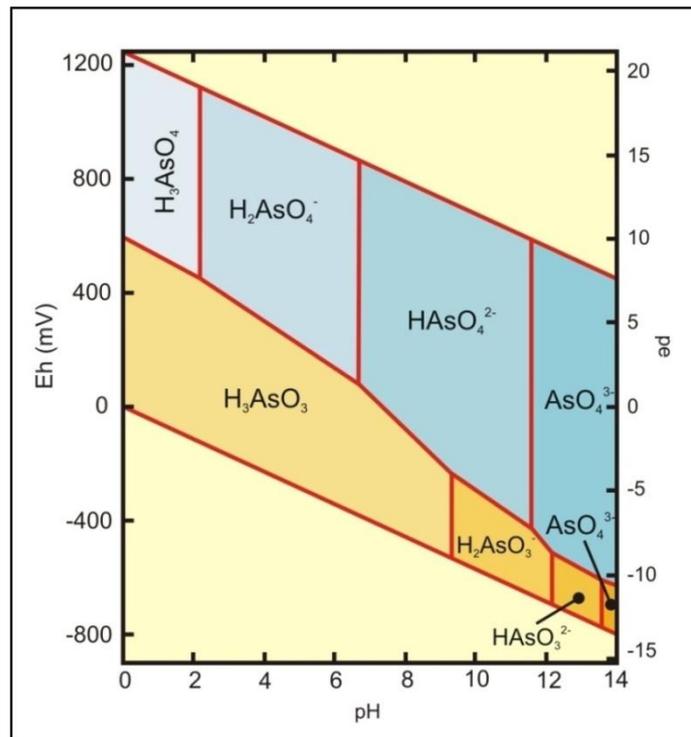


Figura 3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As–O₂–H₂O a 25°C y 1 bar de presión total ^[17].

En la actualidad, la contaminación del agua con ambas formas del As inorgánico: As (III) y As (V), constituye un grave problema ambiental y de salud pública. Esto debido a que en el preámbulo de la Declaración de Taiwán sobre la calidad del agua (2004), se indica que al menos 50 millones de personas consumen agua subterránea contaminada con As (III) y As (V), en 12 países de Asia. Los niveles de concentración del As (III) y As (V) en estas aguas, se encuentran por encima de los niveles máximos establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), de 10 µg/L y de 50 µg L⁻¹ respectivamente. El consumo por largo tiempo de agua contaminada con As en cantidades mayores a 10 µg/L, produce el Hidroarsenicismo Regional Endémico Crónico (HACRE), una enfermedad que causa desordenes en la piel y cáncer ^[18]. También en América Latina alrededor de cuatro millones de habitantes de zonas rurales consumen agua de pozos contaminadas con As; en países como Argentina, Bolivia, El Salvador, México, Nicaragua y Perú ^[3].

2.1.6. Métodos de Remediación de Arsénico en Agua

Debido a que la presencia de altas concentraciones de As (III) y As (V) en el agua potable se ha convertido en un grave problema de salud pública, recientemente se han desarrollado diversas estrategias para la remoción de As (III) y As (V) en agua mediante métodos de remediación. Para tal fin, se ha hecho uso de la afinidad química de ambas formas inorgánicas del As, tanto As (III) como As (V) por compuestos de hierro: óxidos e hidróxidos, así como también del metal en su forma elemental.

Cáceres y colaboradores ^[19], proponen la utilización de un lecho de limaduras de hierro para la inmovilización de las especies de arsénico inorgánicas como coprecipitados de hierro. El método utilizado consiste en pasar el agua contaminada a través de un lecho de arena con limaduras de hierro, dando lugar a la remoción de As (III) y As (V) de la solución. Una modificación a este procedimiento usa tres recipientes en serie; el primero tiene pequeños trozos de hierro y arena gruesa, el segundo carbón vegetal y arena fina y el tercero es el colector para el agua filtrada. Ensayos a escalas mayores demostraron que los filtros de hierro pueden remover eficientemente por más de ocho meses arsenito de aguas a niveles menores de 10 µg/L. Esta forma de eliminar el arsénico es muy apropiada para ser utilizada en pequeñas instalaciones ya que es una tecnología muy simple de operar y además utiliza materiales de muy bajo costo.

Campos y colaboradores ^[20], en su Estudio “Método alternativo para la purificación de Arsénico del agua” indican que la lana de acero es resistente a la presencia de concentración de As (III) y As (V), en una solución saturada con 12 g de As en 50 mL, a pH muy bajos, sin embargo después de 30 días de contacto se produce una desintegración de la misma. Las especies de As (III) y As (V) son retenidas en la lana de acero a través de un proceso de adsorción que depende de varios factores, dentro de los cuales se incluye el Eh-pH de la solución en equilibrio y la cantidad de elemento en solución. Cuando se sometió la lana de acero a

tratamiento químico con concentración mínima de As (III) y As (V), en la forma H_2AsO_4^- y H_3AsO_3 , se observó el fenómeno de adsorción. En soluciones con alta concentración de As, ocurrieron disoluciones del material de partida y la precipitación del material amorfo. Tales observaciones fueron realizadas sobre la lana de acero, que fue separada de la solución por filtración y enviada a un microscopio electrónico de barrido para obtener las imágenes que se muestran en la figura 4.

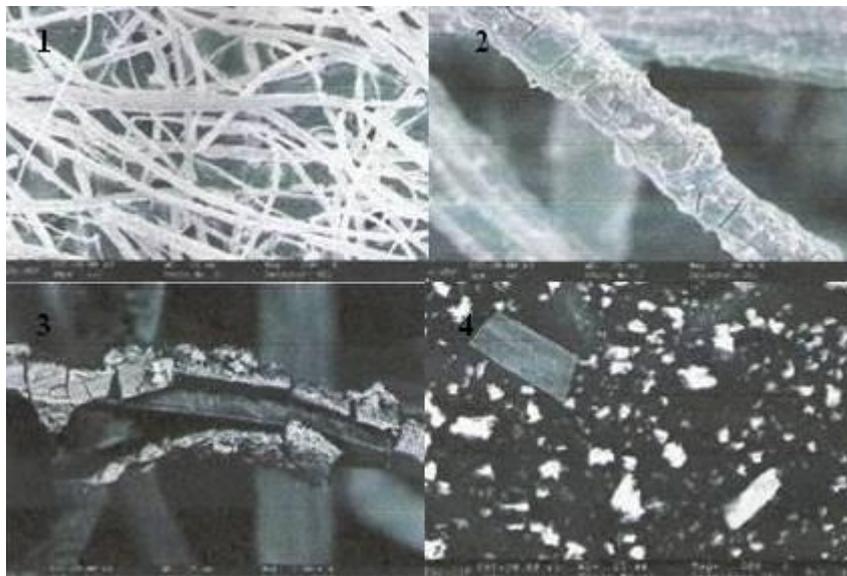


Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido de la lana de acero [20].

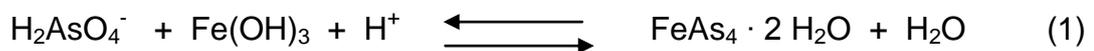
En la imagen 1, se observa la lana de acero sin tratar (material de partida), en las imágenes 2 y 3 se muestra la lana de acero después de 7 y 15 días de contacto respectivamente, y en la imagen 4 se observa la lana de acero ya desintegrada después de 30 días de contacto con la solución de As.

El mecanismo de reacción propuesto entre el As (III) y As (V) y el Fe de la lana de acero, es un proceso catódico, donde ocurre la reducción del As, debido a los electrones que surgen de la reacción anódica del Fe. Las reacciones posibles que se pueden dar entre el As (III) y As (V) y el Fe se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Reacciones globales de los pares Fe/As, seguido del potencial químico y de la energía libre de Gibbs.

Reaccion	E (V)	ΔG (Kj/mol)
$\text{Fe}_{(s)} + \text{AsO}_4^{3-}{}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{AsO}_2^-{}_{(aq)} + 4 \text{OH}^-{}_{(aq)}$	-0,27	+153,6
$\text{H}_3\text{AsO}_4{}_{(aq)} + \text{Fe}_{(aq)} + 2 \text{H}^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2{}_{(aq)} + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,00	-154,64
$3 \text{Fe}_{(s)} + 2 \text{AsO}_2^-{}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{As}_{(s)} + 8 \text{OH}^-{}_{(aq)}$	-0,24	+960,50
$3 \text{Fe}_{(s)} + 2 \text{AsO}_2^-{}_{(aq)} + 6 \text{H}^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{As}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,68	-903,18

A pesar de no existir estudios de la estequiometría química del material formado entre el As (III) y el As (V) y el Fe, al parecer se trata de la formación de un espécimen amorfo de Arseniato de Hierro $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20], la reacción química que describe el proceso es la siguiente:



Genc y colaboradores [21] indican que cuando se utilizan hidróxidos de Fe en la remoción de As en agua potable, se producen simultáneamente dos mecanismos: Uno de Coagulación y otro de Adsorción; el proceso de coprecipitación final se ilustra en la ecuación 2.



En esta reacción las especies H_2L^- representan aniones arseniatos como por ejemplo H_2AsO_4^- , las cuales se adsorben sobre los floculos de hidróxidos de hierro mediante la formación de complejos del tipo $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}$ [2].

2.1.7. Nanopartículas (Nps) Metálicas y Remediación de Arsénico

En vista de las propiedades de adsorción que presenta el As (III) y As (V) sobre metales de transición, tales como Fe, Cu, Zn, etc.; una propuesta interesante para el estudio de este elemento en aguas, es sintetizar Nps de estos metales y evaluar su interacción con el mismo. Las Nps se caracterizan porque al menos una de sus dimensiones se encuentra en un orden de tamaño entre 1 nm y 100 nm; éstas son más grandes que los átomos individuales y moléculas, pero más pequeñas que el conjunto macro. Por tanto presentan propiedades diferentes que dependen básicamente del tamaño de las mismas.

Las propiedades más importantes de las Nps son el incremento en el radio de la superficie (área o volumen), y su tamaño. El incremento del radio de la superficie, conduce a un creciente dominio de comportamiento atómico en la superficie de dichas partículas más de los que en el interior de la misma. La gran área superficial de una Np, es un factor crítico que permite una mayor adsorción de una especie determinada sobre su superficie, por lo que se deben favorecer los mecanismos de interacción entre dicha especie y aquella ^[4].

Debido a sus propiedades físicas, las Nps han sido utilizadas en procesos que impliquen fenómenos de adsorción sobre su superficie. Ejemplo de esto, es su uso en funciones de inmovilización de biomoléculas, catálisis de reacciones electroquímicas o como sistema de remediación donde la Np actúa como adsorbente. En particular las Nps de Fe, se caracterizan por presentar una considerable reactividad química, debido a su elevada superficie específica, la cual es del orden de 30 m²/g. Estas características las hacen especialmente aptas para adsorber e inmovilizar especies contaminantes y también promover procesos de óxido-reducción que permiten disminuir el impacto ambiental de una gran variedad de compuestos tóxicos. Tales propiedades pueden aprovecharse para remediar suelos contaminados o para tratar corrientes residuales de plantas industriales ^[22].

2.2. Síntesis y Fabricación de Nps Metálicas

Los principales métodos de fabricación de Nps, pueden clasificarse como físicos o químicos. Los métodos químicos consisten en un crecimiento en el número de Nps en un medio líquido donde se lleva a cabo una reacción química. Los métodos físicos más populares, son la molienda mecánica de partículas micrométricas, la nanolitografía, la pulverización catódica y la Ablación Laser (AL). Esta última técnica consiste en un proceso de remoción de material de una superficie sólida (u ocasionalmente líquida), irradiándola con un láser y será la utilizada, en esta investigación para obtener las Nps de O_xFe.

El proceso de fabricación de Nps por AL, consta de cuatro etapas: (una) vaporización, (dos) nucleación, (tres) formación de aglomerados y (cuatro) obtención final de las Nps (ver figura 5). En la primera etapa, debido a la irradiación del láser, el material es calentado por la energía absorbida y entonces se evapora.

La profundidad sobre la cual la energía del láser se absorbe y la cantidad de material removido, depende de las propiedades ópticas del material y de la longitud de onda del láser ^[23].

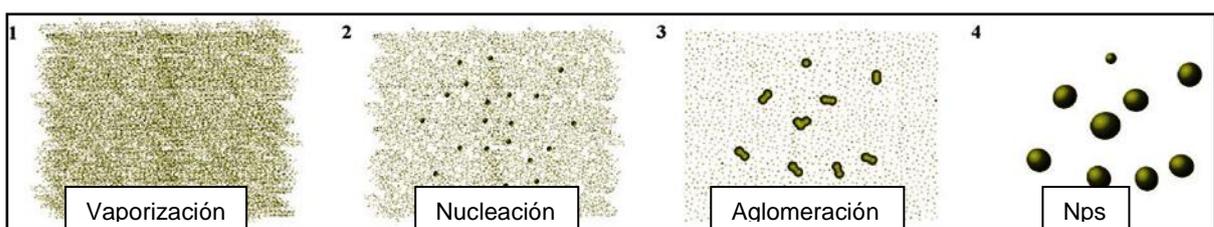


Figura 5. Proceso de síntesis de Nps por AL ^[24].

En la segunda etapa el material es típicamente convertido en un plasma, donde existen combinaciones de líquido y de diferentes especies de metal, las cuales presentan diversas temperaturas, presión y composición (ver figura 6) y en la tercera etapa los núcleos se comienzan a aglomerarse para que ocurra el proceso de formación de las Nps que es la última etapa.

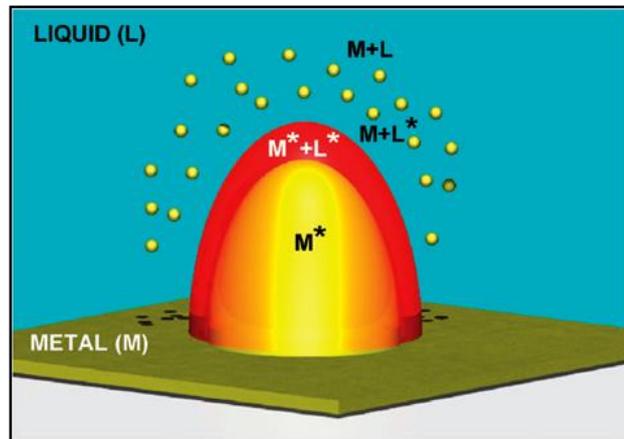


Figura 6. Plasma formado en la ablación sobre la placa metálica.
 El * Indica estados excitados o ionizado ^[24].

Las Nps tienen diferentes formas de interactuar unas con otras. Pueden permanecer libres o agruparse dependiendo de las fuerzas de interacción atractivas o repulsivas entre ellas ^[24].

2.2.1. Caracterización del Tamaño de Nps Metálicas

El tamaño de las Nps es tan reducido que solo pueden ser detectadas por Microscopios Electrónicos, sin embargo en los últimos 20 años se ha venido desarrollando la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Esta técnica es típicamente empleada en la medición de distribución de tamaño de partículas obteniéndose muy buenos resultados ^[25, 26], tanto así que es posible medir partículas de tamaño menores a 1nm.

La técnica DLS consiste en hacer incidir un haz monocromático de luz, tal como un Láser, sobre una solución que contiene partículas en movimiento browniano, éstas provocan cambios en la dirección del haz incidente gracias a la fluctuación de la constante dieléctrica en la solución, produciéndose un cambio en el campo eléctrico del haz ^[27, 28].

2.2.3. Propiedades Ópticas de Nps Metálicas

Los fenómenos de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) sobre superficies de partículas metálicas y el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, permiten explicar las propiedades ópticas de las Nps metálicas.

El fenómeno de SPR en Nps metálicas, consiste en la interacción de un fotón con un electrón alrededor la periferia de la Np, que produce una serie de vibraciones colectivas del resto de los demás electrones, originando dicho fenómeno (ver figura 7). La condición a la cual esto ocurre es que los momentos cinéticos del fotón y del electrón sean iguales.

La presencia de estos modos plasmónicos ópticamente activos, origina una banda intensa de absorción y una de dispersión en la zona del espectro visible y del infrarrojo cercano.

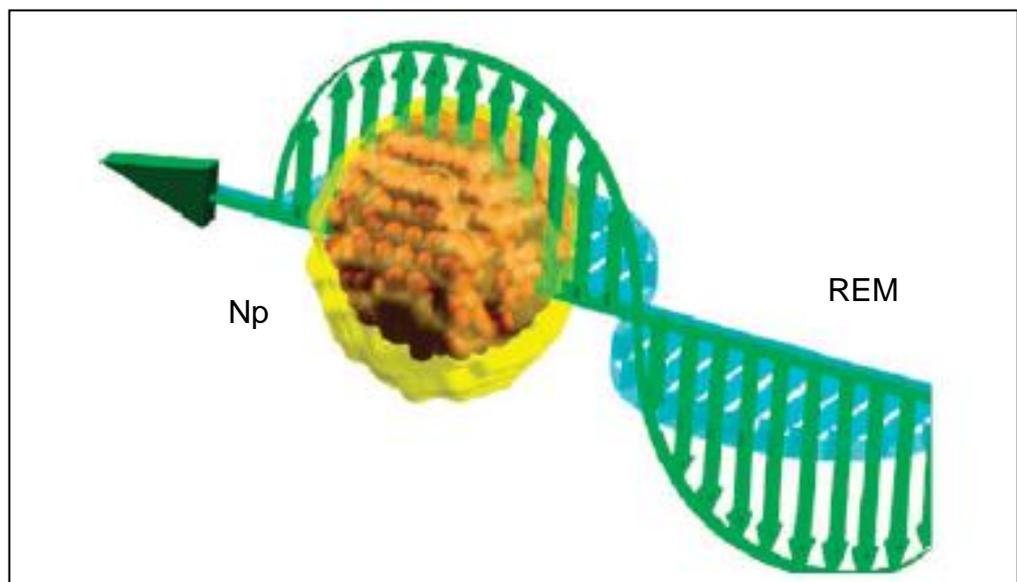


Figura 7. Modelo de interacción de radiación electromagnética (REM) con una Np metálica.

El fenómeno de SPR también se puede explicar según el siguiente modelo: un campo electromagnético penetra el volumen de un determinado número de Nps, éste produce un desplazamiento de los electrones de conducción libres con respecto a la red iónica del metal. En la superficie se produce una carga de signo opuesto al resto de los elementos en la partícula, la cual muestra un campo local de restauración. Los electrones desplazados de la Np y el campo de restauración representan un oscilador, cuyo comportamiento es definido por la masa efectiva del electrón, la carga, la densidad electrónica y la geometría de la Np^[29] (Ver figura 8).

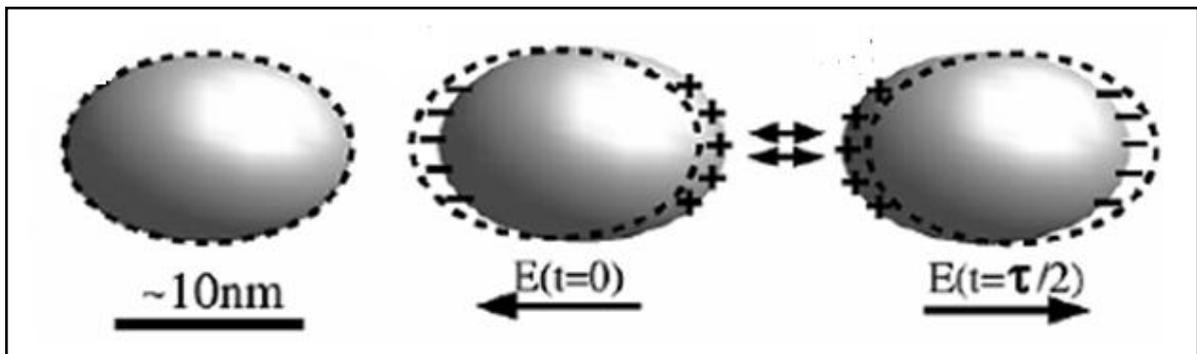
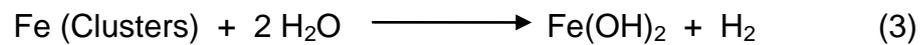


Figura 8. Ilustración del fenómeno de plasmón superficial^[29].

3. Antecedentes

3.1. Fabricación y Caracterización de Nps de Hierro

Peisheng y colaboradores ^[30], realizaron un estudio sobre la obtención de Nps de FeO por la AL en un medio líquido y sus propiedades ópticas. Estos autores describen el proceso de formación de Nps de FeO en tres etapas; (uno) la incidencia de un pulso laser sobre la placa de hierro produce un plasma a alta temperatura y a alta presión en la interfase sólido-líquido; (dos) se forman aglomerados (clúster) de Fe debido a la expansión adiabática del plasma caliente y (tres) finalmente el plasma se extingue y por interacción con las moléculas de surfactante en la periferia de la solución se induce una reacción química con el agua y se obtienen Nps de Fe(OH)₂. Estas se transforman en Nps de FeO debido a la alta temperatura y la alta presión en el sistema. El proceso se ilustra en las siguientes ecuaciones:



Parkash y colaboradores ^[31], realizaron un estudio sobre las propiedades ópticas de Nps de Fe cerivalente obtenidas por electro-explosión de alambres. En la figura 9, se presenta el espectro de absorción de UV-Visible de las Nps de Fe en agua, se observan dos máximos de absorción principales: un pico a una $\lambda = 264$ nm y una banda ancha a 352 nm. El primer pico a 264 nm se atribuye a transiciones electrónicas de los átomos de Fe, mientras que la banda a 352 nm es producto del fenómeno de resonancia plasmónica superficial. El ensanchamiento de la banda se atribuye a los efectos de confinamiento cuántico, el cual se produce a medida que disminuye el tamaño de las partículas. En estas condiciones durante el proceso de absorción óptica, un número significativo de los electrones que se encuentran en los niveles de energía fundamentales de las Nps no son transferidos a los estados de mayor energía de la superficie plasmónica.

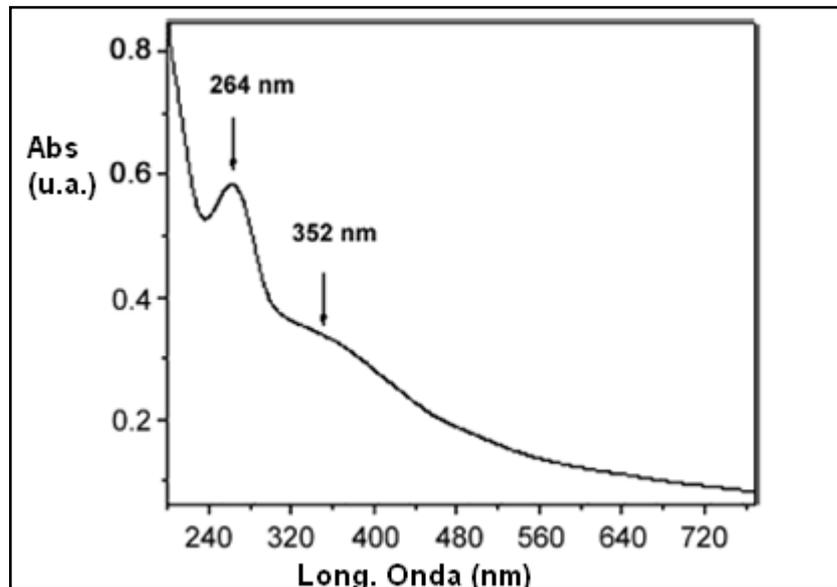


Figura 9. Espectro de absorción de Nps de Fe dispersas en agua ^[31].

Otros autores ^[32] han encontrado propiedades ópticas similares, reportando bandas de SPR entre 300 nm y 325 nm en Nps de Fe recubierta en su superficie de óxidos de Fe.

3.2. Remoción de Arsénico utilizando Nps Metálicas

Morgada y colaboradores ^[8], realizaron un estudio sobre la remoción de As (V) utilizando Nps de Fe cerovalentes, ellos demostraron que con una baja concentración de Nps de Fe en un intervalo entre 0,05 – 0,1 g/L, se alcanzó un elevado porcentaje de remoción del As (V), mayor al 90 % después de transcurrido un tiempo de 150 minutos. La alta capacidad de remoción del As (V), fue atribuida a la gran área superficial de las Nps de Fe y su elevada reactividad química.

Raj y colaboradores ^[9], estudiaron la cinética de reacción entre las Nps de Fe y el As (V). Estos realizaron experimentos de adsorción de As (V) a diferentes valores de pH. En la figura 10 se presenta el porcentaje de adsorción del As (V) sobre las Nps en función del pH en estudio. Ellos encontraron que a valores de pH

ácidos y neutros la adsorción de As (V) sobre las Nps de Fe es más eficiente que a valores de pH básicos.

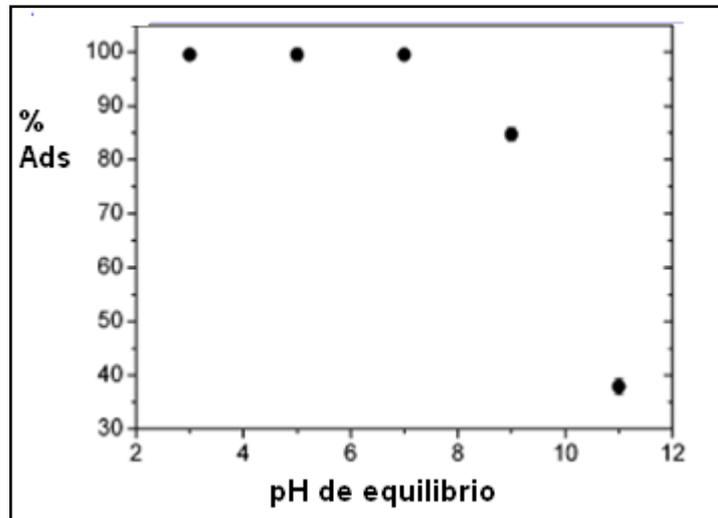


Figura 10. Porcentaje de adsorción de As (V) sobre Nps de Fe en función del pH ^[9].

Martinson y colaboradores ^[33], realizaron un estudio sobre la adsorción de As (III) y As (V) de muestras de aguas subterráneas, utilizando como adsorbente Nps de CuO; encontraron que estas Nps presentan una alta capacidad de adsorción para As (III) de 26,9 mg/g y para As (V) de 22,6 mg/g, en un intervalo de pH entre 6 y 10. A este pH se observó una menor competencia con respecto a los otros aniones presentes en la muestra.

Nabi y colaboradores ^[34] evaluaron el potencial de adsorción de As (III) y As (V) sobre Nps de TiO₂ puras y dopadas con Fe. Los autores encontraron que la capacidad de remoción de As (III) y As (V) del agua potable fue más eficiente utilizando las Nps de TiO₂ dopadas con Fe y adicionalmente indicaron que hay un decrecimiento en la adsorción a valores de pH mayores que 7.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Evaluar el proceso de remoción de As (V) utilizando Nps OxFe como sistema adsorbente.

4.2. Objetivos Específicos

- Optimizar las variables experimentales para la síntesis de Nps OxFe mediante la técnica de Ablación Laser.
- Caracterizar las Nps respecto a sus propiedades físicas y propiedades ópticas, mediante las técnicas de Dispersión Dinámica de la Luz y de Espectroscopia UV – Visible respectivamente.
- Estudiar el cambio en las propiedades ópticas de las Nps OxFe posterior al proceso de remoción de As (V).
- Evaluar la influencia del pH sobre el proceso de adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe.
- Evaluar la capacidad de adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe.
- Validar el uso de Nps OxFe en la determinación de As (V) en muestras reales de agua potable.

5. Metodología Experimental

5.1. Reactivos y Solventes

- Agua destilada.
- Etanol (99,8 % , Sigma Aldrich Laborchemikalien GmbH).
- Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) (95 % . Scharlau Chemie).
- Arseniato de Sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (98,5 % . Merck).
- Placa de Hierro 99 % de pureza.
- Acido Clorhídrico (37 % , Sigma Aldrich Laborchemikalien GmbH).
- Hidróxido de Sodio (97 % , Sigma Aldrich Laborchemikalien GmbH).

5.2. Materiales

- Espejos Dicroicos.
- Lentes Acromáticas.
- Celdas de Cuarzo marca NSG Precision Cells (camino óptico de 1 cm y volumen de 0,7 mL).
- Viales, pipetas, micropipetas, beackers, balones aforados, fiolas y otros materiales de laboratorio.

5.3. Equipos e Instrumental

- Laser de Nd: YAG, (granate de itrio y aluminio dopado con neodimio; Nd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), modelo Surelite II, con pulsos de 8 ns, frecuencia de 10 Hz, longitud de onda variable: Fundamental ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), segundo armónico ($\lambda = 532 \text{ nm}$) y tercer armónico ($\lambda = 355 \text{ nm}$).
- Espectrofotómetro de Absorción Molecular de doble haz, marca THERMO (Electrón Corporation), modelo NICOLET EVOLUTION 300. Este equipo consta de una Lámpara de Arco de Xenón de rango espectral entre 200 nm y 1000 nm. El sistema de detección consiste de un fotomultiplicador con un rango espectral entre 180 y nm 1000 nm.

- Equipo de Dispersión Dinámica de Luz diseñado en el laboratorio de espectroscopia laser de la Escuela de Química (UCV).

5.4. Procedimiento Experimental

5.4.1. Generación de Nps OxFe

Para la estabilización de las Nps OxFe se utilizó el surfactante Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) como medio estabilizante. Para ello se preparó una solución de SDS en agua de concentración $4,5 \times 10^{-2}$ M, la cual se filtró a través de un filtro milipore de $0,45 \mu\text{m}$. Todo el material de vidrio se lavó con etanol y se secó muy bien de manera de evitar la presencia de polvo o partículas las cuales puedan favorecer la agregación de las Nps generadas dentro del vial.

El montaje experimental se presenta en la figura 11, el haz incidente del Laser Nd: YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) se enfoca a través de los espejos dicróicos "D", los cuales funcionan como reflectantes de dicho haz y permiten dirigirlo en una dirección específica. Luego, este haz se concentra en una lente Acromática "A", de forma de aumentar su energía previo al proceso de ablación del metal. En el vial "V", se encuentra la placa de Fe inmersa dentro de la solución de SDS (4 mL o 5 mL). Es importante controlar el volumen de surfactante agregado, ya que si se agrega menos, se corre el riesgo del sobrecalentamiento del solvente seguido de la evaporación del mismo debido a la ablación, lo cual altera el camino óptico del laser hacia la placa de hierro; entonces es por ello que un mayor volumen de solución permite disipar el calor generado.

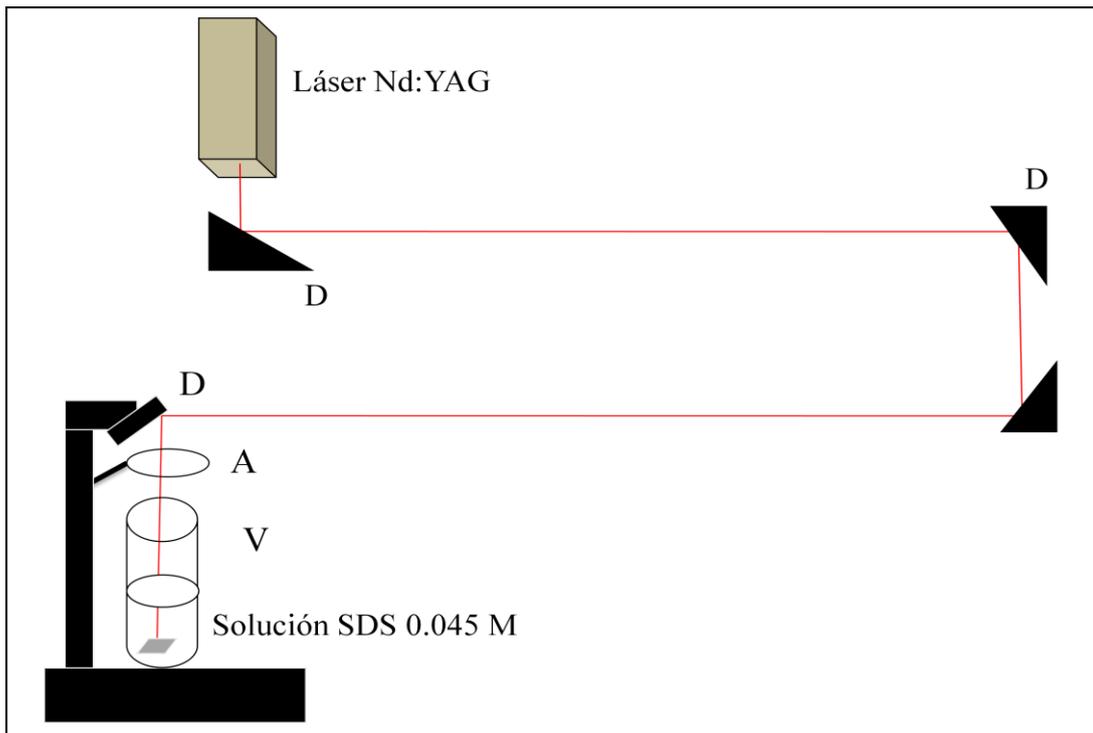


Figura 11. Montaje experimental para la generación de las Nps.

Las condiciones del proceso de ablación fueron las siguientes: Energía promedio del láser de 146,5 mJ / pulso con un spot de 0,45 mm de diámetro y un área de 0,00145 cm². A medida que el láser incide sobre la placa metálica, la solución cambia su color de incolora a amarillo, lo que indica la presencia de Nps de OxFe en el medio. El proceso de Ablación fue realizado durante 15 minutos aproximadamente. Una vez finalizada la ablación se retiró el vial y se trasvaso la solución con Nps a un vial limpio y previamente rotulado. Por último, se lavo el vial de ablación y la placa de hierro con etanol para ser utilizados nuevamente.

La densidad de potencia o irradiancia del láser que incide sobre la placa de Fe fue de 1,25 GW/cm² y se cálculo mediante la siguiente ecuación:

$$I = \frac{E_{\text{prom}}}{t_{\text{pulso}} A_{\text{spot}}} \quad (5)$$

Donde I es la irradiancia (GW/cm^2), E_{prom} es la energía promedio de cada pulso (GJ), t_{pulso} es el tiempo de duración de cada pulso (s) y A_{spot} es el área del spot del láser (cm^2).

5.4.2. Caracterización del Tamaño de las Nps OxFe

El equipo de Dispersión Dinámica de Luz (ver figura 12) consta de un láser de He-Ne de 635 nm como fuente de excitación, dos espejos que dirigen el haz del láser hacia dos polarizadores: el primero atenúa la intensidad del haz incidente, y el segundo hace que la luz se polarice verticalmente. Luego el haz entra a la cámara que contiene la celda por medio de un orificio o rendija, entra en contacto con la solución y se produce la dispersión de la luz; como detector se utiliza un fotomultiplicador que está colocado a un ángulo con respecto a la luz incidente. La corriente de salida llega a un amplificador, luego pasa por la interfaz de adquisición de datos y llega al computador.

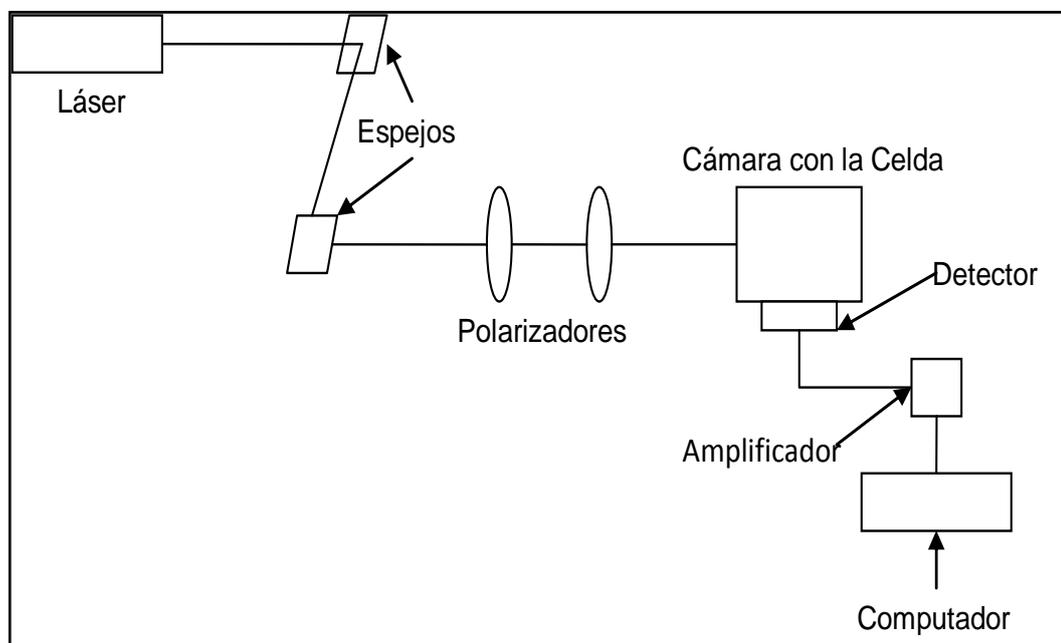


Figura 12. Montaje experimental para realizar las medidas de DLS y caracterizar el tamaño de las Nps de OxFe.

Para la calibración del equipo se utilizan varias soluciones, que contienen Nps de látex de tamaño conocido, se hacen varias réplicas y se determina la diferencia entre el diámetro de la partícula y el valor obtenido experimentalmente.

Para realizar la medición, una vez encendido el láser y el amplificador, se inicia el programa de adquisición de datos; luego se enciende el detector, se coloca la muestra, se adquiere la medida y se guarda el archivo con la curva obtenida.

5.4.3. Preparación de Soluciones

Se preparó una solución Madre con Na_2HAsO_4 , la cual contiene 1000 mg/L de As (V); y a partir de ésta, se hizo una dilución para obtener una solución sub-madre de concentración de 10 mg/L de As (V). De esta última solución, se prepararon diariamente por dilución adecuada, disoluciones de As (V) a diferentes niveles de concentración. A estas soluciones se le agregan volúmenes iguales de Nps de OxFe de forma de evaluar el proceso de adsorción del analito.

5.4.4. Espectroscopia UV-Visible

Los espectros de absorción UV-Visible de las soluciones de las Nps OxFe y de las soluciones de Nps OxFe – As (V) se obtuvieron en un intervalo de longitudes de onda entre 280 y 500 nm utilizando el espectrómetro de absorción Molecular. Se emplearon cubetas de cuarzo perfectamente limpias como contenedores de muestra. Los valores de absorbancia obtenidos para cada una de las soluciones se normalizaron respecto al volumen final de cada solución y respecto a la absorbancia de las Nps OxFe antes de su interacción con As (V).

5.4.5. Efecto del pH sobre las Propiedades Ópticas de las Nps OxFe

Con la finalidad de estudiar los cambios en los espectros de las Nps OxFe respecto al pH de la solución, se llevo a cabo el siguiente experimento: Se tomaron 6 viales y a cada uno se le agrego 0,6 mL de Nps OxFe. Luego, se ajusto el pH de todas las soluciones en un intervalo entre 1 y 12, utilizando soluciones de HCl y NaOH 0,1 M. Se tomo el espectro UV-visible de cada una de las soluciones y se analizaron las diferencias entre cada espectro.

5.4.6. Determinación de la Capacidad de Adsorción de las Nps OxFe

La capacidad de Adsorción del As (V) sobre las Nps OxFe, se definió según la siguiente ecuación:

$$C_{ads} = 1 - A_{norm} \quad (6)$$

$$A_{norm} = \frac{A_{Nps\ OxFe-As}}{A_{Nps\ OxFe}} \quad (7)$$

Donde A_{norm} es la absorbancia normalizada; $A_{Nps\ OxFe}$ es la absorbancia de las Nps OxFe y $A_{Nps\ OxFe - As}$ es la absorbancia de las Nps OxFe en presencia de As (V), todas a una $\lambda=333$ nm.

Con la finalidad de evaluar el efecto del pH en la capacidad de adsorción de As (V) sobre Nps OxFe, se llevo a cabo el siguiente experimento: Se agregó un volumen fijo de 0,6 mL de Nps y un volumen de 500 μ L de una solución de As (V) de 10 mg/L en diferentes viales (6), de forma de obtener disoluciones de Nps OxFe en presencia de una solución de As(V) de concentración final de 4,1 mg/L. Posteriormente, se ajustó el pH de las soluciones en un intervalo entre 1 y 12, utilizando HCl y NaOH 0,1 M. Por último, se adquiere el espectro UV-visible de cada una de las soluciones; el cambio en la absorbancia a la $\lambda=333$ nm, del espectro de las soluciones de Nps OxFe en presencia de As (V) con respecto al espectro original

de las Nps OxFe, permitió estimar la cantidad de As(V) adsorbida y su dependencia con el pH.

5.4.7. Isotermas de Adsorción del As (V) sobre las Nps OxFe

Una vez que se obtiene el pH óptimo para la adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe, se utilizó el modelo de Langmuir en la construcción de isotermas de adsorción del As (V). Dicho modelo es descrito en la siguiente ecuación:

$$S_{eq} = \frac{S_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (8)$$

Donde S_{eq} (mg/g) es la concentración de equilibrio adsorbida, la cual se define como la C_{ads} , C_{eq} (mg/L) es la concentración de equilibrio de soluto, que equivale a la concentración de As (V) añadida; $S_{m\acute{a}x}$ (mg/g) es la máxima concentración de soluto y K_L es la constante indicativa de la capacidad de adsorción del adsorbente en este modelo.

Este modelo puede escribirse de forma lineal, según la siguiente expresión:

$$\frac{1}{S_{eq}} = \frac{1}{K_L S_{max} C_{eq}} + \frac{1}{S_{max}} \quad (9)$$

Para la construcción de las isotermas de adsorción de As (V) se llevo a cabo el siguiente procedimiento: Se añade un volumen fijo de 0,6 mL de solución de Nps de OxFe en 7 viales previamente lavados y secos. A seis de estos viales se les añade volúmenes variables de una solución de As (V) de 10 mg/L, (150 μ L, 350 μ L, 500 μ L, 700 μ L, 900 μ L y 1200 μ L) para así obtener disoluciones de Nps de Fe en presencia de soluciones de As (V) en un intervalo de concentración de 0 a 7 mg/L. Todas las soluciones se ajustaron a pH 1, con una solución de HCl 12 M. La C_{ads} se calculó después de transcurrido el tiempo de equilibrio (15 min).

Para obtener la masa de Nps OxFe se llevo a cabo el siguiente procedimiento: Se centrifugó una solución que contenía Nps por un tiempo de 15 minutos, se separó el sobrenadante y el sólido remanente se dejó secar a temperatura ambiente por varios días, finalmente se pesó el sólido obtenido en una micro balanza ($\pm 0,01$ mg).

5.4.8. Determinación de As (V) en Agua Potable

Con el propósito de evaluar la metodología de la remoción de As (V) mediante Nps de OxFe, como un posible método de determinación de As (V) en muestras de agua reales, se analizó la correlación entre los datos de la A_{norm} ($\lambda=333$ nm) en las soluciones de Nps OxFe después de su reacción con As (V) y la concentración añadida de este analito. Para ello se prepararon disoluciones de Nps OxFe en presencia de As (V) en un rango de concentración de 0 a 5 mg/L, de la misma forma como en el experimento de las isotermas de adsorción. Luego se realizó la adquisición del espectro de absorción de cada una de las soluciones preparadas con Nps OxFe en presencia de As (V) y se comparó con el espectro de las Nps originales, para obtener la A_{norm} . Finalmente se realizó el análisis entre los datos de A_{norm} y la concentración de As (V) añadida, de forma de encontrar el modelo matemático que mejor se ajuste a la correlación entre ellos.

Tres replicas de agua potable y de agua de grifo se enriquecieron con 3 mg/L de As (V). Las soluciones se pusieron en contacto con Nps OxFe y se determinó la absorbancia de la muestra de forma similar a los experimentos descritos anteriormente. El porcentaje de recuperación se determinó mediante interpolación lineal sobre una curva de calibración construida con Nps OxFe en presencia de As (V) mediante ajuste por mínimos cuadrados. La exactitud del método será expresada como el porcentaje de recuperación.

6. Resultados y Análisis

6.1. Generación de Nps de OxFe

En este trabajo, el proceso de formación de Nps OxFe puede explicarse estudiando el plasma generado sobre la placa metálica por el láser que se confina dentro de la columna de líquido de la solución. La pluma del plasma se expande adiabáticamente a velocidad supersónica, produciendo una elevada presión y temperatura que provoca el rompimiento de la superficie de las partículas a escala nano. Posteriormente éstas se aglomeran formando agregados de hierro, que sufren reacciones químicas de oxidación acuosa, formando $\text{Fe}(\text{OH})_2$; de igual forma al reaccionar con el oxígeno de medio, probablemente se forman moléculas de FeO y Fe_2O_3 en la periferia de la Np, que pasiva las capas externas de las Nps. El proceso descrito anteriormente, está acorde a estudios previos de fabricación de Nps de FeO por AL, como el reportado por Peisheng y colaboradores ^[30].

Es probable, que el núcleo de las Nps OxFe fabricadas, consista en Fe metálico formado en las etapas previas de la ablación y que no alcanza a interactuar químicamente con el medio circundante. Esto también ha sido reportado en la literatura, por Sun y colaboradores ^[35], quienes proponen un modelo teórico de las Nps de Fe, que lo representan como superficies esféricas con un núcleo de hierro metálico y capas externas formadas principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro.

Finalmente, las Nps OxFe obtenidas, sufren un proceso de encapsulamiento por el SDS, donde la parte hidrofóbica se orienta sobre la superficie de las partículas y las colas hidrofílicas en su periferia. Los efectos de repulsión electrostáticos en la capa externa de las Nps OxFe, evitan su agregación y por tanto su crecimiento. Se produce entonces una solución coloidal estable con un tamaño de partículas cada vez más pequeño, conforme aumenta la concentración del surfactante.

Experimentalmente un cambio de color de la disolución de incoloro a amarillo indica la formación de las Nps.

Un proceso idéntico al de formación de Nps OxFe por AL, ha sido propuesto por Singh ^[36] para explicar la formación de Nps de ZnO, donde el grupo Zn sufre una oxidación con la producción acuosa de Zn(OH)₂, formando moléculas ZnO después de la disociación.

6.2. Caracterización de las Nps OxFe

En la Figura 13 se muestran los espectros de absorción UV – Visible de las soluciones de Nps OxFe en medio básico (Figura 13 A) y en medio ácido (Figura 13 B). En ambos casos se observa un pico bien definido a 200 nm y una banda ancha en el rango que esta entre 230 y 380 nm. La señal a 208 nm es atribuida por diferentes autores al confinamiento cuántico que provoca un corrimiento hacia el azul ^[30, 31]. En el espectro de la solución de Nps OxFe en medio ácido se observa una banda adicional a 330 nm. Ambas bandas son atribuidas al fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) en las Nps OxFe. El ensanchamiento de las bandas se atribuye al hecho de que el ancho de una banda de SPR es inversamente proporcional al radio “r” de la partícula de tamaño inferior a unos 20 nm ^[37, 38]. En las Nps OxFe obtenidas, el diámetro promedio de las partículas es de 20 nm (ver figura 14) con un diámetro mínimo de 10 nm y un diámetro máximo de 45 nm; con lo cual estas Nps pueden experimentar confinamiento cuántico, tal y como se observa en los espectros de absorción UV-Visible.

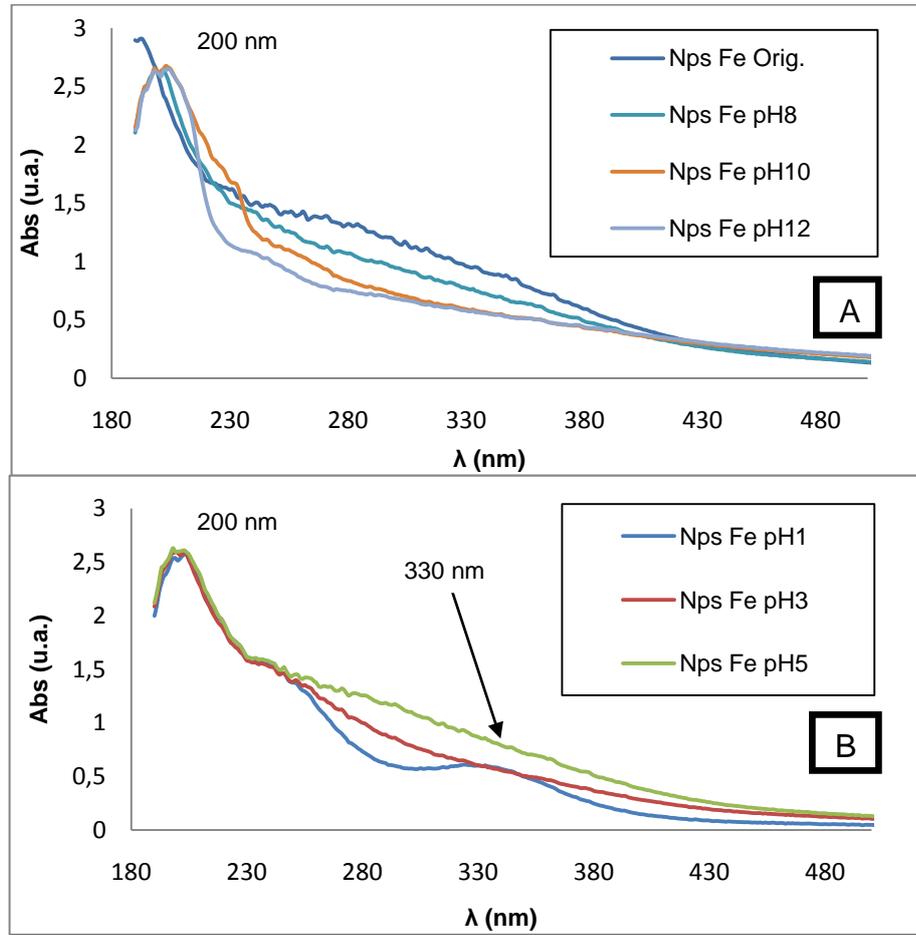


Figura 13. Espectros UV-Visible de Nps de OxFE a diferentes pH: A) en medio básico y B) en medio ácido.

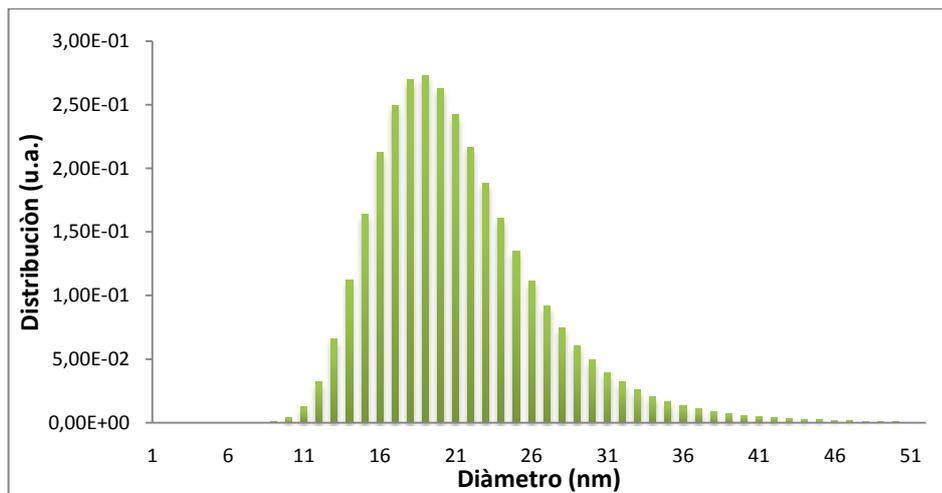


Figura 14. Distribución de tamaño de las Nps de OxFE.

Resultados similares a los obtenidos en este trabajo han sido reportados previamente en la literatura. Parkash y colaboradores ^[31] encontraron un pico, en el espectro de absorción de Nps de Fe disueltas en agua, aproximadamente a 352 nm y lo atribuyen al fenómeno de SPR, este pico es ancho debido a los efectos de confinamiento de cuántico de los electrones el cual ocurre en la superficie de las Nps, donde un número significativo de electrones no son transferidos a la superficie plasmónica durante la absorción óptica debido a que los niveles de energía son discretos y ampliamente espaciados entre sí. Basu y Chakravorty ^[32] reportaron la presencia de un pico de absorción entre 300 nm y 352 nm para Nps de Fe las cuales presentan una cubierta de óxido de Fe, encapsuladas en vidrio, este pico fue asignado a los plasmones superficiales. Morgada y colaboradores ^[8] reportan un máximo de absorción para Nps de Fe a 238 nm, también atribuido al fenómeno de SPR.

Las propiedades de las Nps O_xFe con respecto al pH del medio, pueden explicarse de acuerdo al punto isoeléctrico de las Nps de Fe el cual se obtiene a un valor de pH de 7,7 aproximadamente ^[9, 39] y a las diferentes cargas que se generan en la superficie de las Nps dependiendo del pH del medio. A valores de pH mayores a 7 ocurre la siguiente reacción química:



Esto indica que a pH básico las Nps adquieren una carga superficial negativa y entonces se produce un efecto inducido de repulsión entre las partículas que inhiben el efecto del fenómeno SPR, lo que trae como consecuencia una disminución en la intensidad de la banda. En el caso contrario, cuando el pH del medio es ácido, las Nps pueden adquirir una carga superficial positiva produciendo efectos de repulsión entre las partículas cargadas. Además a pH 1 se observa una reducción en el ensanchamiento de dicha banda, esto puede ser atribuido a que a valores de pH por debajo de 3, los óxidos e hidróxidos de hierro pasan a estar

disueltos en solución como Fe^{+2} y Fe^{+3} . En estas condiciones, se obtiene una banda de plasmónes de superficie más aguda ($\lambda=330$ nm).

6.3. Adsorción del As (V) Sobre las Nps de OxFe con Respecto al pH

En la figura 15, se presentan los espectros de soluciones de Nps OxFe y sus espectros en presencia de As (V) a diferentes pH. Como se puede observar, en todo el rango de pH, se observa una disminución en la absorbancia en los espectros de Nps OxFe en presencia de As (V) con respecto a los espectros de Nps OxFe, en el intervalo entre 330 y 340 nm. Esta disminución se debe a que el As (V) se adsorbe sobre las Nps OxFe quedando una menor cantidad de los electrones superficiales en las Nps OxFe que sean susceptibles de experimentar el fenómeno de SPR.

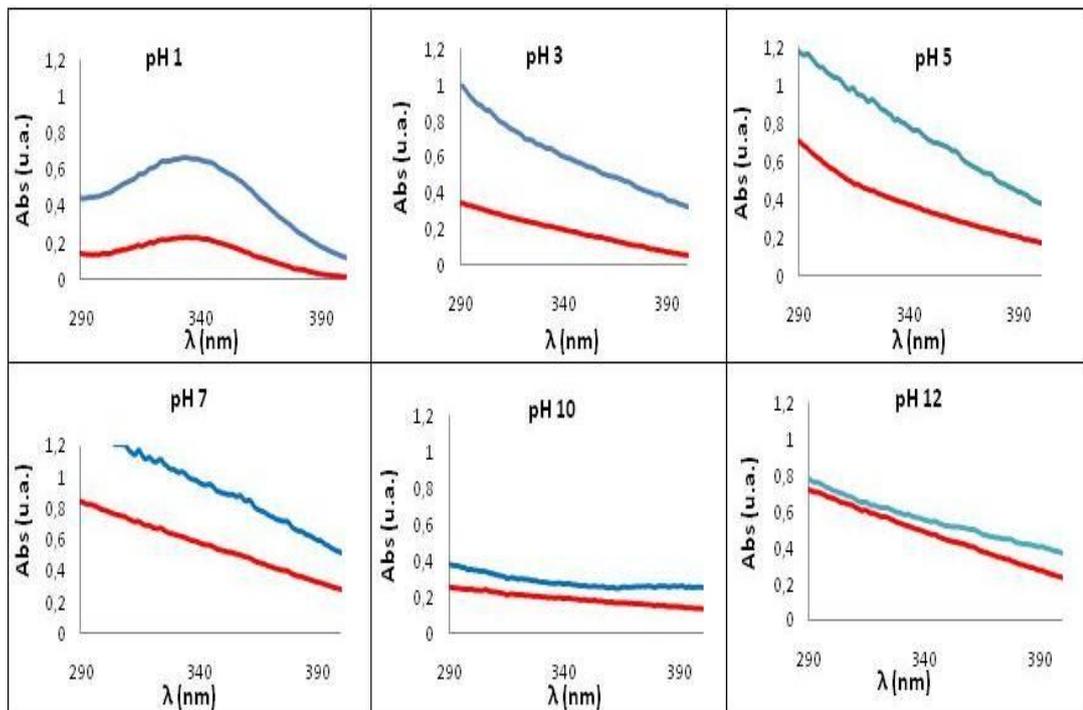


Figura 15. Comparación de espectros de Nps de OxFe antes y después de la adsorción de As (V) a diferentes pH.

(--- Espectro de Nps OxFe. --- Espectro de Nps OxFe – As).

Si se comparan los espectros a los diferentes valores de pH se puede observar que en medio ácido (pH 1, 3, 5) no hay un cambio aparente entre las absorbancias ($\lambda = 330$ nm) de las Nps OxFe con respecto a las Nps OxFe – As, mientras que en medio básico (pH 7, 10, 12) se observa una disminución entre dichas absorbancias. Esto indica que la mayor adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe se da a pH menores que 7, y se observa una tendencia opuesta a pH básico.

En la figura 16 se presenta la cantidad de As (V) removida en función del pH. Se puede observar que la máxima adsorción de As (V) ($\approx 70\%$) se obtiene a valores de pH ácido (1 y 3), y a medida que el pH aumenta, la adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe disminuye, hasta alcanzar un valor mínimo ($\approx 10\%$) a un valor de pH 12.

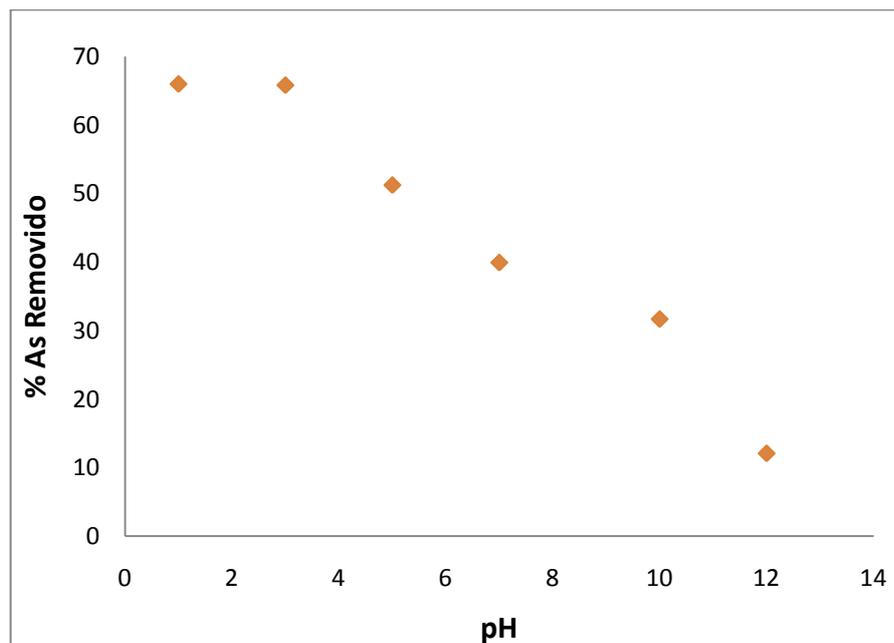


Figura 16. As (V) removido con Nps de OxFe en función del pH.

Los resultados obtenidos en la adsorción de As (V) respecto al pH consistentes con los reportados en la literatura; Raj y colaboradores ^[9] encontraron una adsorción del 100 % de As (V) sobre Nps de Fe (0) en el intervalo de pH 3 a 7, mientras que a pH 9 la adsorción decrece a 84 % y a pH 11 llega a 37,9 %. Una explicación de estos resultados es que en el rango de pH de 2 a 7 son

predominantes los oxo-aniones de As (V): H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , los cuales se adsorben sobre las Nps OxFe mediante la formación de complejos mono-dentados y bi-dentados, a través de interacciones electrostáticas entre la superficie de las Nps cargadas positivamente que actúan como sitios activos para que estos oxo-aniones cargados negativamente puedan adsorberse.

Las reacciones que describen este proceso de adsorción de As (V) sobre as Nps de OxFe son las siguientes:



Las ecuaciones 11 y 12 ^[40] describen la formación de especies de Fe cargadas positivamente en la superficie de las Nps, las cuales son capaces de adsorber a los oxo-aniones de As (V) tal y como se ilustra en la ecuación 13.

6.4. Isoterma de Adsorción de As (V) sobre las Nps de OxFe

En la figura 17, se presenta la isoterma de adsorción de las Nps OxFe. Se puede observar que la máxima concentración de equilibrio adsorbida es alcanzada a 6,3158 mg/L de As (V), lo que indica que en este punto se detiene la adsorción del analito sobre las Nps OxFe produciéndose la saturación del sistema. Esto constituye una evidencia experimental de que el proceso de adsorción de As (V) se lleva a cabo mediante la reacción química de acomplejamiento anteriormente descrita. Los datos de la isoterma de adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe se ajustan al modelo lineal de Isoterma de Langmuir (ver figura 18), el cual presenta un coeficiente de correlación $R^2 = 0,980$ y una K_L de adsorción de 3,847.

Nabí y colaboradores ^[34] encontraron que la adsorción de As (V) sobre Nps de TiO_2 dopadas con Fe se ajusta mejor al modelo de isoterma de Langmuir que al

modelo de isoterma de Freundlich. Martinson y colaboradores ^[33] también concluyen que la adsorción de As sobre Nps de CuO se ajusta al modelo de isoterma de Langmuir.

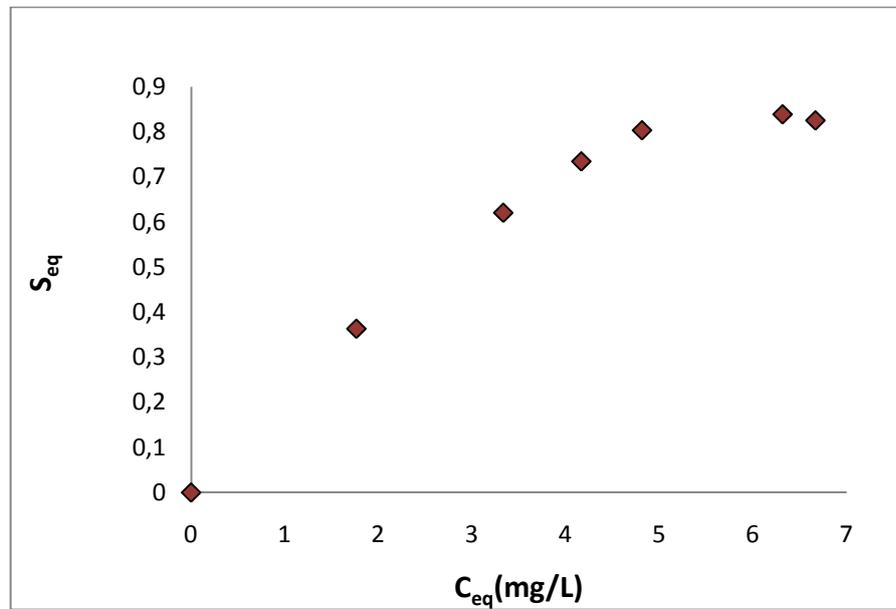


Figura 17. Isotherma de adsorción de As (V) sobre Nps de OxFE.

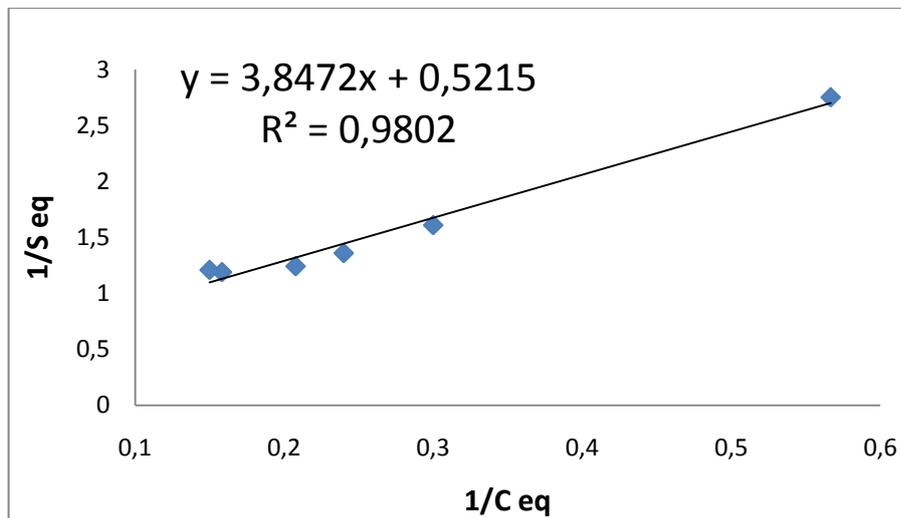


Figura 18. Modelo lineal de la isoterma de Langmuir.

La capacidad de adsorción de As (V) sobre las Nps OxFE, es de 24,3 mg As/g Nps suponiendo una adsorción del 85 % del analito. Esta capacidad de adsorción de As (V) obtenida para las Nps de OxFE es más alta que la reportada en la literatura

para las Nps de CuO y las de Nps de TiO₂, las cuales son capaces de adsorber 22,6 mg As/g Nps y 20,36 mg As/g Nps respectivamente. Esto se puede atribuir a la elevada afinidad química existente entre los oxo-aniones del As (V) y las especies de Fe formadas en la superficie de las Nps.

6.5. Determinación de As (V) en Muestras Reales de Agua Potable

En la figura 19, se presenta el espectro de una solución de Nps OxFe y los espectros de soluciones de Nps OxFe después de la interacción con diferentes soluciones de As (V) con concentraciones que van desde 1 a 5 mg/L a pH 1. Se observa que la intensidad en el máximo del espectro original de las Nps, con $\lambda = 333$ nm, disminuye conforme se incrementa la concentración de As (V) añadida, evidenciando así la adsorción de este analito.

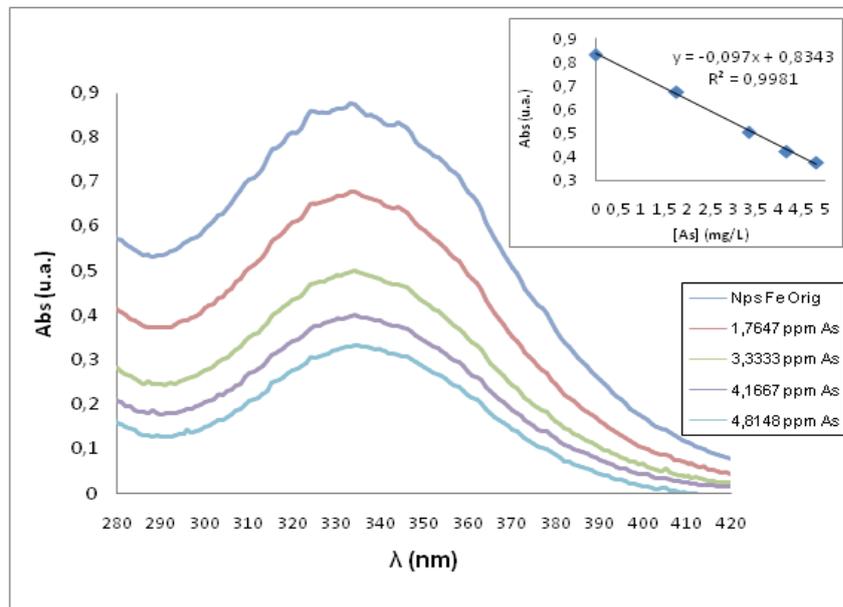


Figura 19. Espectros de absorción UV- Visible de la disolución de las Nps de OxFe y de las disoluciones Nps OxFe-As con un intervalo en concentración de As (V) de 1 a 5 mg/L.

Un análisis de los datos, por regresión de mínimos cuadrados establece una correlación lineal entre los valores de la absorbancia a $\lambda = 333 \text{ nm}$ y la concentración de As (V) añadida, con un coeficiente de linealidad de 0,9982.

En la tabla 2 se presentan los valores de porcentaje de recuperación para una muestra de agua potable y para una muestra de agua de grifo.

Tabla 2. % Recuperación en agua potable y en agua de grifo.

Muestra	Recuperación (%)
Agua Potable	96,7±0,7
Agua de Grifo	96±1

Estos datos de porcentajes de recuperación demuestran la ausencia de errores sistemáticos y por lo tanto del efecto matriz en la muestra, siendo así la metodología desarrollada un posible método de determinación de As (V) en muestras de agua de matriz sencilla.

7. Conclusiones

1. La técnica de AL constituye un método rápido y eficiente para la generación de Nps metálicas. Bajo las condiciones optimas de volumen (4 mL) y concentración de SDS (0,045 M), la energía del laser (146,5 mJ /pulso) y el área del spot (0,00145 cm²) se obtuvieron partículas de óxidos de hierro con un diámetro de 20 nm según el método de dispersión dinámica de la luz.

2. Las propiedades ópticas de las Nps OxFE se atribuyen a los fenómenos de SPR, mostrando un pico bien definido a 200 nm y una banda ancha en el rango que esta entre 230 y 380 nm.

3. Los espectros de absorción de las Nps OxFE son dependientes del pH del medio, formando especies de Fe cargadas positivamente a pH ácido y especies de Fe cargadas negativamente a pH básico, en la superficie de las Nps.

4. El ensanchamiento de las bandas de SPR disminuye a pH fuertemente ácido, debido a que a valores de pH por debajo de 3, los óxidos e hidróxidos de hierro pasan a estar disueltos en solución como Fe⁺² y Fe⁺³.

5. La mayor adsorción de As (V) sobre las Nps OxFE se obtiene a valores de pH menores que 7, con un pH óptimo de 1 y un porcentaje de remoción de As del 85%.

6. El proceso de adsorción de As (V) se produce vía reacción de formación de complejos mono y bidentados entre las especies de Nps OxFE cargadas positivamente y los oxo-aniones de As (V): H₂AsO₄⁻ y HAsO₄⁻² cargados negativamente.

7. La Adsorción de As (V) sobre las Nps OxFE se ajusta al modelo de isoterma de Langmuir , con una la capacidad de adsorción de 24,3 mg As (V)/g Nps.

8. El método de remoción de As (V) utilizando Nps OxFe desarrollado, puede ser utilizado como una metodología para la determinación de As (V) en el agua potable. Esto se evidencia debido al elevado porcentaje de recuperación de As (V) obtenido (96%) cercano al 100%.

8. Recomendaciones

De forma de determinar la concentración exacta de las Nps OxFe , se recomienda su obtención mediante síntesis química; ya que mediante AL se requiere la separación de las Nps por medios físicos tales como centrifugación y secado, que no garantizan la separación óptima de estas.

Para evitar los efectos de sobrecalentamiento de la solución donde se generan las Nps por AL, se debe diseñar un sistema en el cual la placa metálica se fije y pueda moverse automáticamente.

Evaluar el efecto del tipo de surfactante sobre la capacidad de adsorción de As (V) sobre las Nps de FeOx .

Realizar estudios de cinética acerca del proceso de adsorción de As (V) sobre las Nps OxFe .

Emplear técnicas de caracterización que suministren mayor información acerca de la estructura química de las Nps, de forma de poder sustentar los mecanismos físicos y/o químicos que se dan durante el proceso de adsorción de las especies a remediar.

Aplicar la metodología desarrollada en muestras de agua de matriz compleja de forma de evaluar la influencia de los interferentes en la determinación de As (V).

Desarrollar una metodología que permita la separación eficiente de las Nps del medio de remediación.

9. Bibliografía

- [1] Mitigación de los Efectos del Arsénico presente en las Agua Subterráneas. Organización Mundial de la Salud (Consejo Ejecutivo 118ª reunión/ 2006).
- [2] Mohan D. and Cahrlles U. A Critical Review: Arsenic Removal from Water / Wastewater Using Adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 142 1–53. (2007)
- [3] Holister, Paul y colaboradores. *Nanoparticles, Thecnology White Paper*. Cientifica, LTD. (2003).
- [4] Wang C., Zhang B. Synthetising nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBS. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2154-2156. (1997)
- [5] Zhang, W. X. Nano scale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanopart. Res.* 5, 323-332, (2003).
- [6] Zhong X., He F., Zhao D., Barnett M. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles. *Water Research*, 43, 5171-5179 (2009).
- [7] Kanel S., Greneche J., Choi H. Arsenic (III) Removal from groundwater using nano scale zero valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol*, 40, 2045-2050 (2005).
- [8] Morgada M, Ivanna K, Salomone V, Farias S, Lopez G y Litter M. Arsenic (V) Removal with Nanoparticles Zerovalent Iron. *Catalysis Today* 143, 261–268 (2009).
- [9] Kanel S, Greneche J, Choi H. Arsenic (V) Removal from Groundwater using Nano Scale Zero-valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2045–2050 (2006).

- [10] Martín, Gil J. Problemática Planteada por la Presencia de Niveles Elevados de Arsénico en el Acuífero de Los Arenales (sur del Duero). Tecno ambiente, año XII (118), Pp. 5-9. (2002).
- [11] Castro, José. Revisión de un Trabajo sobre As publicado integralmente en Acta de Bioquímica de la Clínica Latinoamericana, Vol. Nº 1, pp. 3-17 (1982).
- [12] Albores A, Quintanilla B, Del Razo L, y Cebrian M. El Arsenico. Capitulo 15. Seccion de Toxicologia Ambiental, Dpto. de Farmacologia y Toxicologia. Mexico DF. (1995).
- [13] Resumen de Salud Pública. Arsénico. ATSDR (Agencia de Sustancia Toxicas y del Registro de Enfermedades). CAS#7440-38-2. (2007).
- [14] Análisis de Parámetros de Calidad Medioambiental. ITF-Especialidad en Explotaciones Forestales. Departamento de Química y Ciencia de los Materiales. (Curso 2007-2008).
- [15] Gong, Z. Arsenic Speciation Analysis. Talanta 58, 77-96 (2002).
- [16] Tischler S. El Análisis del Arsénico. Volumen 7, Nº 2. Agua Latinoamericana (2006).
- [17] Lillo J. Peligros Geoquímicos: Arsénico de Origen Natural en las Aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos (Madrid, España). Documentos GEMM www.aulados.net 2008
- [18] Prospect of Rural Latin American Communities for application of low-cost technologies for water potabilization. OAS Project AE 141/3001.M.I. Litter (editor).

Digital Graphic, La Plata. [Http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm](http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm),2002.

[19] Cáceres, R. Proceso en lecho fijo de Hierro Metálico para la Eliminación de Arsénico de Aguas en Pequeñas Instalaciones. Universidad Nacional de San Juan. Pp. 32 (2007).

[20] Campos, V. Estudio de un Método Alternativo para la Purificación de Arsénico del Agua. Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 47, Nº 3, 283-286 (2003).

[21] Genc H.,-Fuhrman, H. Bregnhøj, D. McConchie, Arsenate removal from water using sand–red mud columns, Water Res. 39, 13 2944–2954, (2005).

[22] Hannik R. y Hill A. Nanostructure control of materials. Woodhead Publishing. (2006).

[23] Hernando, A. Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas: La Física Actual en Lucha contra la Enfermedad. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Madrid). Vol. 101, Nº. 2, Pp. 321-327, (2007).

[24] Amendola V. y Moreno M. Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles. Journal The Owner Societies. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 3805-3821 (2009).

[25] Nash W., Pinder N., Hermar Y., Singh H., Dynamic light scattering investigation of sodium caseinate and xanthan mixtures, International Journal of Biological Macromolecules, 30, pp 269-271(2002).

[26] Lince F., Marchiso D., Barresi A., Strategies to control the particle size distribution of poly- ϵ -caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications, Journal of Colloid and Interface Science, 332, pp 505-515 (2008).

- [27] Berne, B. J., and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics*. Wiley, New York. (1976).
- [28] Sartor. M. *Dynamic light Scattering to determine the radius of small beads in Brownian motion in a solution*. University of California, San Diego (2003).
- [29] Brongersma Mark y colaboradores. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Grupo Editorial Springer. Atlanta. Capitulo 1. Pp. 12-13. (2007).
- [30] Peisheng L. Weiping C y Haibo Z. *Fabrication and Size-Dependent Optical Properties of FeO Nanoparticles Induced by Laser Ablation in a Liquid Medium*. *J. Phys. Chem.* 112, 3261-3266 (2008).
- [31] Parkash Om y Sen P. *Fluorescence Properties of Fe Nanoparticles prepared by Electro-Explosion of Wires*. *Materials Science and Engineering B* 149, 99–104, (2008).
- [32] Basu S, Chakravorty D. *Noncryst. Solids* 352, 380–385 (2006).
- [33] Martinson C. Reddy K. *Adsorption of Arsenic (III) and Arsenic (V) by Cupric Oxide Nanoparticles*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 336, 406-411 (2009).
- [34] Nabi D, Aslam I, Qazi I. *Evaluation of the Adsorption Potential of Titanium Dioxide Nanoparticles for Arsenic Removal*. *Journal of Environmental Science*. Numero 3. Volumen 21.
- [35] Sun H. *Characterization of zero-valent iron nanoparticles*. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 120, Issues 1-3, 30, Pages 47-56 (2006)

- [36] Singh D, Kumbhaqar P, Tiwari S. Synthesis and visible Photoluminescence emission From Monodispersed ZnO Nanoparticles. Chalcogenide Letters Vol. 5, No. 12, p. 387 – 394 (2008).
- [37] Kreibig, U.; Vollmer, M. Optical Properties of Metal Clusters; Springer: Berlin, 1995.
- [38] Kreibig, U.; Genzel, U. Surf. Sci. 156. 678 (1985).
- [39] Marek Kosmulski. Chemical Properties of Material Surfaces, Marcel Dekker, 2001. http://en.wikipedia.org/wiki/Isoelectric_point#cite_note-Kosmulski-2
- [40] Sunbaek B, Jhonson M, Korfiatis G, Meng X. Chemical Reactions between Arsenic and Zero-Valent Iron in Water. Water Research 39, 763–770, (2005).

10. Anexos

10.1. Modelo de Cálculo (Normalización)

Para $\lambda = 333 \text{ nm}$ y $[\text{As}] = 1,7647 \text{ mg/L}$; $3,3333 \text{ mg/L}$ y $4,1667 \text{ mg/L}$

Solución Nps Originales	→	Abs = 0,877	→	$V_{\text{Final}} = 0,70 \text{ mL}$
1.- Solución Nps + [As]	→	Abs = 0,678	→	$V_{\text{Final}} = 0,85 \text{ mL}$
2.- Solución Nps + [As]	→	Abs = 0,499	→	$V_{\text{Final}} = 1,05 \text{ mL}$
3.- Solución Nps + [As]	→	Abs = 0,399	→	$V_{\text{Final}} = 1,20 \text{ mL}$

$$V_{\text{Final}} = V_{\text{Sol. (Nps)}} + V_{\text{Sol. (As V)}} + V_{\text{Sol. (HCl)}}$$

- Normalización con respecto al V_{Final} de las soluciones

$$A_{\text{norm}}(v) = \frac{A_{\text{Nps}}}{V_{\text{final}}} \quad (14)$$

- ✓ Para las Nps Originales:

$$A_{\text{norm}}(v) = \frac{0,877}{0,70} = 1,25$$

- ✓ Para Solución (Nps + As) 1:

$$A_{\text{norm}}(v) = \frac{0,678}{0,85} = 0,80$$

- ✓ Para Solución (Nps + As) 2:

$$A_{\text{norm}}(v) = \frac{0,499}{1,05} = 0,48$$

- ✓ Para Solución (Nps + As) 3:

$$A_{\text{norm}}(v) = \frac{0,399}{1,20} = 0,33$$

- Normalización con respecto a las Nps de Fe originales

$$A_{\text{norm}} = \frac{A_{\text{Nps Fe-As}}}{A_{\text{Nps Fe}}} \quad (7)$$

- ✓ Para las Nps Originales:

$$A_{\text{norm}} = \frac{1,25}{1,25} = 1$$

- ✓ Para Solución (Nps + As) 1:

$$A_{\text{norm}} = \frac{0,80}{1,25} = 0,64$$

- ✓ Para Solución (Nps + As) 2:

$$A_{\text{norm}} = \frac{0,48}{1,25} = 0,38$$

- ✓ Para Solución (Nps + As) 3:

$$A_{\text{norm}} = \frac{0,33}{1,25} = 0,26$$

Tabla 3. Absorbancia Normalizada

[As] (mg/L)	Abs (u.a.)	V Sol. Nps (mL)	V Sol. (As V) (mL)	V Sol. HCl (mL)	Abs Normalizada
0	0,877	0,6	0	0,1	1,00
1,7647	0,678	0,6	0,15	0,1	0,64
3,3333	0,499	0,6	0,35	0,1	0,38
4,1667	0,399	0,6	0,50	0,1	0,26