



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS TIPO PEROVSKITAS DOPADAS
PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES

ROCÍO MARÍA TAMAYO CALDERÓN

PROFESOR GUÍA:

Dr. RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

PROFESOR CO-GUÍA:

Dr. FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Dr. PAULO ARAYA FIGUEROA

Dr. TOMAS VARGAS VALERO

Dr. BERNABÉ RIVAS QUIROZ

Dr. DONOVAN E. DÍAZ DROGUETT

SANTIAGO DE CHILE

2019

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Doctor en Ciencias de la Ingeniería, Mención Ciencia de los Materiales

POR: Rocío María Tamayo Calderón

FECHA: 30/07/2019

PROFESOR GUÍA: Dr. Rodrigo A. Espinoza González

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS TIPO PEROVSKITAS DOPADAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

La contaminación del agua por arsénico (As) es un problema grave en los países en desarrollo. En agua contaminadas de forma natural con As, están presentes dos tipos de especies As (V) y As (III), siendo la última la más tóxica. En este trabajo, se preparó un innovador adsorbente basado en nanopartículas de CaTiO_3 (CTO) mediante la técnica sol-gel para la eliminación de As (III) de soluciones acuosas. Esta forma de abatimiento de As es importante ya que permite simultáneamente adsorber y oxidar el As(III), sobre las perovskitas mediante procesos fotocatalíticos hasta con radiación visible. En tal sentido, con el presente trabajo se pretende estudiar las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas de nanopartículas de CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, puras y dopadas.

La tesis presentada está dividida en tres etapas, en la primera etapa se determinaron los parámetros de síntesis y la ruta de obtención de perovskitas puras y dopadas. Se propusieron dos métodos de síntesis sol-gel e hidrotermal. Con el método sol-gel, la introducción del agente reticulante en la síntesis, inhibió el crecimiento de los cristalitas de las perovskitas y en base a los resultados de la estructura cristalina y resultados calorimétricos, se logró obtener perovskitas a nivel nanométrico. El área superficial de las perovskitas fue afectada negativamente por los dopantes. En el caso de la síntesis hidrotermal, se estudió la influencia del tipo y concentración del mineralizador, temperatura y tiempo de reacción, para el caso de CaTiO_3 se lograron partículas de forma poliédrica y tamaño entre 1 a 9 μm , para la obtención del $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ por este método es necesario adicionar un proceso de calcinación para la obtención de la fase esperada, lo que implicó en el aumento del tamaño de partícula.

En la segunda etapa, se evaluó el comportamiento en la remoción de As del agua con las perovskitas, destacando en eficiencia a la remoción de As el CaTiO_3 sobre todas las perovskitas, mediante modelos matemáticos siguen un comportamiento de pseudo segundo orden, que resultó en un ajuste para la muestra a pH 3 fue de 0,99, alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 11,12 mgg^{-1} . Se demostró, que la coexistencia de otros iones no afecta considerablemente la remoción de As, también que la perovskita CaTiO_3 puede reutilizarse hasta en cuatro ciclos de adsorción/desorción y en que en condiciones ácidas y básicas está perovskita mantiene su fase mineralógica. Se verificó que el As(III) está adsorbido en la superficie del CaTiO_3 mediante XPS.

En la tercera etapa se estudió en comportamiento fotocatalítico de las perovskitas puras y dopadas, sobre la oxidación de As(III) y la generación de As(V). Se demostró que al incrementar el dopaje en el CaTiO_3 disminuye la brecha de energía prohibida. Se logró oxidar As(III) a As(V) hasta 55%, utilizando radiación UV con nanopartículas de CaTiO_3 y con radiación visible se logró generar 40% de As(V) mediante CTO dopadas con 10% de Cu. Se evidenció que, en la superficie de las perovskitas fotocatalizadas están presentes las especies de As(III) y As(V), sin formar nuevos enlaces de ligadura, lo que indicaría que el As está fisisorbido en el CaTiO_3 .

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mis padres, **Marcelina y Hugo** por su infinito amor, también a mis queridos hermanos **Carlos, Hugo, Marco y Wilson**, por todo su apoyo y confianza. A la vez dedico este trabajo de forma especial a mi compañero **Elisban Sacari**, quién con sus muestras de amor y paciencia, supo acompañar cada momento el desarrollo de esta tesis y a mi hija, **Mariam Marcela** quien fue la mayor inspiración para terminar este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo agradecer a mí Profesor guía, Dr. Rodrigo Espinoza, por aceptar mi propuesta de tesis, por acogerme en sus laboratorios, por sus sabios consejos y apoyar de modo incondicional en toda la investigación científica realizada, así como por sus consejos a nivel personal.

A mí profesor co-guía, Dr. Francisco Gracia por aportar sus conocimiento y consejos para el desarrollo en la parte del estudio cinético de este trabajo.

Agradezco especialmente a mi jurado evaluador: Dr. Paulo Araya, Dr. Tomas Vargas, Dr. Bernabé Rivas y Dr. Donovan Díaz, Por sus aportes, conocimientos y experiencia para lograr esta investigación.

Al profesor Dr. Ubirajara Pereira Rodriguez Filho, por permitirme acceder a su laboratorio de materiales híbridos e inorgánicos del Instituto de Química de Sao Carlos de Universidad de Sao Paulo, y todo su grupo de investigación, donde realice buena parte de la segunda etapa y mediciones de fluorescencia de rayos X principalmente.

A la Dra. Lorena Cornejo y su grupo de investigadores, por aceptarme en su laboratorio de investigaciones medio ambientales de las zonas áridas LIMZA de la Universidad de Tarapacá en Arica, y brindarme la confianza para realizar los ensayos de fotocatalisis y hacer mediciones de especies de arsénico mediante HPLC-HG-AFS.

Al profesor Dr. Marcos Flores del laboratorio de superficies del departamento de física, por su colaboración y su amplio conocimiento en espectroscopia de fotones de rayos X.

A todos los profesores del programa del doctorado, quienes nos formaron y compartieron sus conocimientos y experiencias.

A FINCYT/INNOVATE PERU, por el apoyo en el financiamiento por medio de la beca para realizar el doctorado 078-FINCYT-BDE-2014. A FONDECYT-Chile y FONDECYT Perú, por el otorgamiento de becas de movilización para estancias cortas y movilidad de pasantía doctoral respectivamente. Su apoyo fue muy importante ya que me permitió fortalecer mis conocimientos y para realizar parte importante de este trabajo de investigación.

A mis compañeros del doctorado, Elisban Sacari, Roberto Villarroel, Ítalo Moglia, con quienes pasamos muchas horas de discusiones en la ex sala de estudiantes de doctorado. A mis compañeros de laboratorio LABMAN, Fernando Guzmán, Barun Gosh Javiera Aguila, Braulio Montoya, con quienes compartimos experiencias durante el desarrollo de esta investigación.

Finalmente quiero agradecer a la familia Sacari Sacari, por el increíble apoyo brindado en la etapa final de este proceso, a todos mis familiares y amigos por su apoyo incondicional. No por ultimo menos importante a Dios, porque me das el impulso para seguir avanzando.

PUBLICACIONES

Publicación producto de este trabajo de tesis

- 2019 **Rocío Tamayo**, Rodrigo Espinoza-González, Francisco Gracia, Ubirajara Pereira Rodrigues-Filho, Marcos Flores, and Elisban Sacari, *As(III) removal from aqueous solution by calcium titanate nanoparticles prepared by the sol gel method*, *Nanomaterials* 2019,9,733.

Publicaciones resultantes de la formación doctoral

- 2019 Edgar Mosquera, Mauricio Morel, Donovan E. Diaz-Droguett, Nicolás Carvajal, **Rocío Tamayo**, Martin Roble, Vania Rojas, and Rodrigo Espinoza-González, *Chapter 6 Studies of Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Capabilities of Hydrogen Adsorption*, *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, Volume 24, 146-159, (2019).
- 2017 B.Ghosh, **Rocío M. Tamayo Calderón**, R. Espinoza-González, Samuel A Hevia, *Enhanced dielectric properties of PVDF/CaCu₃Ti₄O₁₂: Ag composite films*, *Materials Chemistry and Physics*, 196, 302-309, (2017).
- 2014 Rodrigo Espinoza-González, Evelyn Vega, **Rocío Tamayo**, José M. Criado & M. Jesús Diánez, *Mechanochemical Processing of CaCu₃Ti₄O₁₂ with Giant Dielectric Properties*, *Materials and Manufacturing Processes*, 29:10, 1179-1183, (2014).

Solicitud de patente, resultante de la formación doctoral

- 2016 Solicitud de Patente Chilena 574-2016 de fecha 11 de marzo de 2016: *“Nanotubos de Carbono de pared múltiple (MWCNT) para adsorción de Hidrógeno, método de obtención de los nanotubos por técnica de deposición química en fase de vapor asistida por aerosol (AACVD), y método de purificación”*. Inventores: E. Mosquera Vargas, M. Morel Escobar, N. Carvajal Herrera, **R. Tamayo Calderón**, G. Cabrera Papamija.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
PUBLICACIONES.....	iv
TABLA DE CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE ECUACIONES	xii
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE.....	3
2.1 Arsénico: especiación, toxicología y generalidades.	3
2.2 Contaminación por Arsénico en Chile.....	5
2.3 Procesos de remoción de arsénico	6
2.4 Materiales a nanoescala para la remoción de arsénico del agua	7
2.4.1 Nanopartículas metálicas, magnéticas y compósitos como adsorbentes.....	7
2.4.2 Nanopartículas/nanocompositos utilizados en fotocátalisis, basados en TiO ₂	8
2.5 Perovskitas: Aspectos generales y métodos de síntesis.	8
2.5.1 Métodos de síntesis	9
2.5.1.1 Método sol gel.....	9
2.5.1.2 Método hidrotermal.....	10
2.5.1.3 Dopaje de las perovskitas.....	10
2.6 Fotocátalisis	11
2.7 Mecanismos de reacción en la remoción de arsénico	12
2.7.1 Mecanismos de adsorción mediante nanopartículas	12
2.7.2 Mecanismos de oxidación mediante fotocátalisis	13
2.8 Fundamentos de adsorción en sistemas heterogéneos	14
2.8.1 Principios en el proceso de adsorción	15
2.8.2 Tipos de interacción adsorbato-adsorbente	15
2.8.3 Modelos de adsorción en sistemas batch.....	16
2.8.3.1 Modelo de pseudo primer orden.....	16
2.8.3.2 Modelo de pseudo segundo orden.....	17
2.9 Propuesta de trabajo de investigación:.....	18

2.10	Hipótesis	19
2.11	Objetivos	19
2.11.1	Objetivo general	19
2.11.2	Objetivos Específicos	19
CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		20
3.1	Etapa I: Síntesis y caracterización de perovskitas	20
3.1.1	Procedimiento experimental del método Sol-Gel para la obtención de CCTO y CTO	20
	Figura 13. Representación esquemática de la síntesis sol-gel para la obtención de titanato de calcio (CTO).....	21
3.1.2	Procedimiento experimental del método hidrotermal para la obtención de CTO y CCTO	21
3.1.3	Procedimiento experimental para el dopaje de perovskitas	22
3.1.4	Caracterización de las perovskitas obtenidas	22
3.1.4.1	Difracción de rayos X (DRX)	22
3.1.4.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	22
3.1.4.3	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	23
3.1.4.4	Medidas de potencial zeta	23
3.1.4.5	Área superficial	23
3.1.4.6	Medidas calorimétricas	23
3.2	Etapa II: Remoción de Arsénico	23
3.2.1	Procedimiento experimental para la remoción de arsénico.....	24
3.2.2	Procedimiento experimental para el estudio del efecto de la presencia de iones en la remoción de arsénico y evaluación de ciclos de adsorción/desorción.	24
3.2.3	Caracterización de soluciones y perovskitas residuales	25
3.2.3.1	Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)....	25
3.2.3.2	Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF)	25
3.2.3.3	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	25
3.2.3.4	Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito	26
3.2.3.5	Difracción de rayos X (DRX)	26
3.3	Etapa III: Oxidación de arsénico (III) mediante fotocatalisis	26
3.3.1	Procedimiento experimental para la oxidación de arsénico (III)	26
3.3.2	Caracterización de las soluciones y perovskitas residuales de fotocatalisis	26
3.3.2.1	Espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa (DRS)	27

3.3.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de fluorescencia atómica con generador de hidruros (HPLC-HG-AFS).....	27
3.3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	28
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	29
4.1 Caracterización de las perovskitas obtenidas por los dos métodos de síntesis.....	29
4.1.1 Análisis de resultados de las perovskitas obtenidas por el método sol-gel.....	29
4.1.1.1 Análisis calorimétricos de los precursores de perovskitas	29
4.1.1.2 Análisis estructural de perovskitas obtenidas.....	30
4.1.1.3 Análisis morfológico mediante TEM.....	34
4.1.1.4 Resultados de potencial Z y área superficial.....	35
4.1.2 Análisis de resultados de las perovskitas obtenidas por el método hidrotermal	37
4.1.2.1 Análisis estructural de perovskitas obtenidas.....	37
4.1.2.2 Análisis morfológico del CTO mediante SEM	39
4.1.3 Conclusiones etapa I.....	40
4.2 Resultados para el estudio de remoción de As.....	41
4.2.1 Estudio de remoción de As y fotocatalisis a pH constante	41
4.2.2 Análisis de la remoción de arsénico en función del pH mediante FRX.....	42
4.2.3 Estabilidad de las perovskitas después de los ensayos cinéticos	45
4.2.4 Efecto de aniones coexistentes.....	46
4.2.5 Estudio de la reciclabilidad y estabilidad de la perovskita.....	47
4.2.6 Resultados de los análisis superficiales de las perovskitas mediante XPS	49
4.2.7 Conclusiones etapa II	52
4.3 Resultados y análisis para el estudio de la oxidación de As mediante fotocatalisis	53
4.3.1 Resultados y análisis de espectros mediante DRS	53
4.3.2 Oxidación de arsénico por fotocatalisis mediante HPLC-AFS-HG.....	55
4.3.3 Análisis superficial mediante XPS después de ensayos de remoción y fotocatalisis....	59
4.3.4 Mecanismos de reacción para la fotocatalisis de As(III)	61
4.3.5 Conclusiones etapa III.....	62
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	63
GLOSARIO	64
BIBLIOGRAFÍA	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Tamaño de cristalito determinados por ecuación de Scherrer de CTO, sintetizadas con y sin ácido cítrico.	32
Tabla N° 2. Tamaño de cristalito determinados por ecuación de Scherrer de CTO y CCTO dopados.	33
Tabla N° 3. Propiedades físicas de perovskitas, área superficial de perovskitas puras y con sus respectivos dopajes.	36
Tabla N° 4. Comparación del tamaño de cristalito determinados por ecuación de Scherrer de muestras de CTO obtenidas por dos metodos	38
Tabla N° 5. Parámetros calculados a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden de la cinética de remoción de arsénico con CTO, en función del pH.....	45
Tabla N° 6. Brechas de energía prohibida (E_{gap}) de perovskitas dopadas	55
Tabla N° 7. Comparación de las principales condiciones de ensayo para la eliminación de As(III) y oxidación en As(V) con otros materiales reportados.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama que muestra la posición y tamaño de banda de valencia y de conducción, para diferentes metales óxidos en contacto con agua (38).....	2
Figura 2. Diagrama Eh – pH para especies de As en solución del sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C y a 1bar de presión total (44).....	3
Figura 3. Especiación de As(III) (A) y As(V) (B). Concentración total de As: 100 µg L ⁻¹ (51)	4
Figura 4. Variables observadas en el canal hidrotermal: A) Disminución de la temperatura del agua a lo largo del canal de salida de los acuíferos subterráneos y B). La especie de As(III) predomina en el inicio del orificio de ventilación del géiser y con el incremento de la distancia aumenta la especie de As(V) (52)	4
Figura 5. Presencia de arsénico en la cuenca del Rio Loa en el Norte de Chile (67).....	5
Figura 6. Celda cubica unitaria básica de una perovskita ABO ₃ presentadas en dos formas distintas: A) arreglo cubico con iones A y O, con iones B en la posición intersticial. B) Estructura en 3D con octahedros de BO ₆ (96)	8
Figura 7. Celda unitaria de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ cubica centrada en el cuerpo (115).....	9
Figura 8. Principios básicos de fotocatalisis en materiales semiconductores (177).....	11
Figura 9. Adsorción y oxidación de As(III) sobre Fe ₂ O ₃ :Cu (74).....	12
Figura 10. Diagrama esquemático para la transformación fotocatalítica de iones metálicos en TiO ₂ . Mecanismos (a), (b), (b'), (c) y (c'). Los niveles de energía son cualitativos (186).....	13
Figura 11. Mecanismo general fotocatalítico de TiO ₂ (51).....	14
Figura 12. Representación esquemática de la síntesis sol-gel para la obtención del titanato de calcio y cobre (CCTO).	20
Figura 13. Representación esquemática de la síntesis sol-gel para la obtención de titanato de calcio (CTO).	21
Figura 14. Fotografía del proceso de remoción de arsénico (laboratorio IQSC-USP, Brazil).	24
Figura 15. Proceso de fotocatalisis para la oxidación y remoción de As (LIMZA-UTA), a) radiación UV y b) radiación visible.	27
Figura 16. Cromatogramas obtenidos por HPLC-HG-AFS para los estándares: a) As(III), b) As(V) y c) la mezcla de As(III) y As(V). En concentraciones desde 10 a 100 ppm (mg/L).....	28
Figura 17. Curvas de DSC y TGA de las muestras secadas (xerogel) de los polvos precursores de: a) CTO y b) CCTO.....	30
Figura 18. Patrones de DRX de CTO obtenido por el método sol-gel, utilizando dos tipos de agentes reticulantes PVA y ácido cítrico, calcinado a 600° por 6 horas. a) Patrón estándar JCPDS 01-078-1013, b) CTO-PVA y c) CTO-ácido cítrico.	31

Figura 19. Patrones de DRX de CTO obtenido por el método sol-gel: a) CTO utilizando ácido cítrico calcinado a 600° por 1 y 2 horas, b) CTO sin ácido cítrico calcinado a 600° por 1 y 2 horas.....	32
Figura 20. Patrones de DRX de CCTO obtenido por el método sol-gel: a) CCTO utilizando ácido cítrico calcinado a 800°C por 6 horas, b) CCTO sin ácido cítrico calcinado a 800° por 3 y 6 horas.....	33
Figura 21. Patrones de DRX de CCTO y CTO dopados, obtenido por el método Sol-Gel: a) CTO dopado con 5 y 10 % de Cu, calcinado a 600°C por 1 hora, b) CCTO dopado con 5 y 10 % de Fe, calcinado 800°C por 3 horas.....	34
Figura 22. Imagen TEM de NPTs obtenidas por la síntesis sol-gel, a) CTO calcinadas a 600°C por 1 hora y b) distribución de partícula de 253 nanopartículas obtenidas de 26 imágenes diferentes.	34
Figura 23. Imagen TEM de NPTs obtenidas por la síntesis sol-gel de CCTO: a) CCTO calcinadas a 800°C por 3 horas y b) Distribución de tamaño.....	35
Figura 24. Grafica de potencial zeta de CTO entre pH 2 y 11	36
Figura 25. Patrones de DRX de CTO obtenidos por el método Hidrotermal con diferentes concentraciones de NaOH, todas las muestras fueron ensayadas a 200°C por 24 horas.	37
Figura 26. Patrones de DRX de CCTO obtenido por el método Hidrotermal, sintetizado a 250°C y variando el tiempo de reacción de 24 a 60 horas.	38
Figura 27. Imágenes SEM de CTO obtenida por síntesis hidrotermal por 24 horas y NaOH (2.5 M): a) 180 °C y b) 200 °C.	39
Figura 28. Remoción de Arsénico utilizando 70 y 100 mg CTO, con y sin radiación UV.....	41
Figura 29. Remoción de Arsénico utilizando perovskitas puras y dopadas (1g ^L ⁻¹), a oscuras, pH neutro y durante 80 minutos.	42
Figura 30. Efecto del pH sobre la remoción de As (III) mediante nanopartículas de CTO.	43
Figura 31. Contenido de Ca (eje izquierdo) y Ti (eje derecho) a partir de alícuotas obtenidas en diferentes momentos en experimentos por lotes, a pH 1, 2 y 3.....	44
Figura 32. Comportamiento de adsorción dependiente del tiempo de As (III) por nanopartículas de CTO a diferentes pH. Recuadro inserto: ajuste lineal de la adsorción cinética a pH 3 por modelos matemáticos de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.....	44
Figura 33. Patrones de DRX de nanopartículas de CTO después de la remoción de As (III) en condiciones ácidas y básicas.....	46
Figura 34. Efecto de los aniones coexistentes en la eliminación de As (III) por nanopartículas de CTO (concentración inicial 15 mgL ⁻¹ , dosis 1 g L ⁻¹ , agitando 300 rpm durante 2 horas a temperatura ambiente y pH 3).	47
Figura 35. Estudios de regeneración de adsorción y desorción de As (III).....	48
Figura 36. Patrón XRD de nanopartículas de CTO, medido después de cada ciclo de desorción.	48

Figura 37. Espectros de generales de XPS de las muestras CTO, CTO-pH 3 y 7.	49
Figura 38. Espectros XPS de alta resolución: a) Ti 2p y b) Ca 2p de las muestras de CTO puro y CTO después de la remoción de arsénico a pH 3 y 7.	50
Figura 39. Espectros XPS de alta resolución del O1s en las muestras de NaAsO ₂ , CTO puro y CTO después de la remoción de arsénico a pH 3 y 7.	50
Figura 40. Propuesta del mecanismo de adsorción de As(III) por nanopartículas de CTO.	51
Figura 41. Espectros en función de la reflectancia difusa de CTO puro calcinado a 600°C por 1 hora, figura insertada: aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.....	53
Figura 42. Espectro de UV- visible con reflectancia difusa de CCTO puro calcinado a 800°C por 4 horas: (a) en función F(R) y (b) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.	54
Figura 43. Espectros de reflectancia difusa de radiación UV- visible de CTO puro y dopado con 5 y 10% de cobre, calcinado a 600°C por 1 hora, figura insertada: aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.	54
Figura 44. Ensayos de adsorción a oscuras y fotocátalisis mediante nanopartículas de CTO puro. Los ensayos se realizaron ph neutro, 180 minutos y a 300rpm.	56
Figura 45. Fotocátalisis para la oxidación del As (III) en As (V) mediante nanopartículas de CCTO y CTO dopado utilizando radiación visible. Los ensayos se realizaron ph neutro, 180 minutos y a 300rpm.....	56
Figura 46. Remoción y oxidación As (III) mediante nanopartículas de CTO por 6 horas, pH ~7: a) a oscuras y b) bajo radiación UV	57
Figura 47. Resultados de fotocátalisis con radiación Visible durante 6 hora, mediante nanopartículas de: a) CTO-10Cu b) CCTO.....	57
Figura 48. Resultados de fotocátalisis con radiación Visible durante 6 hora, mediante nanopartículas de: a) CTO-10Cu b) CCTO.....	58
Figura 49. Generación de As (V) mediante fotocátalisis, utilizando distintos tipos de fotocatalizador y radiación.	58
Figura 50. Espectros XPS de alta resolución de la señal O1s de las muestras CTO, CTO en oscuras (dark) y después de la fotocátalisis con radiación UV.	59
Figura 51. Espectros XPS de alta resolución As 3d de las muestras de CTO después de la fotocátalisis con radiación CTO-UV y sin radiación CTO-Dark.	60
Figura 52. Propuesta de posible mecanismo de oxidación de As(III), mediante fotocátalisis.....	62

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. $H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- ; E_o = -0.56V$	7
Ecuación 2. $TiO_2 + hv \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$	14
Ecuación 3. $e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow TiO_2$	14
Ecuación 4. $e_{CB}^- + A \rightarrow A^{\bullet-}$	14
Ecuación 5. $h_{VB}^+ + D_{ads} \rightarrow D_{ads}^{\bullet+}$	14
Ecuación 6. $h_{VB}^+ + HO_{surf}^- / H_2O_{ads} \rightarrow HO^{\bullet} (+H^+)$	14
Ecuación 7. $O_{2ads} + e_{CB}^- (+H^+) \rightarrow O_2^{\bullet-} (HO_2^{\bullet})$	14
Ecuación 8. $O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet} + OH^-$	14
Ecuación 9. $2HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O_2$	14
Ecuación 10. $H_2O_2 + e_{CB}^- (O_2^{\bullet-}) \rightarrow OH^- + OH^{\bullet} (+O_2)$	14
Ecuación 11. $M^{n+} + h_{BV}^+ / HO^{\bullet} \rightarrow M^{(N+1)+}$	14
Ecuación 12. $q = \frac{(C_0 - C).V}{m}$	16
Ecuación 13. $S + M \rightarrow S$	16
Ecuación 14. $\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$	17
Ecuación 15. $q = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	17
Ecuación 16. $\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t$	17
Ecuación 17. $2S + M \rightarrow MS_2$	17
Ecuación 18. $\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$	17
Ecuación 19. $\frac{t}{q} = \frac{1}{(k_2 - q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$	18
Ecuación 20. $CaTiO_3 + hv \rightarrow e_{bc}^- + h_{bv}^+$	61
Ecuación 21. $e_b^- + h_{bv}^+ + 2CaTiO_3 \rightarrow CaTiO_3(e_{bc}^-) + CaTiO_3(h_{bv}^+)$	61
Ecuación 22. $CaTiO_3(h_{bv}^+) + As(III) \rightarrow CaTiO_3 + As(V)$	61
Ecuación 23. $h_{VB}^+ + HO_{surf}^- / H_2O_{ads} \rightarrow HO^{\bullet} (+H^+)$	61
Ecuación 24. $HO^{\bullet} + As(III) \rightarrow As(V) + OH^-$	61
Ecuación 25. $CaTiO_3(e_{bc}^-) + O_2 \rightarrow CaTiO_3 + \cdot O_2^-$	61
Ecuación 26. $\cdot O_2^- + H^+ + As(III) \rightarrow As(V) + OH_2^-$	61

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

El agua constituye uno de los factores fundamentales para el desarrollo de la humanidad, por lo que la contaminación de fuentes de agua con elementos tóxicos como el arsénico (As) es un grave problema a nivel mundial. Se estima que más de 200 millones de personas en el mundo están expuestas a la presencia de As en el agua [1], en concentraciones nocivas para la salud. Investigaciones indican que, por lo menos 21 países tienen en sus aguas subterráneas altas concentraciones de As [2,3]. La zona más afectada en el mundo es el sur-este asiático, en países como Bangladesh, India, Nepal, Taiwán y Vietnam, donde se han reportado altas concentraciones de As que sobrepasan a 1 mgL^{-1} en aguas subterráneas [4]. Estas concentraciones son muy altas comparadas con el límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de $10 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ de As en el agua para consumo [5].

Se conoce que en América latina el problema de la contaminación de As está presente en más de 14 países entre ellos Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, México, Nicaragua, Perú y Uruguay [6]. Arriaza y colaboradores realizaron estudios en muestras de momias pertenecientes a la cultura Chinchorro, las cuales habitaban entre las ciudades de Ilo al sur de Perú y Antofagasta en Chile hace 7000 años, reportando que estas sufrieron de arsenicismo, el cual pudo ser causada por ingesta de comida y agua contaminadas con As [7,8]. Diferentes localidades del norte de Chile presentan contaminación natural del agua principalmente con As, debido a que los ríos que llevan el agua de dichas localidades atraviesan áreas de actividad volcánica y geotérmica de la zona cordillerana, donde las concentraciones de arsénico en el agua subterránea son elevadas. Sin embargo, los niveles de As más preocupantes en Chile se encuentran en la región de Antofagasta, ya que el abastecimiento de agua de esta ciudad proviene de las aguas del Río Loa y sus afluentes, donde las concentraciones de As pueden estar entre $0,15\text{-}0,3 \text{ mgL}^{-1}$, mientras que en el Río Toconce las concentraciones de As son más elevadas entre $0,8\text{-}0,9 \text{ mgL}^{-1}$. Esta contaminación natural de As ha sido asociada a la actividad geotermal de El Tatio en la Cordillera de los Andes [9].

Las aguas contaminadas con As son un peligro para los seres humanos, y la exposición crónica a esta, por ejemplo, a través de la ingesta de agua contaminada, ocasiona diferentes enfermedades. Algunos estudios indican que el As estaría asociado al cáncer a la piel y de órganos internos [10–13]. Se tiene conocimiento que el As (III) es más tóxico y difícil de remover del agua que el As (V), por lo que en los procesos de tratamiento del agua es necesario primero oxidar de As (III) a As (V) para lograr una remoción efectiva [14]. Esto implica que los métodos de tratamiento utilizados en la actualidad tengan diversas etapas lo que conlleva a un mayor costo.

La remoción de As en la ciudad de Antofagasta ha ido mejorando de acuerdo con los avances tecnológicos. Existen diversos procesos para el tratamiento del agua contaminada, entre ellos los procesos más usados para la remoción de As son: la coagulación con sales de aluminio o hierro [15–19], adsorción con alúmina activada o carbón activado [20–25], intercambio iónico [26–29], y uso de membranas como filtración u osmosis inversa [30–32]. La normativa vigente chilena establecida en la norma NCh 409/05 indica que en el agua de consumo las concentraciones de arsénico deben ser menores que $10 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$. Esto ha significado que en las plantas de tratamiento de agua potable se tuvo que mejorar el tratamiento convencional con el método de oxidación-coagulación con cloruro férrico (FeCl_3). Lo cual implicó un aumento en los costos de tratamiento, así como también se incrementó la producción de lodos arseniosos.

Basado en lo anterior, existe la motivación de buscar nuevas alternativas para la remoción de As, que permitan iniciar el tratamiento con la oxidación de As (III) en As (V) y la posterior remoción

del mismo [33,34]. Es por ello que se ha dado especial interés a métodos fotocatalíticos en soluciones acuosas que permiten esta oxidación y remoción de As. Se han reportados estudios basados en nanopartículas de TiO_2 en fases anatasa y rutilo para la remoción de arsénico, siendo la fase anatasa la que tiene mayor eficiencia en comparación con la fase rutilo [35,36].

Los materiales de estructura tipo perovskitas también han sido estudiadas en aplicaciones fotocatalíticas para la remoción de contaminantes [37]. Por ejemplo, la fotólisis del agua mediante perovskitas de CaTiO_3 [38], SrTiO_3 [39,40], NaTaO_3 [41], KTaO_3 [42], entre otros pueden descomponer el H_2O en H_2 y O_2 , sin el uso de un potencial externo, pero utilizando radiación electromagnética. El principio de este proceso fotocatalítico, es que la banda de conducción (BC) de algunas perovskitas es más negativa que el nivel de oxidación del H^+/H_2 [37,38] como se puede apreciar en la figura 1. Esta característica permite que este tipo de materiales sean óptimos para este propósito. En particular se han estudiado nanopartículas tipo perovskitas porosas de SrTiO_3 para la retención de metales pesados, tales como Pb, Cd, Cu, Zn y Ni [43].

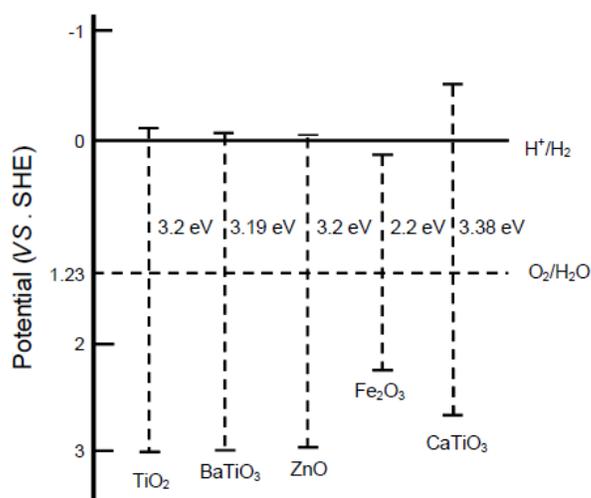


Figura 1. Diagrama que muestra la posición y tamaño de banda de valencia y de conducción, para diferentes metales óxidos en contacto con agua [38]

En este trabajo se propone el uso de nanopartículas de perovskitas del tipo $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) y CaTiO_3 (CTO) sintetizadas por los métodos sol-gel e hidrotermal, para ser utilizadas como fotocatalizadores, a los cuales se estudian sus propiedades estructurales, físicas y ópticas, así como su actividad fotocatalítica y la cinética de remoción de arsénico. Así mismo se estudia el efecto de dopantes en las propiedades de las perovskitas y en algunos casos implicaron en la disminución de la brecha de energía (E_{gap}), que en aplicaciones fotocatalíticas influye positivamente en el proceso de oxidación de As (III). También se confirmaría la remoción y oxidación simultánea de As (III) del agua, que ha sido poco estudiada por estos materiales. Además, nos permitirá buscar la generación de un sistema que facilite el aprovechamiento de la gran cantidad de radiación solar ampliamente conocida en el norte de Chile y sur de Perú.

CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo se muestran los antecedentes más relevantes del estado del arte en el que se basa la presente tesis doctoral. En particular, se muestra la importancia de utilizar materiales con estructura del tipo perovskitas desde los procesos de obtención hasta la aplicación en diversas áreas. También se resalta el uso de estas perovskitas como material para remover arsénico del agua y así como fotocatalizador en el proceso de oxidación de arsénico.

2.1 Arsénico: especiación, toxicología y generalidades.

El Arsénico está ampliamente distribuido en la corteza terrestre, en orden de cantidad se ubica en el puesto 12 en el cuerpo humano, 14 en el agua de mar y 20 en abundancia natural [1]. El As también se encuentra conformando diversos minerales, uno de los más abundantes es la arsenopirita (FeAsS), [3,44,45]. El As puede estar presente en distintos estados de oxidación (+5 arsenato, +3 arsenita, 0 arsénico, -3 arsano), dependiendo de las características fisicoquímicas del medio, principalmente del pH y de su potencial redox (figura 2) [2,46–48]. Las especies inorgánicas más comunes de As en sistemas acuosos son el arsenito (AsO_3^{3-}) y el arseniato (AsO_4^{3-}). De acuerdo con la figura 3 se puede observar un comportamiento distinto del arsénico en solución acuosa de las dos principales especies, en función del pH. Las especies de arsenitos son más estables (hasta pH ~8) en comparación a los arsenatos, estos presentan especies arsenicales a pH ácidos empezando en pH 2, [44,49,50].

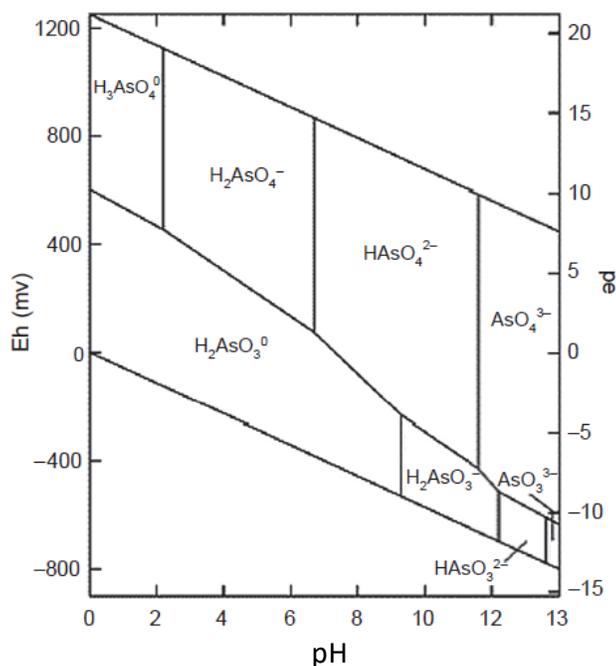


Figura 2. Diagrama Eh – pH para especies de As en solución del sistema As-O₂-H₂O a 25°C y a 1bar de presión total [44].

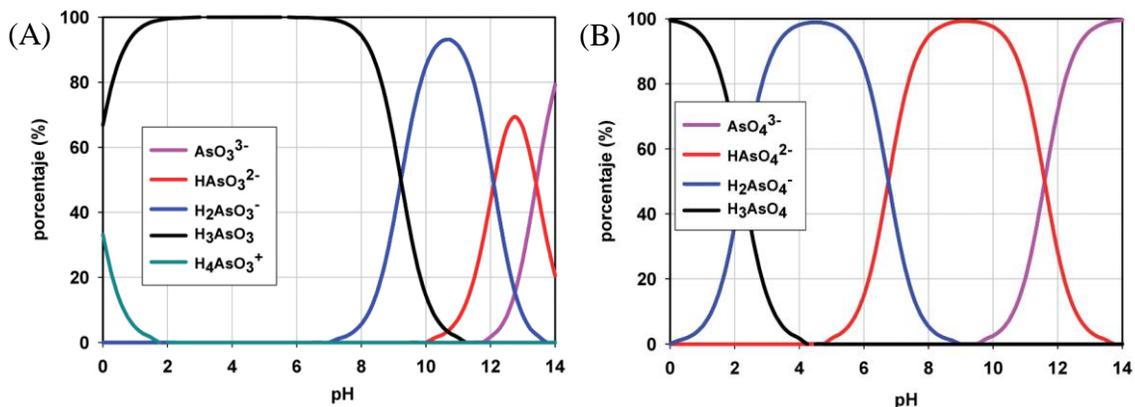


Figura 3. Especiación de As(III) (A) y As(V) (B). Concentración total de As: 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ [69]

El As pentavalente (V) predomina y es estable en ambientes oxigenados en aguas superficiales. Sin embargo, las especies con As trivalente (III) son características de ambientes anaeróbicos en aguas subterráneas y se puede ver en la figura 4 la variación de la temperatura, concentración de As y especies de As en función de la distancia de alejamiento del punto de salida del agua [51]. Donde se aprecia que la concentración de la especie As (III) disminuye y la concentración de As (V) se incrementa en función de la distancia del géiser, debido a una reacción de oxidación natural por el contacto con el oxígeno del aire.

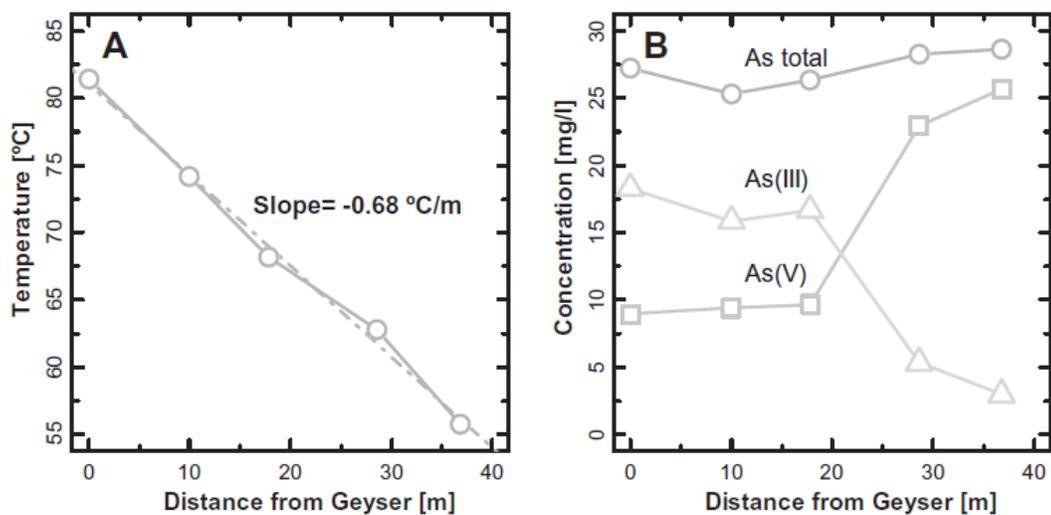


Figura 4. Variables observadas en el canal hidrotermal: A) Disminución de la temperatura del agua a lo largo del canal de salida de los acuíferos subterráneos y B). La especie de As(III) predomina en el inicio del orificio de ventilación del géiser y con el incremento de la distancia aumenta la especie de As(V) [51]

La contaminación de As en el agua ocurre de forma natural, por la disolución de minerales en los diferentes estratos geológicos del suelo y por origen antropogénico. La contaminación antropogénica puede ocasionarse a través de lixiviados generados por residuos tanto domésticos como industriales, que al tener una mala disposición pueden llegar a contaminar suelos, acuíferos y también a seres humanos [52]. Los efectos sobre la salud por la contaminación de arsénico, son variados y van desde lesiones en la piel hasta cuadros clínicos muy graves. En diversos estudios epidemiológicos se ha encontrado que el As es un agente cancerígeno por vía de ingestión e inhalación, pues causa cáncer de piel, pulmón, hígado, vejiga, riñones, y colon [53–55]. La exposición prolongada al As en el agua tiene una relación causal con un aumento de los riesgos de cáncer de piel [56], pulmón, vejiga [57,58], sistema cardiovascular [59] y riñón, así como con otros cambios cutáneos, por ejemplo, la hiperqueratosis y cambios de pigmentación en las palmas de las manos. La agencia internacional en la investigación del cáncer ha clasificado al arsénico en agua potable como una causa establecida de cada uno de estos tipos de cáncer [60–64].

2.2 Contaminación por Arsénico en Chile

Se tiene evidencia que poblaciones del norte de Chile han sido afectadas por la contaminación de arsénico desde épocas pre-colombinas, Arriaza y colaboradores encontraron arsénico en cabello y piel de momias pertenecientes a la cultura Chinchorro [7]. Sin embargo, los primeros problemas a la salud relacionados con la ingesta de agua contaminada con arsénico están referenciados desde 1962 en la II Región, específicamente en la ciudad de Antofagasta [65]. Se han reportado altas concentraciones de arsénico en los afluentes hídricos de aguas superficiales (figura 5) donde las concentraciones de arsénico están en el rango de 0,1 a 2,2 mgL⁻¹ [66,67], esta contaminación es de alguna manera controlada en plantas de tratamiento que tiene algunas ciudades como Antofagasta [12,68], Sin embargo en muchas zonas rurales hay deficiencia de plantas de tratamiento de remoción de arsénico, agudizando la exposición y poniendo en riesgo la salud de los pobladores.

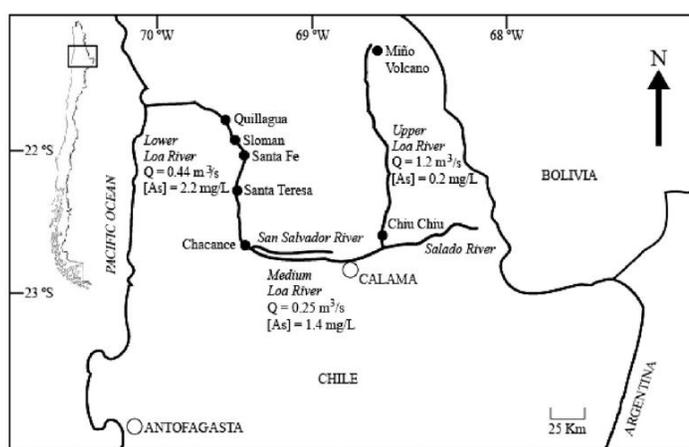


Figura 5. Presencia de arsénico en la cuenca del Río Loa en el Norte de Chile [66].

2.3 Procesos de remoción de arsénico

Existe una gran variedad de procesos para extraer el As del agua para consumo, los que han demostrado que los tratamientos para remover arseniatos son más efectivos que los realizados para remover arsenitas [44,69]. Entre los procesos más usados para la remoción de As se tiene la coagulación con sales de aluminio o hierro, adsorción con alúmina activada o carbón activado, intercambio iónico, y uso de membranas como filtración u osmosis inversa. Sin embargo, para cumplir con la normativa vigente chilena NCh 409/05 de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ de As en el agua para consumo, se tuvo que mejorar el tratamiento convencional con el método de oxidación-coagulación con cloruro férrico (FeCl_3). La cual implicó un aumento en los costos de tratamiento y consecuentemente se incrementó la producción de lodos arseniosos.

Todos los métodos anteriores, si bien están siendo utilizados en la actualidad son procesos que necesitan de diversas etapas de tratamiento, para permitir una remoción efectiva que se adecue a los estándares establecidos, lo que conlleva a un incremento en los costos de tratamiento, además que algunos procesos de remoción tienen rangos específicos de concentración inicial de arsénico y no todos pueden remover simultáneamente las dos principales especies de arsénico presentes en el agua.

La remoción de As del agua es posible a través de diferentes procesos fisicoquímicos, los principales son:

Coagulación: En este método las propiedades físicas y químicas del material suspendido son alteradas, mediante la adición de coagulantes tales como: sales de aluminio, cloruro férrico o sulfato férrico. Los coagulantes promueven la formación de flóculos que pueden ser removidos en etapas posteriores a través de sedimentación y filtración, generando lodos arseniosos residuales. Este método es estándar en prácticamente la totalidad de las plantas de tratamientos de agua potable, ya que su implementación es la más rentable. Mediante esta tecnología se pueden obtener eficiencias mayores al 80% para la remoción de arsenato a concentraciones de hasta $1,0 \text{mgL}^{-1}$ [16–19,70].

Adsorción en alúmina activada: La alúmina activada posee grupos hidroxilos que son intercambiados con los iones contaminantes, se ha reportado que tiene una eficiencia de remoción de As de hasta 92%, en aguas de baja concentración (49 a 62ugL^{-1}) [20–25].

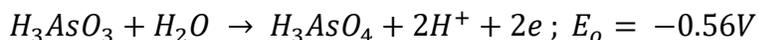
Intercambio iónico: En este caso las aguas contaminadas son tratadas con lechos de resina, donde los iones del medio acuoso son intercambiados con los iones de la resina. Mediante este método se pueden obtener eficiencias de remoción entre 40 a 90% para concentraciones de As relativamente bajas, puesto que al aumentar la concentración del contaminante la eficiencia puede disminuir significativamente [26–30].

Filtración por membranas: En el proceso con membranas, ésta actúa como barrera selectiva que permite a algunos constituyentes del agua pasar impidiendo el paso de otros como el As. El movimiento del agua desde un lado a otro requiere la aplicación de un potencial, el que puede ser inducido mediante un incremento de la presión, por una diferencia de concentración, potencial eléctrico, o temperatura. Los procesos por membranas comúnmente se pueden clasificar según el tamaño de poro en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) y nanofiltración (NF). La MF y UF no son muy selectivas en la remoción de As debido a que su tamaño de poro es demasiado grande para remover As coloidal o disuelto. La NF es más efectiva reportándose eficiencias de remoción de 85 a 95% para As (V) [31,32].

Oxidación de Arsénico (III) en Arsénico (V)

Debido a que la arsenita (As (III)) presenta mayor toxicidad para sistemas biológicos, se están desarrollando diversos procesos para su oxidación en As(V), el sistema redox As(III)/As(V) puede ser detallado de la siguiente manera:

Ecuación 1.



Esta reacción de oxidación es muy lenta en comparación a otros sistemas espontáneos, por lo que se están estudiando diversos materiales y métodos para efectuar esta oxidación [71]. Un enfoque distinto se está estudiando en los últimos años, es usar métodos de fotocatalisis para tratamientos de aguas y que permite aprovechar la radiación electromagnética (solar) que implicaría la reducción de costos de tratamiento, al oxidar el As(III) en As(V), y de remoción. Además de acuerdo a los mapas solares se tiene conocimiento que Chile es uno de los países que cuenta con mayor potencial solar, lo que haría factible la implementación de esta tecnología.

2.4 Materiales a nanoescala para la remoción de arsénico del agua

Diversos materiales nanoestructurados están siendo estudiados debido principalmente al tamaño y en consecuencia a sus excelentes propiedades tales como su alta área superficial, alta selectividad, alta reactividad por su funcionalidad, por su capacidad catalítica y potencial oxidativo; todas estas características juegan un rol importante en el avance de los diferentes inconvenientes relacionados a las tecnologías convencionales de la remoción de arsénico y el mejoramiento en la remoción del As (III) [72].

2.4.1 Nanopartículas metálicas, magnéticas y compósitos como adsorbentes

Los nanomateriales basados en óxidos inorgánico o hidróxidos están siendo ampliamente usados para remover el arsénico presente en el agua. En estos últimos tiempos diversos científicos, han estudiado un extenso rango de óxidos/hidróxidos metálicos basados en Hierro [73], TiO₂ [74–76], CuO [77], y otras nanopartículas basadas en mezcla de óxidos también son investigados como potenciales adsorbentes de arsénico y han demostrado mejoras en el acondicionamiento en la remoción de arsénico del agua. Compuestos binarios principalmente de hierro son estudiados (Zn-Fe [78], Ce-Zr [79], Fe-Al [80]), ya que estas mezclas han demostrado un incremento en la eficiencia de la remoción de arsénico debido a su alta área superficial, alta densidad de grupos hidroxilos reactivos en la superficie .

Por otro lado, están siendo investigadas nanopartículas magnéticas, debido a que exhiben una buena capacidad de adsorción de contaminantes con la tendencia a generar menos efluentes secundarios. Sin embargo, uno de los problemas asociados con las nanopartículas magnéticas es la desmagnetización y una alta tendencia a la aglomeración durante los procesos de adsorción [81]. También se están estudiando nanoestructuras de tipo nanocompósitos, son materiales que presentan ventajas como: proporcionar una buena dispersión de las nanopartículas de un tamaño de poro medio, lo cual reduce la aglomeración entre las nanopartículas. Sin embargo, la separación del medio acuoso después del uso es bastante fácil comparado a las nanopartículas simples [82,83].

2.4.2 Nanopartículas/nanocompositos utilizados en fotocatalisis, basados en TiO_2

Diversos materiales semiconductores nanoestructurados, son utilizados como fotocatalizadores dentro de ellos, el TiO_2 es uno de los materiales más estudiados en remediación de aguas mediante fotocatalisis [84], debido a su baja toxicidad, su estabilidad química y que permite utilizar radiación electromagnética como fuente de energía. Diversos investigadores han estudiado la eficiencia de la remoción de arsénico de varios materiales fotocatalíticos como hidruros con TiO_2 [33,85], mezclas de TiO_2 con otros óxidos [86–90], TiO_2 con montmorillonita [91], compósitos de TiO_2 con polímeros catiónicos etc.

2.5 Perovskitas: Aspectos generales y métodos de síntesis.

Las perovskitas fueron descubiertas en los montes Urales de Rusia en 1839 por Gustav Rose, quien posteriormente los llamo perovskitas en honor al mineralogista Ruso Lev-von Aleksevich Perovski [92]. Las perovskitas son compuestos que presentan como fórmula general ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños (A más grande que B por lo general) y O es el anión [93]. Los iones B pueden ser metales de transición y forman octaedros, los iones A pueden ser metales alcalinos, alcalinotérreos o lantánidos; el anión generalmente es el oxígeno, aunque también puede ser reemplazada por halogenuros (F, Cl, Br). El titanato de calcio (CTO) tiene la estructura cristalina básica de las perovskitas ver figura 6.

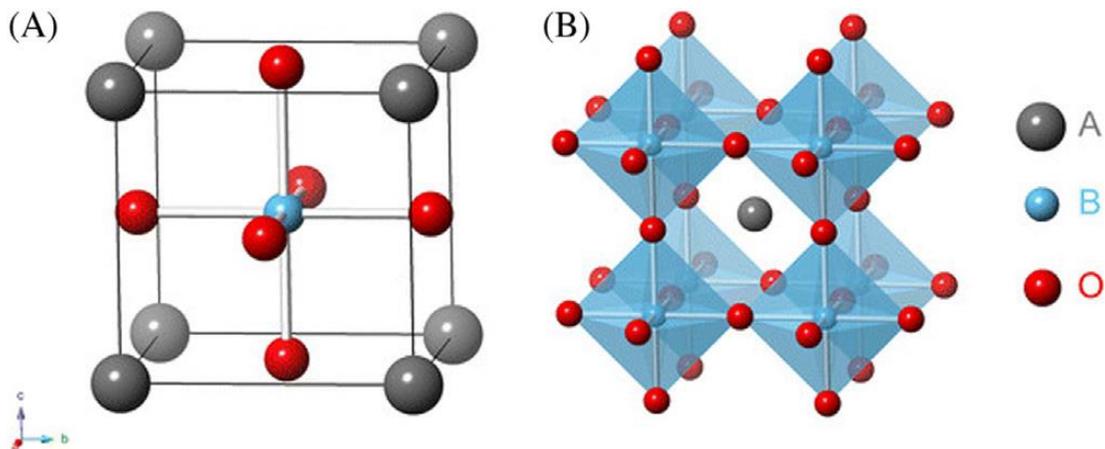


Figura 6. La celda cúbica unitaria y básica de una perovskita ABO_3 están presentadas en dos formas: A) arreglo cúbico con iones A y O, con iones B en la posición intersticial. B) Estructura en 3D con octaedros de BO_6 [94]

Las perovskitas de tamaño nanométrico han atraído gran interés, debido a que presentan propiedades para un amplio rango de aplicaciones; como por ejemplo en el área de catálisis, en celdas de combustibles y componentes de sensores. Estas propiedades dependen de la composición, estructura cristalina, defectos, morfología, tamaño de partícula y área superficial [95]. Su estructura también puede presentar diversas distorsiones, que tiene relación con la composición, el método de síntesis y, que resulta en la obtención de fases cristalinas que pueden ser ortorrómbicas, romboédricas, tetragonales, monoclinicas o triclinicas [92,96].

La perovskita CaTiO_3 (CTO) es ampliamente estudiada en disciplinas como la mineralogía, ciencia de los materiales e ingeniería electrónica. Esta perovskita tiene alta estabilidad química, por ello

podría garantizar el control del estado de valencia de los cationes durante la fotocatalisis [37,97]. Sus propiedades fisicoquímicas son modulables y hacen un material prometedor para investigación en fotocatalisis, además de su bajo costo de obtención y fácil preparación. El CTO se pueden preparar por distintos métodos, tales como: síntesis semi-húmeda [98–100], por molienda reactiva [101,102], sol gel [103–106], hidrotérmal [107–110], CVD [101], entre otros.

Es posible obtener perovskitas tipo CTO en forma de nanopartículas, cuyas características interesantes permiten tener mayor área superficial, lo que implicaría una mayor área de reacción. Además, presentan propiedades ópticas como la brecha de energía (E_{gap}) entre 3,4-3,6 eV [37,111], que permitirán utilizar radiaciones en ciertos rangos para aplicaciones fotocatalíticas, como por ejemplo en la oxidación de As (III) del agua [112].

Por otro lado, el titanato de calcio y cobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) figura 7, tiene estructura cúbica doble centrada en el cuerpo [113], también del tipo perovskita, siendo muy conocido por su alta constante dieléctrica [15,114–120]. Las nanopartículas de CCTO presentan propiedades ópticas sobresalientes, E_{gap} entre 2,0-3,4 eV [121,122], que harían de este compuesto un potencial candidato para aplicaciones fotocatalíticas.

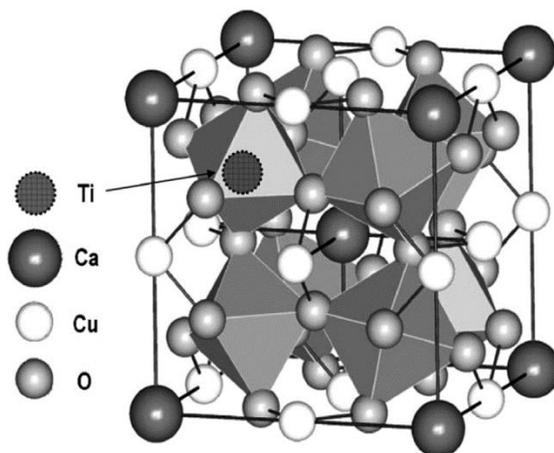


Figura 7. Celda unitaria de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ cúbica centrada en el cuerpo [113].

2.5.1 Métodos de síntesis

2.5.1.1 Método sol gel

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda, que es utilizado para la obtención de materiales nanoestructurados, a través de la preparación de una solución (sol) con los precursores, seguida de la formación de gel (gelación) mediante la activación del agente reticulante, la eliminación del solvente [123] y finalmente los sólidos obtenidos son sometidos a tratamientos térmicos para la obtención de las nanoestructuras. Estos sólidos resultantes están compuestos de partículas suficientemente pequeñas (posibles núcleos) rodeados de agentes orgánicos que podrían limitar el crecimiento de grano y ser eliminados en el tratamiento térmico.

Las principales reacciones en este proceso son: la hidrólisis que permite la formación del sol con el alcóxido metálico y adición de agua para formar especies MOH que son sumamente reactivas. A continuación, se produce una reacción de condensación o polimerización mediante los mecanismos de competencia como alcoxolación, oxolación y olación para formar el gel [124,125]. Posteriormente, el gel se deja madurar (añeja) o secar a temperatura ambiente, para luego ser tratado térmicamente obteniéndose las nanopartículas [126]. Las condiciones en las cuales ocurre

la reacción de gelación es importante, ya que determinan la estructura y la textura del producto final. También en los procesos sol-gel, los parámetros como el pH, solvente, tiempo de gelación, temperatura de reacción, el precursor utilizado y la relación H₂O/alcóxido son muy importantes y responsables de las características fisicoquímicas finales de los nanomateriales sintetizados.

Las ventajas que tiene este método en la preparación de nanomateriales es; la pureza, homogeneidad, control de tamaño de partícula, altas áreas superficiales, mayor estabilidad térmica, minimización de la degradación térmica debido a las bajas temperaturas de proceso, posibilidad de controlar la velocidad de hidrólisis, condensación y sobre todo su escalabilidad.

2.5.1.2 Método hidrotermal

El método hidrotermal también se realiza en fase húmeda, pero a diferencia del método anterior este sistema requiere de cierta presión y temperatura. Se llama hidrotermal por que habitualmente se utiliza el agua como medio o solvente [127]. Sin embargo, se emplean también otros medios líquidos como disolventes orgánicos, amoníaco entre otros; en estos casos se maneja una denominación más general síntesis solvotermal. La técnica hidrotermal hace referencia a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de los 100 °C y 1 bar [128]. Esta técnica tiene como objetivo mejorar la disolución de los componentes del sistema y así hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales como sílice [129,130], aluminosilicatos [131,132], titanatos [133–139], entre otros. Además de las especies en reacción, este método permite el ingreso al sistema de otros compuestos como son los mineralizadores que permiten modificar o propiciar las condiciones del sistema y pueden ser de carácter ácido o básico, (oxidante o reductor).

Se cuenta con una variedad de dispositivos que permiten generar presiones superiores a las atmosféricas por ejemplo los equipos de autoclave, son uno de los sistemas más utilizados donde se logra una alta capacidad de disolución de líquidos por encima de la temperatura de ebullición. En este caso la presión del sistema se genera calentando hasta una temperatura determinada, esta presión es moderada. En estos sistemas las condiciones de temperatura y presión son las que orientan la forma, el tamaño y la estructura del producto final. Con este método se han obtenido microcristales de CTO, utilizando como mineralizador NaOH, asistido por microondas a 180 °C en 30 min [140]. También con este método se han sintetizado nanopartículas de CTO a partir de isopropóxido de titanio a 180°C por 12 h, las cuales presentaron propiedades fotocatalíticas para la oxidación de As (III) [112].

Cabe resaltar que mediante los métodos anteriores sol-gel e hidrotermal, es factible la introducción de otros elementos como dopantes, que incrementan el rendimiento o modifican las propiedades de las perovskitas, direccionando su efecto a incrementar la eficiencia en la remoción de As y mejorar las propiedades ópticas (E_{gap}), que influyen en la oxidación de As.

2.5.1.3 Dopaje de las perovskitas

Las cerámicas tipo perovskitas son materiales tecnológicamente importantes, que pueden ser dopadas con diferentes cationes que le podrían modificar sus propiedades. El dopaje consiste en la inclusión de un elemento en cantidades entre 100 a 1000 ppm [141] y puede ser clasificado como dopaje por sustitución e intersticial. El dopaje por sustitución es mucho más flexible en los cationes que el dopaje intersticial [113]. Estudios previos indican que el dopaje de CTO con Fe, Cu, Ni,

modifican su estructura, variando sus propiedades eléctricas, estructurales y ópticas [111,140,142–144].

El cobre además de su alta demanda por sus propiedades como conductor eléctrico; se ha visto intensificado su uso en la nanotecnología. Las nanopartículas de cobre son estudiadas por sus propiedades catalíticas, ópticas ($E_{\text{gap}}=1,2-2,2$ eV) y propiedades eléctricas [145–152]. De la misma forma el CCTO ha sido ampliamente estudiado, principalmente por su elevada constante dieléctrica [153–156] y también ha sido dopado con Ni [157,158], Fe [159], Zn [160–162], Mg [163–165], Al [166,167], Mn [168,169], entre otros para estudiar el efecto que tiene el dopante sobre sus propiedades eléctricas y su estructura cristalina.

Los dopantes Ni, Fe, y Cu debido a sus características electrónicas podrían influir en la disminución de la brecha de energía del CTO y CCTO, lo que podría ayudar en los procesos de fotocatalisis para la oxidación de arsénico. Además, es conocido que Al, Fe, Mg, son empleados para el abatimiento del arsénico mediante distintos métodos de remoción [80,170,171], por lo que el dopaje con estos elementos en el CTO y CCTO permitiría incrementar la remoción de As.

2.6 Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso que ha sido ampliamente estudiado en aplicaciones medio ambientales, como en la obtención de energía limpia, remediación de aguas y en reacciones catalíticas [37,84]. La fotocatalisis se describe como un cambio en la velocidad de una reacción química por acción de una radiación electromagnética [172], cuando este proceso se lleva a cabo en solución acuosa y el fotocatalizador es un sólido, se le conoce como fotocatalisis heterogénea. La radiación electromagnética incide en la superficie del fotocatalizador, con fotones de mayor energía que la brecha de energía prohibida (E_{gap}) del material y en su estructura se produce una transferencia de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generando un par electrón-hueco (excitón) como se observa en la figura 8. Este suceso produce áreas de reacción de reducción y oxidación [173].

Los estados de valencia de los elementos del fotocatalizador juegan un rol muy importante en fotocatalisis, ya que de su estabilidad depende el tiempo de vida de las cargas fotogeneradas [174].

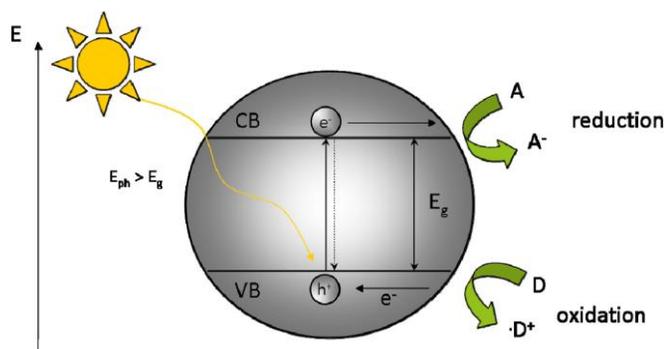


Figura 8. Principios básicos de fotocatalisis en materiales semiconductores [223].

Entre los diferentes materiales estudiados para fotocatalisis, las perovskitas presentan propiedades interesantes y ventajosas. Las perovskitas en general también han sido estudiadas en aplicaciones fotocatalíticas, por ejemplo, la fotólisis del agua el SrTiO_3 [39,40], NaTaO_3 [41], KTaO_3 [42], CaTiO_3 [38], entre otros, siendo estas capaces de descomponer el H_2O en H_2 y O_2 , utilizando radiación electromagnética. El principio de este proceso es que la banda de conducción (BC) de algunas perovskitas es más negativa que el nivel de oxidación del H^+/H_2 [37,175] como se puede apreciar en la figura 1. Siendo este un factor clave para la fotólisis del agua, dado que es un proceso altamente endotérmico, con un cambio grande y positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G_0=+237,2$ kJ/mol).

2.7 Mecanismos de reacción en la remoción de arsénico

Están siendo investigadas la forma como suceden los procesos de adsorción u oxidación en este caso para la remoción de arsénico y para tener mayor entendimiento se presentan algunas propuestas:

2.7.1 Mecanismos de adsorción mediante nanopartículas

Está demostrado que la remoción de As(V) del agua es fácil y rápida aplicando diversas técnicas de tratamiento, sin embargo, la adsorción del As(III) en ausencia del paso de oxidación es un proceso muy lento y por ello diversos investigadores estudian la forma de remoción simultánea de oxidación/adsorción, utilizando nanopartículas oxidantes [33,78,176–178]. Como es un tema que se está en desarrollo algunos investigadores están proponiendo posibles mecanismos para explicar cómo es el proceso durante la adsorción de arsénico utilizando nanomateriales como adsorbentes.

Wan y colaboradores [179], demostraron el posible mecanismo de la adsorción de arsénico en la superficie de una mezcla de nanomateriales a base de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cu}$. El mecanismo de adsorción del arsénico en la superficie de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cu}$ se presenta en la figura 9. Los autores explicaron a través de los resultados de XPS de los adsorbentes antes y después de la adsorción de arsénico, donde el Cu^{2+} fue responsable de acelerar la reacción redox (oxidación de As(III)).

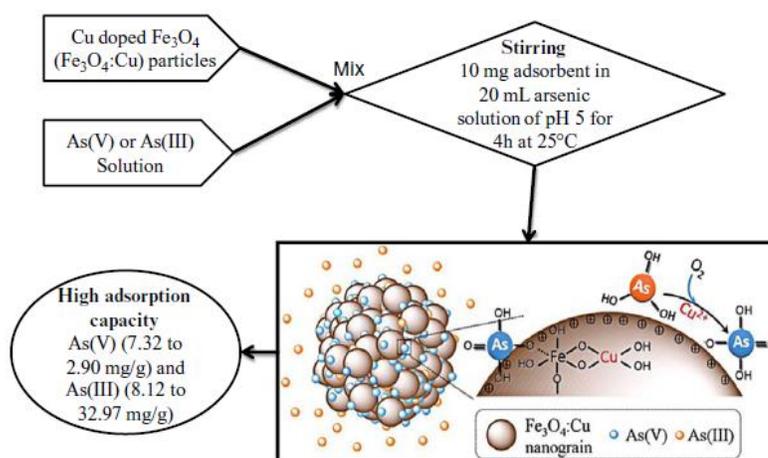


Figura 9. Adsorción y oxidación de As(III) sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cu}$ [72]

2.7.2 Mecanismos de oxidación mediante fotocatalisis

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología conveniente para la transformación de metales o metaloides como el arsénico en el agua, convirtiendo el contaminante en una especie soluble menos tóxicas [180]. Se hace énfasis a los mecanismos, teniendo en cuenta tres tipos, todos ellos tienen lugar a través de sucesivos pasos de transferencia de electrones monoeléctricos permitidos termodinámicamente: a) reducción directa por electrones fotogenerados, b) reducción indirecta por intermediarios generados por los huecos, como donadores de electrones, c) remoción oxidativa por huecos y radicales hidroxilos, ver figura 10 [181,182].

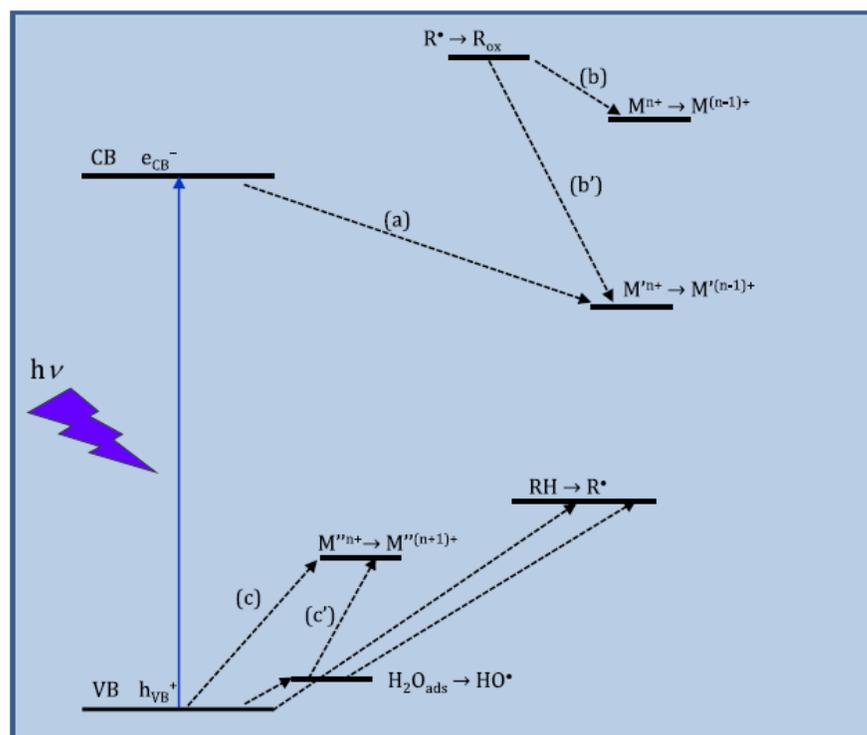


Figura 10. Diagrama esquemático para la transformación fotocatalítica de iones metálicos en TiO_2 . Mecanismos (a), (b), (b'), (c) y (c'). Los niveles de energía son cualitativos [180].

El uso de catálisis heterogénea mediante TiO_2 es catalogada como una tecnología conveniente para la transformación de metales o metaloides presentes en el agua en especies menos tóxicas y solubles, además de la adsorción sobre el semiconductor. La figura 11 muestra a modo simplificado el mecanismo de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

En este proceso el semiconductor es excitado por absorción de fotones de energía igual o mayor que la brecha de energía (E_{gap}), permitiendo el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, creando un par electrón-hueco (e_{BC}^-/h_{BV}^+) (ecuación 2). Este proceso de recombinación del par electrón-hueco (ecuación 3) es un proceso muy rápido puede ocurrir en un tiempo no mayor a 100 ns para nanopartículas de TiO_2 , lo que hace del proceso improductivo y altamente perjudicial en la eficiencia fotocatalítica. Los procesos productivos para la transformación química son reacciones de transferencia de electrones entre h_{BV}^+ o e_{BC}^- con especies orgánicas o inorgánicas adsorbidas en la superficie de TiO_2 o cerca de ella.

Las ecuaciones 4 y 5 muestran que los aceptores de electrones (A) pueden ser reducidos por e_{BC}^- (buenos reductores, nivel redox=-0,3 V) y las especies donoras (D) pueden ser oxidados por h_{BV}^+

(fuertemente oxidante, nivel redox=+2,9 V), la probabilidad de estos procesos de transferencia dependen de la posición redox del BC y BV, en relación con el potencial redox de la especie y de la velocidad de procesos competitivos. Los radicales hidroxilos (HO^\bullet) son producidos por la reacción de h_{BV}^+ con el agua adsorbida o hidroxilos de la superficie (ecuación 6) y también son especies fuertemente oxidantes ($E^0=+2.8$ V). Otras especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés, reactive oxygen species), tales como $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ también son formadas, como se puede ver en las ecuaciones 7 a 10.

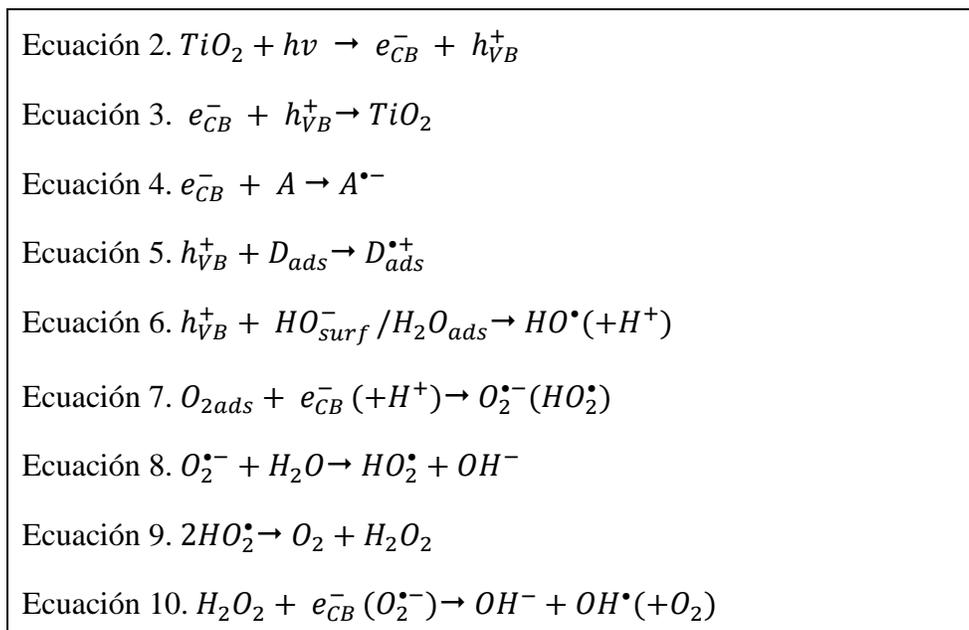


Figura 11. Mecanismo general fotocatalítico de TiO_2 [69].

De los tres posibles mecanismos indicados líneas arriba, para el caso de la oxidación de arsénico (III) a (V) es aplicable el mecanismo (c) de reacción oxidativa por h_{BV}^+ o HO^\bullet (ecuación 11), las especies alcanzan un estado de oxidación superior en condiciones aeróbicas, este proceso de oxidación también se puede ver en la figura 10, mecanismo (c) y (c'). Los oxidantes ROS como $O_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , H_2O_2 , HO_2^- , etc., también pueden formarse en el sistema y contribuir a la oxidación.

Ecuación 11.



2.8 Fundamentos de adsorción en sistemas heterogéneos

Uno de los métodos más utilizados para la remediación de aguas contaminadas es mediante un proceso de adsorción, debido a que es un proceso relativamente sencillo y de fácil operación, además de su alta efectividad, eficiencia energética y bajo costo en comparación a otras tecnologías asociadas a la remoción de contaminantes en solución acuosa [183]. La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie preferencialmente porosa. La sustancia que se adsorbe se le llama adsorbato y puede ser un ion o una molécula. Por otro lado, el sólido sobre el cual ocurre la adsorción se conoce como adsorbente [184].

La adsorción es un fenómeno superficial ya que el adsorbato se acumula en la superficie del adsorbente (sólido) gracias a las interacciones entre su superficie y el adsorbato. Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido provocan la atracción o repulsión entre las moléculas que se encuentran en una solución líquida y la superficie del sólido [69].

2.8.1 Principios en el proceso de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el cual las moléculas del adsorbato se unen a una superficie sólida, incluyendo una serie de procesos de transferencia de masa que comprenden las siguientes etapas [185]:

Etapas 1: Difusión en capa límite o difusión externa, donde el adsorbato se transporta desde la fase volumétrica de la solución (Bulk) hacia la superficie externa del adsorbente.

Etapas 2: Difusión intrapartícula (IPD, por sus siglas en inglés) o difusión entre poros, que corresponde al transporte del adsorbato desde la superficie externa hacia los poros del material adsorbente.

Etapas 3: Reacción superficial, donde el adsorbato se acopla en la superficie interna del adsorbente, ocurriendo así la reacción en dicha superficie.

Etapas 4: Adsorción y desorción dentro de la partícula y en la superficie externa.

De las etapas mencionadas o la combinación de alguna de estas, pueden ser el factor de control de la velocidad. Las primeras dos etapas corresponden a etapas de transferencia de masa, mientras que la tercera corresponde a la etapa de reacción. Cada etapa representa una resistencia para el adsorbato, donde la tasa total de adsorción (correspondiente a lo que se observa experimentalmente) es la suma de las tres resistencias en serie y, por lo tanto, la reducción de cualquier componente de la resistencia total aumenta la velocidad de adsorción. Comúnmente, la tercera etapa es muy rápida en comparación a las etapas de transferencia de masa para sistemas de adsorción en medios acuosos, por lo que se asume despreciable para este tipo de sistemas.

2.8.2 Tipos de interacción adsorbato-adsorbente

Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato en solución y la superficie del adsorbente, la adsorción se clasifica en física y química.

La adsorción física es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones intermoleculares débiles entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Las interacciones pueden ser electrostáticas de los tipos siguientes: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Las interacciones de van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas debidas a interacciones dipolares y comprenden los tipos de fuerzas siguientes: dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido. Estas últimas son las más débiles y mejor conocidas como fuerzas de dispersión de London. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la superficie.

La adsorción química se debe a una interacción entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Se caracteriza por involucrar generalmente enlaces químicos y, por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de

una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente [186].

2.8.3 Modelos de adsorción en sistemas batch

En los procesos de adsorción se requiere estudiar el comportamiento cinético, para ello diversos modelos de distinta complejidad han sido desarrollados para predecir la tasa de remoción del adsorbato en el adsorbente, siendo los modelos de pseudo primer orden (PFO, por sus siglas en inglés) y pseudo segundo orden (PSO, por sus siglas en inglés) los más utilizados en estudios de adsorción en sistemas líquidos [187].

Las cinéticas de adsorción dependen de distintos factores, como lo son los tipos de adsorbente, adsorbato, condiciones experimentales como la temperatura y pH [25,188–192]. Comúnmente se inicia estudiando en sistemas batch, para obtener la información cinética de los procesos de adsorción, donde los efectos de transferencia de masa pueden ser reducidos aplicando una alta velocidad de agitación, disminuyendo así el tamaño de la capa límite superficial entre el fluido y el material adsorbente.

La capacidad de remoción por unidad de masa del adsorbente, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) puede expresarse de la siguiente forma [187,193].

Ecuación 12.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial del adsorbato en la solución acuosa ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C a la concentración del adsorbato en la solución acuosa para un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V volumen de la solución (L) y m a la masa del adsorbente (g).

2.8.3.1 Modelo de pseudo primer orden

La ecuación de pseudo primer orden fue propuesta por inicialmente Lagergren en 1898 [194] y posteriormente Bhattacharya y Venkobachar en 1984 estudiaron esta expresión matemática pero correspondiente a la cinética de primer orden reversible. Basándose en la suposición de que a cada adsorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, como se expresa en la reacción y en términos de velocidad de reacción se presenta en la ecuación 13.

Ecuación 12.



Donde S corresponde a la concentración de sitios activos de adsorción, M al adsorbato y MS a la concentración de adsorbato enlazado con el material sorbente. Para su modelamiento matemático, se asumen las siguientes condiciones [185]:

1. La adsorción ocurre solo en sitios localizados y no existe interacción entre los iones sorbidos.
2. La energía de adsorción no depende del grado de cobertura en la superficie.

3. La capacidad máxima de adsorción corresponde a una monocapa saturado de adsorbato en la superficie del adsorbente.
4. La concentración de M es considerada constante, si la velocidad de desorción tiende a cero.

De esta forma, el proceso de sorción puede ser descrito según la siguiente ecuación diferencial.

Ecuación 13.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$$

Donde q corresponde a la capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e a la cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t el tiempo (min) y k_1 es la constante de adsorción (min^{-1}). Al integrar la ecuación 14 con las siguientes condiciones de borde $q=0$ para $t=0$ (es decir, no existe adsorción al inicio), la ecuación 10 se puede escribir de la siguiente forma.

Ecuación 14. $q = q_e(1 - e^{-k_1 t})$

La ecuación 15 puede ser reescrita, obteniéndose la siguiente expresión de forma linealizada.

Ecuación 15.

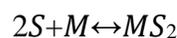
$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t$$

Así, al graficar $\ln(q_e/q_e - q)$ en función t se puede obtener una recta que pasa por el origen del sistema con pendiente k_1 . El valor de esta constante cinética k_1 es indicador de la velocidad del proceso global de adsorción.

2.8.3.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay 1999, esta expresión sigue las mismas suposiciones que el modelo de pseudo primer orden, con la diferencia que en él se supone el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos, como se puede ver en la siguiente expresión [185,193].

Ecuación 16.



La ecuación de la velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

Ecuación 17.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

Donde k_2 corresponde a la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Al integrar la ecuación 17 con condiciones iniciales $q=0$ para $t=0$, la ecuación se puede reescribir de la siguiente forma linealizada.

Ecuación 18.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{(k_2 - q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

De esta forma, si se gráfica t/q versus t entrega una recta donde $1/q_e$ corresponde a la pendiente y a su vez, es posible determinar la velocidad inicial de adsorción $q(t \rightarrow 0)$ correspondiente a $k_2 q_e^2$.

La mayor parte de las cinéticas de adsorción en sistemas acuosos pueden ser modeladas por el modelo de PSO, sin embargo, esto no necesariamente tiene una base física sino matemática. De todas formas, estos modelos son muy utilizados debido a que entregan una buena aproximación para los valores de remoción en el equilibrio q_e , ya que son buenas herramientas para comparar cualitativamente distintos sistemas y sus velocidades de remoción de acuerdo a los valores de k_1 y k_2 dependiendo el modelo utilizado.

2.9 Propuesta de trabajo de investigación:

Los materiales de estructura del tipo perovskita están siendo aplicadas en diferentes campos debido a sus propiedades ya que estas se ponen cada vez más interesantes cuando su tamaño tiende a ser del orden de los nanómetros. Además, de acuerdo a los antecedentes revisados previamente, se observa que existe poca información acerca de la obtención de perovskitas tipo CTO y CCTO de tamaño nanométrico, y que estos a su vez hayan sido utilizados en aplicaciones de remediación ambiental específicamente, la remoción de arsénico del agua para consumo.

Por otro lado, existe tecnología actual que puede abatir los problemas de agua contaminada con arsénico, pero son aplicables a zonas de mayor población ya que los equipos son complejos y de costos elevados, tanto para su adquisición como en su mantenimiento. Sin embargo, en zonas rurales de muy baja población, estas técnicas avanzadas son inviables, por lo que esta investigación de tipo básica pretende incrementar las aplicaciones del CTO, CCTO dopados, como materiales capaces de remover el arsénico del agua, mediante procesos de adsorción y fotooxidación de arsénico (III) de manera simultánea, rápida y barata, y así poder generar una alternativa para el abatimiento de arsénico del agua, que compita con los procesos convencionales, pero que sea de bajo costo.

2.10 Hipótesis

- a) Los métodos de síntesis sol-gel e hidrotermal permitirán la obtención de nanopartículas tipo perovskitas CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ con propiedades fotocatalíticas para la oxidación de As (III) en As (V).
- b) El dopaje de nanopartículas tipo perovskitas CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, favorecerá a la actividad fotocatalítica para la oxidación y remoción de As.

2.11 Objetivos

2.11.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas de nanopartículas de CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, puras y dopadas.

2.11.2 Objetivos Específicos

- a) Obtener nanopartículas tipo perovskitas de CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puras y dopadas mediante síntesis sol-gel e hidrotermal.
- b) Determinar los parámetros de síntesis, que influyen en las propiedades estructurales y en consecuencia en las propiedades ópticas del CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.
- c) Evaluar la remoción de As desde agua sintética (contiene As) con nanopartículas tipo perovskitas CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, mediante fotocatalisis.
- d) Estudiar los efectos de dopantes sobre la estructura cristalina y la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología empleada para el desarrollo de investigación de esta tesis doctoral, la cual está compuesta por tres etapas. En cada una de ellas se muestran los detalles experimentales aplicados en los diferentes procedimientos de síntesis, caracterización y evaluación de las perovskitas en la remoción de arsénico del agua, así como la oxidación de arsénico mediante fotocatalisis.

3.1 Etapa I: Síntesis y caracterización de perovskitas

Esta etapa tuvo como finalidad estudiar los parámetros de los procesos de síntesis sol-gel e hidrotermal, para la obtención de nanopartículas de perovskitas (CTO y CCTO). Para tal fin, esta primera etapa abarca las siguientes actividades como procedimiento experimental:

3.1.1 Procedimiento experimental del método Sol-Gel para la obtención de CCTO y CTO

Para la síntesis de las perovskitas se utilizó como materiales de partida; isopropóxido de titanio IV ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 90%) nitrato de calcio tetra-hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 80%) y nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%), todos los reactivos son de grado para análisis (PA) de Sigma Aldrich. Como agentes reticulantes se emplearon polivinil alcohol (PVA, PM 89000-98000, 99%) y ácido cítrico mono-hidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%) de Sigma Aldrich. Como solvente se utilizó 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, M 60,1 g/mol, Merck KGaA) y como acelerador (catalizador) se utilizó agua desionizada.

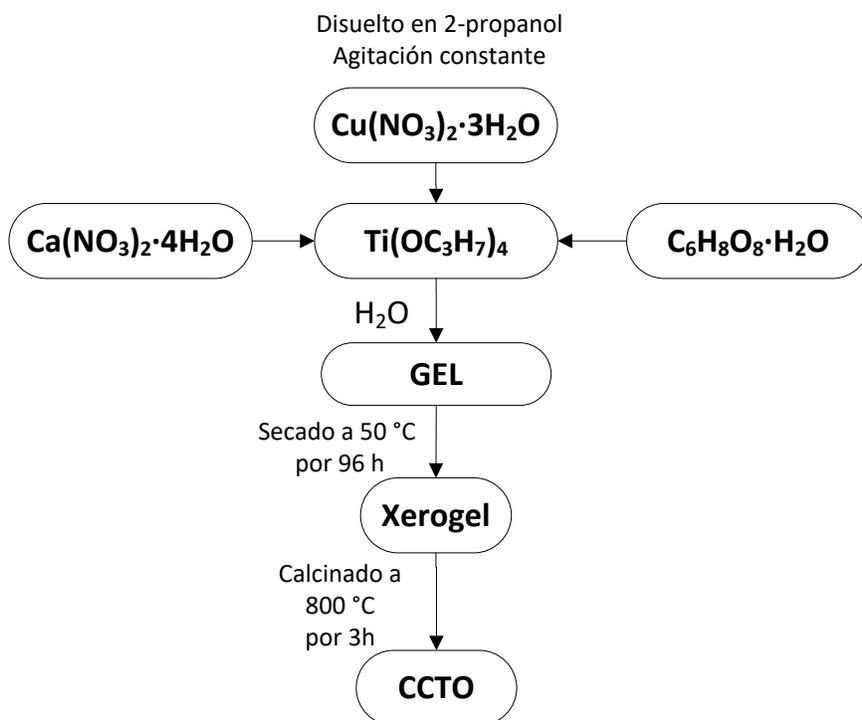


Figura 12. Representación esquemática de la síntesis sol-gel para la obtención del titanato de calcio y cobre (CCTO).

Para la obtención del CCTO, se disolvieron en relación estequiométrica (1:3:4 en relación al catión Ca), el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, en 2-propanol cada uno y por separado, bajo agitación constante (400 rpm). De igual manera, se disolvió el ácido cítrico en 2-propanol (1:6 respecto al catión Ca). Todos estos compuestos se disolvieron simultáneamente a temperatura ambiente (ver esquema de figura 12), después de 30 min, a la solución del isopropóxido de titanio se le adicionan las soluciones en este orden: solución de nitrato de calcio, nitrato de cobre y finalmente la solución de ácido cítrico y se somete a agitación constante por 30 minutos. Para la formación del gel a la solución anterior se adiciona agua desionizada (4 ml) y en cuestión de unos segundos se observa la formación de un gel celeste. El gel resultante fue secado a 50 °C por 4 días para la obtención de xerogeles y finalmente los polvos son molidos en un mortero de ágata y calcinados a 600, 700 y 800 °C por 3 y 6 horas para el estudio en la obtención del CCTO.

Para la preparación de CTO, se sigue el mismo procedimiento anterior sin la adición de nitrato de cobre y manteniendo la relación de titanio con respecto al calcio de 1:1 (ver esquema figura 13). A diferencia del caso anterior, en este proceso se obtuvo un gel de color blanco el que también fue secado a 50 °C por 4 días. Los polvos resultantes se calcinaron a 400, 500 y 600 °C, y también se estudió el tiempo de calcinación por 1, 2 y 3 horas.

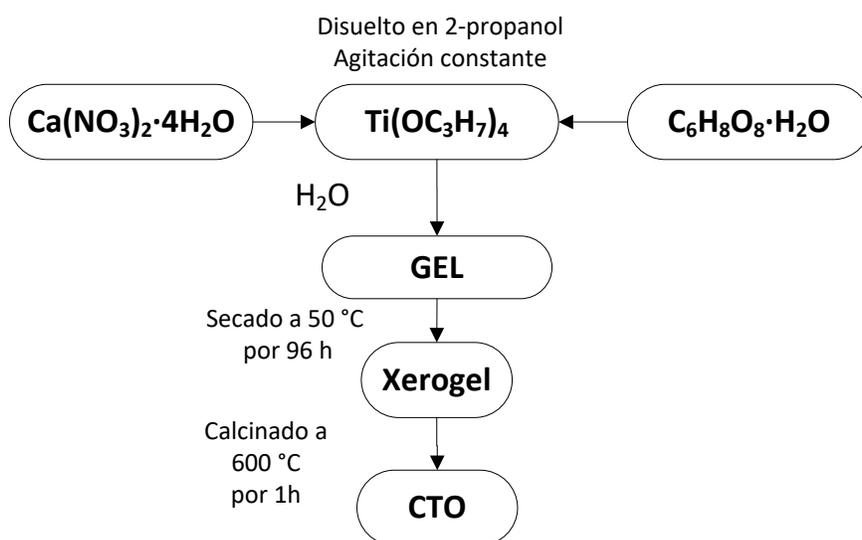


Figura 13. Representación esquemática de la síntesis sol-gel para la obtención de titanato de calcio (CTO).

3.1.2 Procedimiento experimental del método hidrotermal para la obtención de CTO y CCTO

Para la obtención de CCTO y CTO por el método hidrotermal se utilizaron como materiales iniciales isopropóxido de titanio, nitrato de calcio tetra-hidratado y nitrato de cobre tri-hidratado que son los mismos del punto 3.1.1. Además, como promotores de las reacciones se utilizó NaOH, también de Sigma Aldrich y como solvente agua desionizada. En la preparación, se disolvió $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ en una solución de NaOH de concentraciones de 1,5, 2,0 y 2,5 M, a temperatura ambiente y, se agitó a 400 rpm hasta tener una solución homogénea. Luego se elevó la temperatura entre 70-110 °C para completar la hidrólisis del titanio y así obtener un precipitado blanco $\text{TiO}(\text{OH})_2$, la solución resultante fue enfriada hasta temperatura ambiente. El precipitado blanco

posteriormente se lavó con agua desionizada repetidas veces hasta lograr un pH neutro, luego del cual fue centrifugado para recuperar todo el material.

El precipitado blanco obtenido fue redispersado en soluciones de NaOH (1,5, 2,0 y 2,5 M) a esta solución se le agregó lentamente soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CTO, CCTO), en relación estequiométrica al 1:1 y 1:3:4 respectivamente, en agitación constante. Finalmente, la solución se transfiere a un envase de teflón para el tratamiento hidrotermal variando la temperatura (180 y 200°C) y el tiempo de reacción (12 y 24h). Los precipitados resultantes fueron recogidos, lavados y centrifugados con agua desionizada (8 veces), hasta un lograr un pH neutro y fueron secados a 70 °C por 4 h. Las muestras obtenidas finalmente fueron trituradas en el mortero de ágata para ser caracterizadas.

3.1.3 Procedimiento experimental para el dopaje de perovskitas

Para el dopaje de las perovskitas se utilizó dos tipos de dopajes: reemplazando cationes por sustitución y, como porcentaje en masa. El dopaje por sustitución se realizó reemplazando el catión Ca^{2+} en $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$, donde R= Mg, Al, Fe, Ni y Cu; el valor de x= 0,1 y 0,05. Por otro lado, el dopaje en masa se realizó agregando 5 y 10 % de cada uno de los dopantes a la masa resultante de la perovskita. Para la fabricación de CTO dopado se siguió el mismo procedimiento descrito en 3.1.1. Los materiales empleados para el dopaje son los siguientes: nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de aluminio nona-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de hierro (III) nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel (II) hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) todos de grado para análisis de Merck KGaA.

3.1.4 Caracterización de las perovskitas obtenidas

Los polvos resultantes de CCTO, CTO puros y dopados fueron caracterizados por diferentes técnicas, que permitieron realizar estudios acerca de su composición, estructura y morfología, así como el estudio de la remoción de arsénico presente en el agua. Para tal fin se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

3.1.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron análisis de difracción de rayos X a todos los polvos obtenidos, mediante un difractómetro Bruker D8 Advanced (FCFM Universidad de Chile), utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha$, con una longitud de onda $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, el ángulo de barrido estuvo entre 20° y 80° con un tamaño de paso de 0,1° y un tiempo de acumulación por paso de 1 segundo. El tamaño de los cristalitos (D_{DRX}) de las nanopartículas tipo perovskitas fue calculado usando la ecuación de Scherrer ($D_{\text{DRX}}=K\lambda/B\text{Cos}\Theta_B$), en esta ecuación Θ_B es el ángulo de Bragg, K es el factor de forma (K= 0,9 en este caso), λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes (0,154 nm) y B es el ancho a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) del pico más representativo del patrón de rayos X.

3.1.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El estudio microestructural de las perovskitas se realizó utilizando un microscopio FEI-Quanta 250, equipado con un filamento de tungsteno y de un sistema de análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX por sus siglas en inglés), operado a 20 kV y alto vacío (FCFM

Universidad de Chile). Las muestras de polvo a ser analizadas se depositaron sobre el porta muestras de aluminio recubierto con un film adhesivo de carbono, para drenar la carga.

3.1.4.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Las observaciones mediante microscopia electrónica de transmisión de los polvos de las perovskitas, se realizaron en un microscopio FEI-Tecnai F20 FEG-S/TEM, operado a 200 kV (FCFM-Universidad de Chile). Para el estudio de MET las muestras fueron preparadas en solución con etanol (20 ml) y sonificado por 15 minutos, obteniéndose una solución diluida de nanopartículas y colocadas por goteo sobre las grillas de cobre revestidas de un film de carbono (HC300-Cu, Electron microscopy sciences). El diámetro medio de las nanopartículas, así como la distribución de tamaños, fueron determinados a través de la medición de al menos 253 partículas de las imágenes MET, utilizando el programa ImageJ para tratamiento de las imágenes.

3.1.4.4 Medidas de potencial zeta

El punto isoeléctrico o punto de carga cero de los polvos preparados, fueron medidos empleando un instrumento ZSNano Zetasizer (ZEN 3600, Malvern), (IQSC-USP, Brazil), las muestras fueron dispersadas en una solución de $0,003 \text{ molL}^{-1}$ de KCl. La solución de KCl fue utilizada para fijar las fuerzas iónicas. El pH de las muestras fue variando por adición de $0,01 \text{ molL}^{-1}$ de HCl o KOH.

3.1.4.5 Área superficial

El área superficial específica (A_{BET}) de las muestras, fueron estimadas a partir de las curvas de adsorción de nitrógeno, aplicando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un sorptómetro Micromeritics (ASAP 2010) (FCFM-Universidad de Chile). El A_{BET} de las perovskitas fue estimado a partir de las curvas de adsorción de nitrógeno obtenidas a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), luego de lo cual las muestras fueron desgasificadas por un período de aproximadamente 12 horas.

3.1.4.6 Medidas calorimétricas

Las propiedades térmicas del precursor de gel seco, se determinaron utilizando un analizador termogravimétrico TA, modelo TGA Q-50 y calorímetro diferencial de barrido DSC Q-20, bajo atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (FCFM-Universidad de Chile).

3.2 Etapa II: Remoción de Arsénico

En esta etapa se realizaron ensayos de la remoción de arsénico del agua con una concentración inicial de As(III) conocida. Los ensayos se realizaron a diferentes pH y en un periodo de tiempo determinado, con el objetivo de estudiar su efecto en el comportamiento cinético y evaluar la función de las perovskitas como adsorbente.

3.2.1 Procedimiento experimental para la remoción de arsénico

El estudio de la remoción de arsénico se realizó en dos partes, en la primera se realizó un ensayo general para evaluar la remoción de As(III) de todas las perovskitas CCTO y CTO puro y dopado. En la segunda parte se realizó el estudio de la remoción de arsénico en función del pH y del tiempo, con el objetivo de estudiar el comportamiento cinético de la perovskita como adsorbente de arsénico.

Para ambos casos se utilizó como solución de partida arsenita de sodio en solución (NaAsO_2 , 0,1 N) de Merck KGa, para preparar una solución de concentración inicial de 15 mgL^{-1} de arsénico, concentración inicial que fue usada para la remoción de arsénico, a la solución anterior se adicionó 1 gL^{-1} de las perovskitas y se sometió a agitación constante (500 rpm). Para la primera parte se tomaron alícuotas solo a 80 minutos y a pH neutro, mientras que para la segunda parte se adiciona HCl o NaOH ($0,01 \text{ molL}^{-1}$) para modificar el pH (1 a 11), además de tomar alícuotas en diferentes tiempos (6, 12, 18, 24, 30, 40, 60 y 80 minutos). Los ensayos se realizaron por triplicado. Todos estos ensayos se trabajaron a temperatura ambiente, en vasos de enlarmeyer protegidos con papel aluminio para evitar la contribución de radiación electromagnética (luz visible) (ver figura 14).



Figura 14. Fotografía del proceso de remoción de arsénico (laboratorio IQSC-USP, Brazil).

Las alícuotas tomadas en los dos casos anteriores fueron centrifugadas por 10 minutos a 5000 rpm para separar la solución residual de arsenita de sodio (líquido) de las perovskitas (polvos sólidos). Las soluciones residuales fueron analizadas mediante ICP inicialmente y posteriormente se hicieron las mediciones mediante la técnica de FRX, mientras que los polvos restantes fueron llevados a un horno a $115 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas para ser secados y posteriormente analizados mediante XPS.

3.2.2 Procedimiento experimental para el estudio del efecto de la presencia de iones en la remoción de arsénico y evaluación de ciclos de adsorción/desorción.

Es conocido que en aguas naturales existe la presencia de otros iones que podrían afectar la eficiencia a la remoción de arsénico y para evaluar este efecto se utilizaron diferentes sales de sodio como materiales de partida para los iones, entre ellos NaNO_3 , NaCl , NaCO_3 y NaSO_4 , sobre 99% de pureza (Merck). Se preparó tres tipos de concentraciones de 100, 250 y 500 mgL^{-1} para cada ion, se adicionó a la solución de As (III) con una concentración inicial de 15 mgL^{-1} a pH 3 y 1 gL^{-1} de CTO. Las pruebas se realizaron utilizando las cantidades coexistentes de aniones en aguas naturales utilizando la metodología de experimento por lotes descrita en la Sección 3.2.1.

Adicionalmente, se realizaron ciclos de adsorción/desorción utilizando las mismas condiciones iniciales de remoción para la adsorción, posteriormente se centrifugó y se tomaron las alícuotas para la verificación de la remoción de arsénico. El sólido residual fue sometido a desorción, los sólidos se colocaron en 100 ml de NaOH (1M), en agitación constante (300 rpm) durante 1 hora, transcurrido este tiempo la solución fue centrifugada, se tomaron alícuotas para la verificación de la liberación del As de la superficie del CTO y posteriormente se lavó los sólidos residuales con agua desionizada varias veces hasta lograr un pH neutro, estos sólidos fueron secados a 115 °C por 3 horas, los polvos fueron analizados con DRX y este procedimiento se repitió cuatro veces.

3.2.3 Caracterización de soluciones y perovskitas residuales

Las soluciones y polvos residuales obtenidos al final de los ensayos de remoción de arsénico descritos, fueron caracterizados por técnicas que permitieron obtener información de su composición química, concentración de As y sus especies, de forma de estudiar y proponer los posibles mecanismos de remoción de arsénico. Para lograr tales objetivos se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

3.2.3.1 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

Las concentraciones del arsénico residual total para el estudio inicial de la remoción de arsénico fueron realizadas en un espectrómetro Perkin Elmer ICP-OES modelo optima 7300 V (FCFM-Universidad de Chile).

3.2.3.2 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF)

Las concentraciones de arsénico residual total en la evaluación de las perovskitas en función del pH y del tiempo, fueron determinadas por espectrómetro de fluorescencia de rayos X espectrómetro con energía dispersiva (ED-XRF por sus siglas en inglés) MiniPal4 (PANalytical, IQSC-USP). La determinación semicuantitativa de la remoción de arsénico se realizó utilizando el paquete de análisis estándar Omnian (PANalytical). Todas las mediciones se adquirieron después de un tiempo total de medición de 840 segundos y se realizaron por triplicado.

Para una correcta medición se realizaron, curvas de calibración de soluciones con las siguientes concentraciones: 1, 5, 10,15, 20, 25 y 30 ppm de As (III), en esta curva de calibración los puntos se realizaron por triplicado. Se realizó un ajuste de curva lineal, donde el R^2 es 99,5 y con la ecuación de la curva se relacionó la intensidad de señal de respuesta con la concentración (ppm) para determinar la concentración de As residual total.

3.2.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los espectros de XPS (por sus siglas en inglés) de los polvos residuales, se analizaron con un espectrómetro PerkinElmer modelo PHI 1257, los cuales fueron adquiridos usando una fuente de Al $K\alpha$ no monocromática con una energía $\lambda\nu=1486,6$ eV. Los barridos generales se realizaron entre 0 y 1000 eV, operado a una energía de paso de 40 eV y los barridos en alta resolución a una energía de paso de 20 eV. La calibración de la escala de energía de ligadura en los espectros XPS obtenidos fue realizada usando la línea de fotoelectrón del carbono 1s en un valor de 284,8 eV. Se realizaron mediciones en alta resolución de las transiciones electrónicas del As 3d, Ti 2p, Ca 2p, O 1s y Cu. Con el fin de identificar las energías de ligaduras de las especies de arsénico, se realizaron ajustes de curvas mediante curvas Gaussianas y Lorentzianas a los espectros obtenidos, empleando el software MULTIPAK versión 8. Las muestras de los polvos residuales de las perovskitas fueron colocadas sobre un film adhesivo de carbono para su análisis.

3.2.3.4 Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito

Las concentraciones totales de As resultantes del procedimiento 3.2.2, fueron analizadas mediante espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, Shimadzu modelo AA-6300 (ESME, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Perú).

3.2.3.5 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron análisis de difracción de rayos X a todos los sólidos residuales, mediante un difractómetro PANalitycal modelo AERIS (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Perú), utilizando una radiación Cu K α , con una longitud de onda $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, el ángulo de barrido estuvo entre 20° y 80° con un tamaño de paso de $0,1^\circ$ y un tiempo de acumulación por paso de 1 segundo.

3.3 Etapa III: Oxidación de arsénico (III) mediante fotocatalisis

En esta etapa se estudió la oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) mediante el proceso fotocatalítico en función del tipo de radiación electromagnética incidente, tiempo de exposición, así como de los fotocatalizadores planteados (CTO puro y dopado, CCTO).

3.3.1 Procedimiento experimental para la oxidación de arsénico (III)

Para los ensayos fotocatalíticos, también se utilizó una solución de As (III) con una concentración inicial de 15 mgL^{-1} (ver punto 3.2.1).

Se trabajó en dos grupos, el primer grupo de ensayos de fotocatalisis se iniciaron con las perovskitas CCTO, CTO pura y dopadas. Para ello se utilizó un reactor de vidrio con chaqueta de enfriamiento (400 ml) y con la ayuda de un equipo Schiller Daihan Labtech Co (modelo LCB-R08) mantuvimos la temperatura en el reactor de $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizaron dos fuentes de radiación, la primera UV de 254 nm (OSRAM, Puritec 9 W, UV-C, figura 15(a).) y la segunda radiación visible (lámpara de arco de xenón, 12V y 35W, HID, figura 15(b)). Estas fuentes de radiación fueron colocadas dentro de un tubo de cuarzo, para disminuir al mínimo la absorción de la luz ultravioleta (en el caso se la lámpara UV). Los ensayos se realizaron en un volumen de 300 ml, la concentración de perovskita en la solución fue de 1 gL^{-1} , la velocidad de agitación magnética 300 rpm, a pH neutro y se tomaron las alícuotas iniciales y finales a los 180 minutos.

El segundo grupo se evaluó en las mismas condiciones que el primer grupo, con la diferencia que solo se estudiaron las perovskitas CTO con radiación UV, con radiación visible la muestra de CTO-10Cu mejor resultado de muestras dopadas y CCTO. Además de ser evaluadas en función del tiempo, se tomaron alícuotas cada 30 minutos hasta 300 minutos.

Las perovskitas se sonicaron por 30 min antes de todos los ensayos de fotocatalisis y las alícuotas tomadas se centrifugaron por 10 min a 10000 rpm. Las soluciones sobrenadantes fueron llevadas para el análisis de especiación, pero antes se filtraron con filtros WHATMAN $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de nylon-celulosa y se realizaron diluciones de 1:100, para ser analizadas mediante HPLC-HG-AFS ver punto 3.3.2.2, de la misma manera los sólidos residuales finales también fueron llevados para la evaluación de las especies y se siguió el mismo procedimiento descrito en el punto 3.2.1.

3.3.2 Caracterización de las soluciones y perovskitas residuales de fotocatalisis

Las soluciones y polvos residuales obtenidos por los ensayos fotocatalíticos, fueron caracterizados por técnicas, que permitieron obtener información verificando su composición y propiedades, que

permitirán estudiar los posibles mecanismos de oxidación de arsénico. Para lograr tales objetivos se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

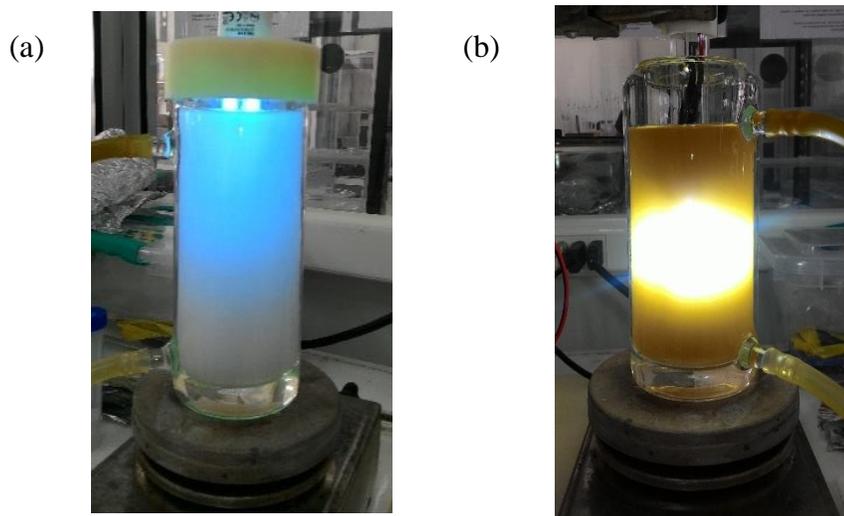


Figura 15. Proceso de fotocatalisis para la oxidación y remoción de As (LIMZA-UTA), a) radiación UV y b) radiación visible.

3.3.2.1 Espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia fueron obtenidas en un espectrómetro Perkin Elmer (Lambda 650) en el rango UV-visible, equipado con cámara de reflectancia difusa (Harrick) en (FCFM-Universidad de Chile) y espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 (IQSC-USP, Brazil), para muestras en polvo. Se utilizó como material de referencia BaSO₄, ya que este no absorbe radiación en el rango de longitudes de onda medido (200 a 800 nm).

3.3.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de fluorescencia atómica con generador de hidruros (HPLC-HG-AFS)

Para los ensayos con HPLC-HG-AFS se utilizaron diferentes soluciones: NaBH₄, NaOH, KH₂PO₄, K₂HPO₄ y HCl, estas fueron de grado analítico (Sigma Aldrich, Merck). Las especies de As(III) y As(V), fueron analizadas por cromatografía líquida de alta resolución HPLC (por sus siglas en inglés) Thermo Cientific modelo Dionex Ultimate 3000 acoplada a un espectrómetro de fluorescencia atómica con generador de hidruros HG-AFS (por sus siglas en inglés) de PS Analytical (LIMZA-UTA). Antes de realizar las mediciones se preparó las soluciones para la calibración de As(III), As(V) y la mezcla de As (III y V) de 10, 25, 50, 75 y 100 μgL^{-1} (figura 16), estas fueron preparadas a partir de arsenita y arsenato de sodio (Sigma Aldrich). Todas las soluciones fueron preparadas diariamente y con agua desionizada (pH \sim 7,4 y \sim 3,1 μScm^{-2}).

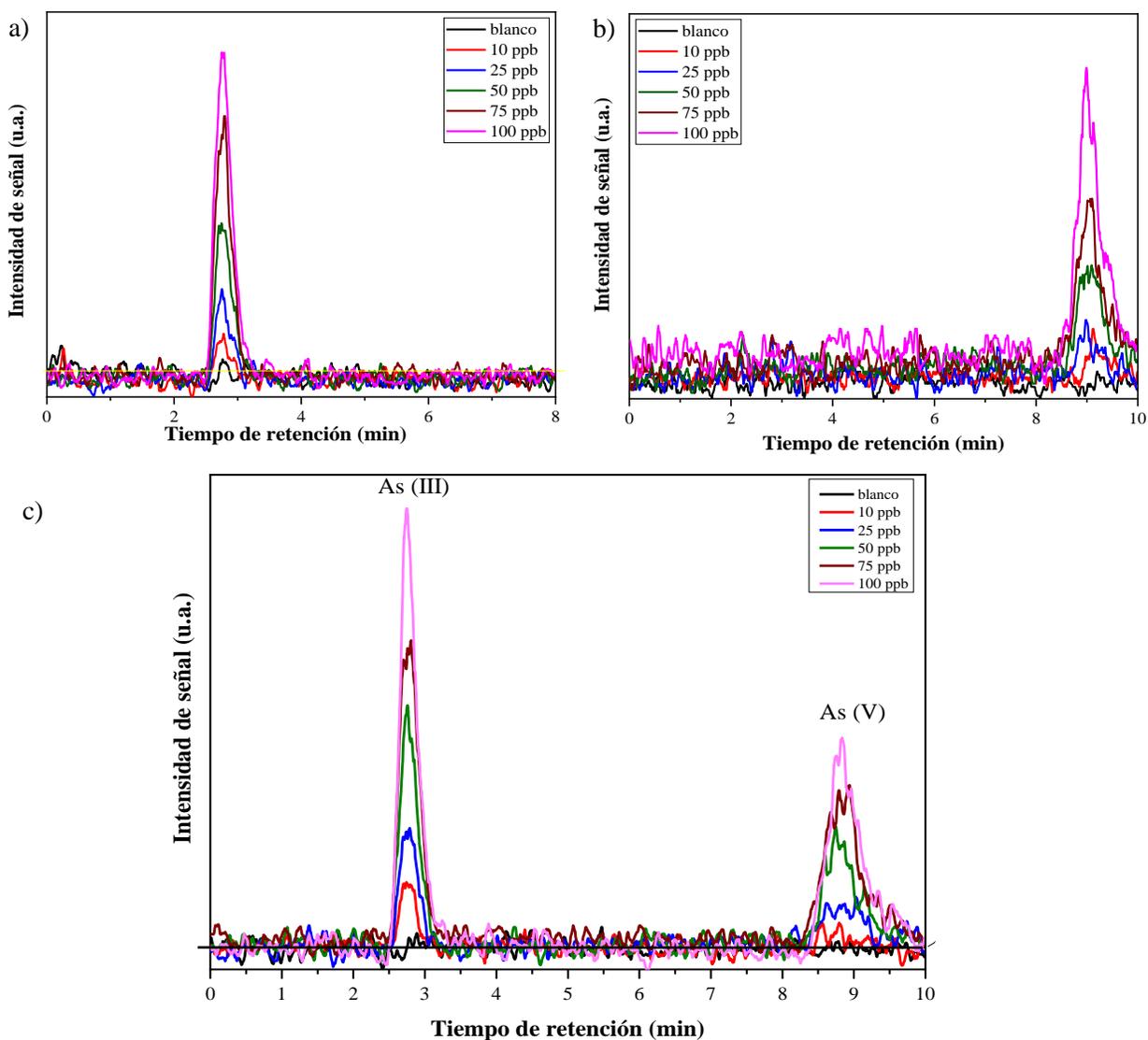


Figura 16. Cromatogramas obtenidos por HPLC-HG-AFS para los estándares: a) As(III), b) As(V) y c) la mezcla de As(III) y As(V). En concentraciones desde 10 a 100 ppm (mgL^{-1}).

La detección de las especies de As(III) y As(V) se llevó a cabo en 11 minutos y fueron separadas usando una columna de intercambio aniónico Hamilton PRP-X100 PSA (250 mm x 4,1 mm I.D. 10 μm). La fase móvil consta solución de fosfatos 10 mM (pH ~6,3) la velocidad de flujo fue 1,0 ml min^{-1} , esta fase móvil fue desgasificada mediante sonicación por 45 min y filtrada al vacío. La arsina se generó mediante la adición continua de soluciones de 12,5% (v/v) HCl y 1,4% (m/v) NaBH_4 a la solución de salida de la columna cromatográfica por medio de bombas peristálticas. Para el tratamiento de resultados, se tomaron los resultados de calibración como patrones de las especies tanto los resultados por separado y de la mezcla, se estandarizó los valores tomando el área bajo la curva para cada resultado y haciendo la curva de calibración para cada especie.

3.3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los espectros de XPS se consiguieron siguiendo el mismo procedimiento indicado en el punto 3.2.2.3.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados de los ensayos de la presente tesis se han dividido en tres etapas de acuerdo a la metodología experimental. Primeramente, se muestran los resultados de las diferentes técnicas de caracterización realizadas a las muestras de CTO, CCTO y las correspondientes muestras dopadas, sintetizadas por el método sol-gel e hidrotermal, antes y después del tratamiento térmico. A continuación, se presentan los resultados de los ensayos de remoción de arsénico en función del pH, cinéticas de remoción, competencia de iones, reutilización de CTO y estudio de especies de arsénico presentes en la superficie de CTO mediante XPS posterior a la remoción. Finalmente, en la tercera parte se describen los resultados obtenidos de los ensayos fotocatalíticos utilizando perovskitas como fotocatalizadores para propiciar la oxidación de arsénico.

4.1 Caracterización de las perovskitas obtenidas por los dos métodos de síntesis.

En esta primera parte, se muestran los resultados de las diferentes técnicas de caracterización aplicados a las muestras de perovskitas, obtenidas en los procesos de síntesis por los métodos hidrotermal y sol-gel. Las técnicas de caracterización empleadas fueron, análisis calorimétrico DSC y TGA, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), medidas de potencial Z y de área superficial de las perovskitas.

4.1.1 Análisis de resultados de las perovskitas obtenidas por el método sol-gel

4.1.1.1 Análisis calorimétricos de los precursores de perovskitas

Las muestras obtenidas por el proceso sol-gel, utilizando ácido cítrico como agente reticulante fueron secadas a 50°C, obteniendo así los polvos precursores de las perovskitas, conocidos también como xerogeles. Los resultados de los análisis con métodos calorimétricos de estos polvos se muestran en la figura 16. Las curvas de TGA para los dos tipos de perovskitas, en el rango de 30 a 200 °C presentan una pérdida de peso de 33,4% y 35,3%, para el CTO (figura 17(a)) y CCTO (figura 17(b)) respectivamente, lo que sería atribuido a la eliminación del agua adsorbida en la superficie de las perovskitas [195] y en el rango de 200 a 600 °C la pérdida de masa se incrementa a 71% y 72% para el CTO y CCTO respectivamente, lo que estaría relacionado a la descomposición de ácido cítrico en forma de CO₂ y NH₃ principalmente [103].

En la curva de DSC de los polvos de CTO (figura 17(a)), se aprecian dos picos endotérmicos entre 100 y 200 °C atribuidos a la eliminación de alcohol y agua [100], mientras que entre 500 y 600 °C el pico exotérmico predominante se relaciona a la combustión de residuos orgánicos y el inicio de procesos de cristalización [105,196]. Para el caso del CCTO (figura 17(b)) se puede ver un pico endotérmico predominante entre 150 a 300 °C, que concuerda con la zona de mayor porcentaje de pérdida de masa. Se han reportado curvas de DSC para polvos precursores de CCTO de hasta más de 1000 °C, las que muestran más picos exotérmicos relacionados a la formación cristalina de esta perovskita [197,198]. Estos resultados indican que las temperaturas de calcinación a ser usadas para el método sol-gel, deberían estar en el rango de 550 a 600 °C para el CTO, y entre 800 y 1000 °C, de acuerdo a los resultados de este trabajo y a las referencias bibliográficas respectivamente.

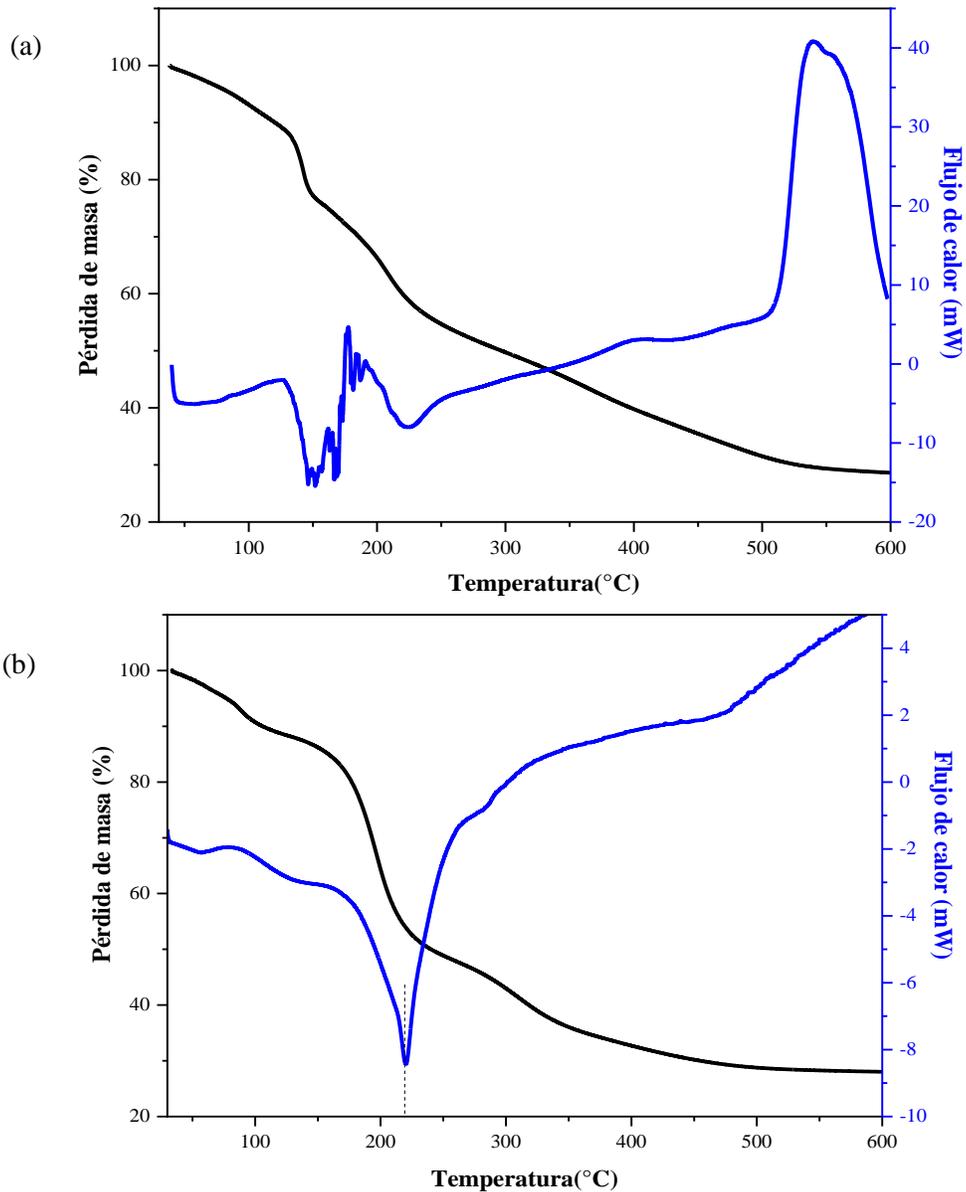


Figura 17. Curvas de DSC y TGA de las muestras secadas (xerogel) de los polvos precursores de: a) CTO y b) CCTO

4.1.1.2 Análisis estructural de perovskitas obtenidas

Con los resultados anteriores se determinó la temperatura de calcinación y se continuó con la síntesis de las perovskitas según el método experimental descrito en el punto 3.1.1. Para evaluar los efectos de los dos agentes reticulantes utilizados, se utilizó DRX como se muestra en la figura 18, donde se presentan los patrones de difracción para el CTO sintetizado por el método sol-gel, con dos tipos de agentes reticulantes PVA y ácido cítrico. Estos agentes reticulantes tienen la función de limitar el crecimiento del cristalito de las perovskitas [199]. En ambas síntesis se obtiene la fase de titanato de calcio, la cual se ajusta al patrón estándar al JCPDS 01-078-1013, que corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica, con parámetros de red a , b y c igual a 5,3796 (Å), 5,4423 (Å) y 7,6461(Å) respectivamente. En el difractograma de la muestra sintetizada con PVA, además de la fase CTO también se observa que existen picos adicionales que corresponden

a fases residuales de TiO_2 en fase rutilo (JCPDS 96-900-6745), CaCO_3 (JCPDS 01-085-1108) y CaO (JCPDS 96-900-6745). La presencia de estos compuestos adicionales podría ser debido a la insolubilidad del PVA a temperatura ambiente.

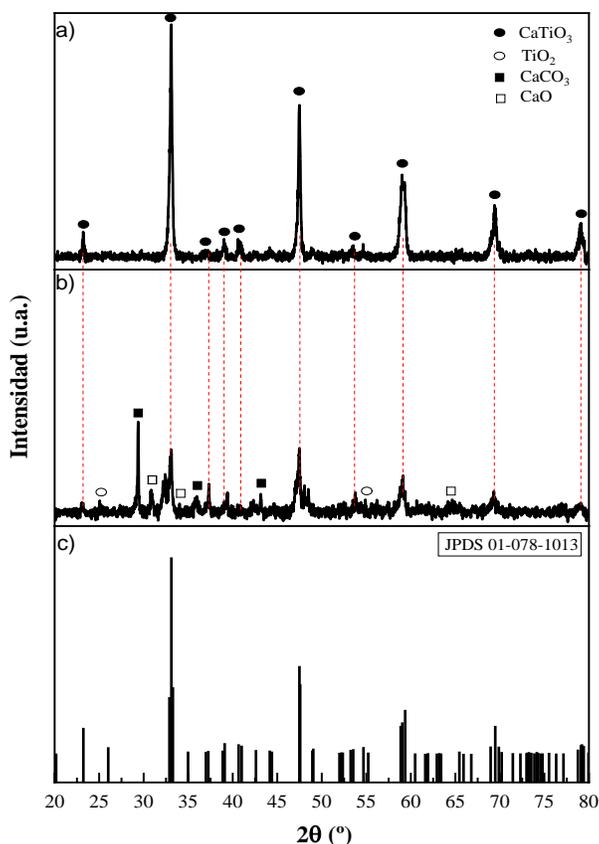


Figura 18. Patrones de DRX de CTO obtenido por el método sol-gel, utilizando dos tipos de agentes reticulantes PVA y ácido cítrico, calcinado a 600° por 6 horas. a) muestra de CTO obtenida con ácido cítrico, b) muestra de CTO obtenida con PVA y c) Patrón estándar JCPDS 01-078-1013.

En la figura 19, se muestran los patrones de difracción para el CTO, sintetizados por el método sol-gel, en el cual se comparan los patrones de difracción de las muestras que fueron sintetizadas con y sin ácido cítrico, y a distintos tiempos de calcinación. Se observan diferencias, en altura de los picos de las muestras sin ácido cítrico (figura 19(a)) los que son mayores en comparación a las que tienen ácido cítrico (figura 19(b)). También se observa que el ancho a la altura media (FWMH por sus siglas en inglés) del pico principal es mucho mayor en las muestras sintetizadas con ácido cítrico. Estas dos características principales evidencian que el tamaño de cristalito es menor en las muestras sintetizadas con ácido cítrico, tal como se puede ver en la Tabla 1, donde se aprecian los tamaños de cristalito obtenidas por la ecuación de Scherrer de las muestras. Con estos resultados se podría confirmar la función del ácido cítrico en la síntesis sol-gel. Por otro lado, no se observa una mayor influencia del tiempo de calcinación, siendo comparables los resultados obtenidos a 1 y 2 h de tratamiento térmico.

Cabe mencionar que esta temperatura de calcinación es baja comparada con otras investigaciones como Quan y colaboradores [200], demostraron que a 1200°C de calcinación el CTO mantenía su

estructura estable y Manso y colaboradores obtuvieron CTO por sol-gel a 800 °C, para aplicaciones en biomateriales [201].

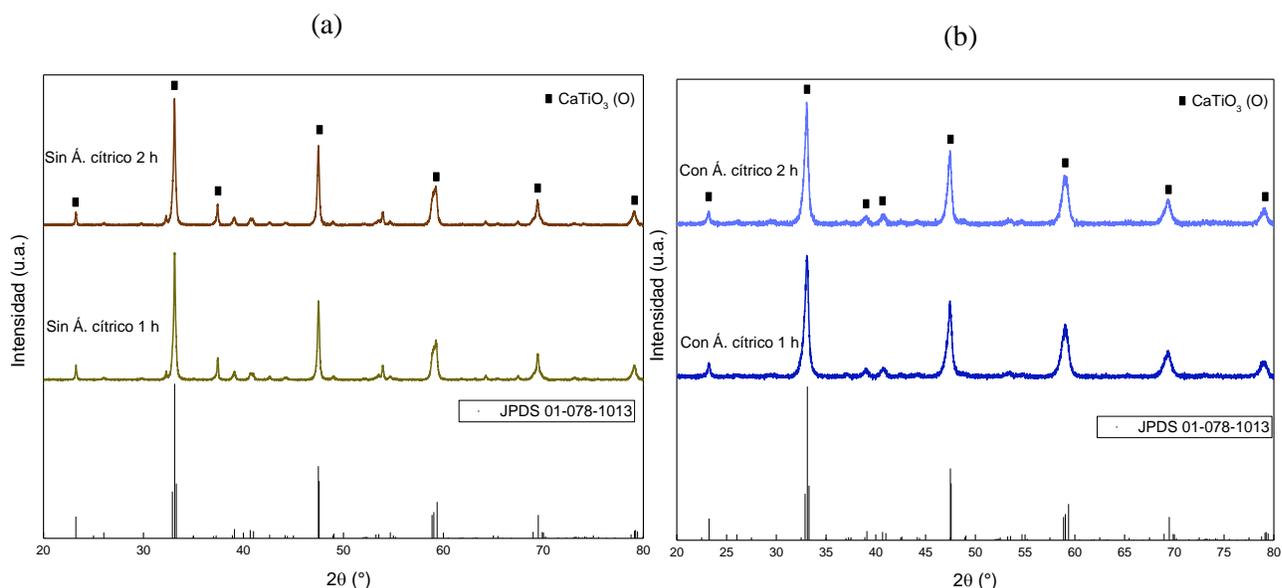


Figura 19. Patrones de DRX de CTO obtenidos por el método sol-gel y calcinados a 600 °C durante 1 y 2 horas : a) CTO utilizando ácido cítrico, b) CTO sin ácido cítrico.

Tabla N° 1. Tamaño de cristalito determinados por ecuación de Scherrer de CTO, sintetizadas con y sin ácido cítrico.

Con ácido cítrico	Tamaño de cristalito (nm)	Sin ácido cítrico	Tamaño de cristalito (nm)
CTO-1h	20,4	CTO-1h	39,5
CTO-2h	20,9	CTO-2h	37,2

En la figura 20, se presenta los patrones de difracción del CCTO sintetizado con ácido cítrico, a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación. La figura 20(a) muestra los difractogramas de las muestras calcinadas a distintas temperaturas por un lapso de 6 horas. Se observa que a 600°C hay presencia de pequeños picos correspondientes a la fase CCTO, los se incrementan con el aumento de la temperatura hasta 800°C. Esto indica una mayor cristalinidad con la mayor temperatura de calcinación. Los picos se identifican como fase cúbica de CCTO de acuerdo al patrón JCPDS 01-075-1149, con parámetros de red a, b y c igual a 7,3930 Å, también se observa una mínima fase residual de CuO. De la misma forma en la figura 20(b) se muestra los patrones de difracción para el CCTO a 800°C, en la cual se reduce el tiempo de calcinación a 3 horas, donde se observan los picos característicos del CCTO y CuO. Esto indica que es factible reducir el tiempo de calcinación a la mitad y obtener resultados similares a cuando se calcina los polvos precursores de CCTO en 6 horas.

Conocido el agente reticulante idóneo, así como temperatura y tiempos de calcinación óptimos, se procedió a realizar la síntesis de CTO y CCTO dopados, de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 3.1.3.

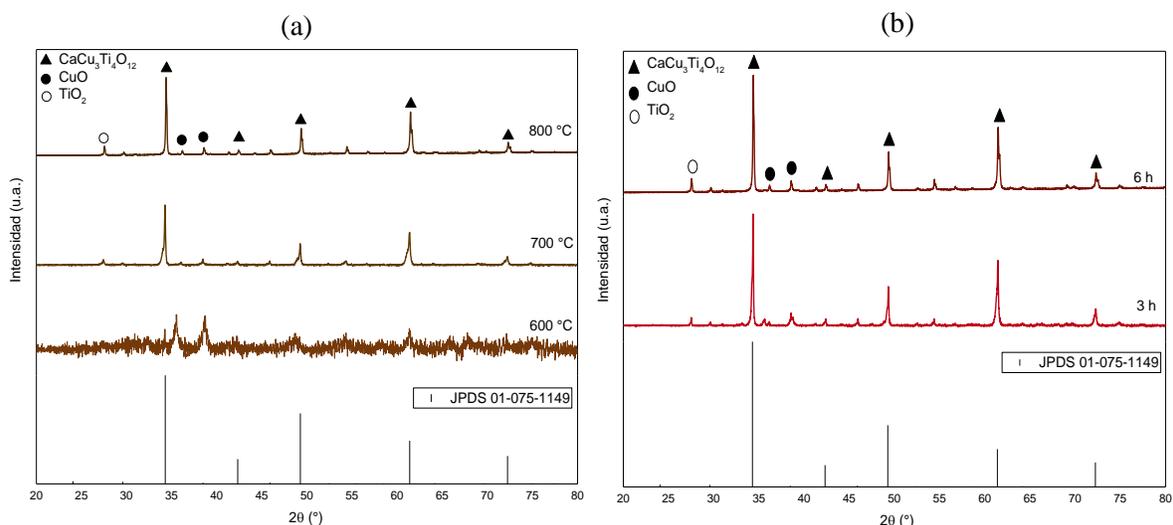


Figura 20. Patrones de DRX de CCTO obtenido por el método sol-gel: a) CCTO utilizando ácido cítrico calcinado a diferentes temperaturas por 6 horas y b) CCTO con ácido cítrico calcinado a 800 °C por 3 y 6 horas.

En la figura 21, se presentan los patrones de difracción del CTO y el CCTO dopados con Cu y Fe, respectivamente (en función a la relación molar). En la figura 21(a) se tiene los patrones de difracción de CTO dopado con 5 y 10% de Cu, en la que se aprecian solo picos principales de la fase de CTO. Se puede diferenciar que en las muestras dopadas hay una ligera variación en el ancho y la altura de los picos, lo cual se corroboró aplicando la ecuación de Scherrer, dado que el incremento de dopante aumenta o disminuye el tamaño de cristalito, tal como se aprecia en la tabla 2. De manera similar en la figura 21(b) se muestran los patrones de difracción de CCTO dopado con hierro. Se evidencia una variación en los picos principales de la fase CCTO y también se puede apreciar que con el incremento del dopaje aumenta la intensidad de los picos. A partir de esto se infiere que el dopaje estaría afectando la cristalinidad y modifica el tamaño de cristalito, donde el CTO puro presenta menor tamaño de cristalito y a medida que se aumenta el dopaje este varía dependiendo del tipo de dopante y similar comportamiento para CCTO.

Tabla N° 2. Tamaño de cristalito determinados por ecuación de Scherrer de CTO y CCTO dopados.

Dopantes	Perovskitas	CCTO	CCTO
		Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de cristalito (nm)
0		25	72
Al 5%		22	66
Al 10%		21	67
Mg 5%		35	86
Mg 10%		26	87
Fe 5%		45	95
Fe 10%		20	92
Ni 5%		43	85
Ni 10%		49	97
Cu 5%		36	-----
Cu 10%		45	-----

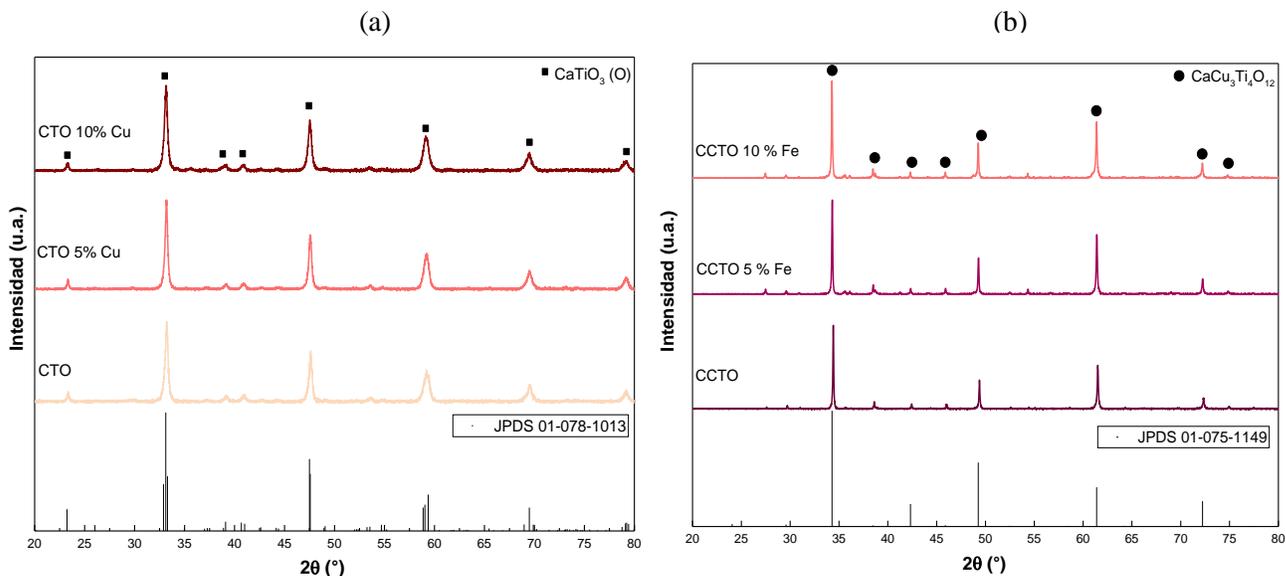


Figura 21. Patrones de DRX de CCTO y CTO dopados, obtenido por el método Sol-Gel: a) CTO dopado con 5 y 10 % de Cu, calcinado a 600°C por 1 hora, b) CCTO dopado con 5 y 10 % de Fe, calcinado 800°C por 3 horas.

4.1.1.3 Análisis morfológico mediante TEM

La morfología y la microestructura de los polvos de CTO sintetizados con ácido cítrico como material reticulante y calcinados por un lapso de 1 hora, se analizaron mediante TEM (figura 22). Se aprecia que las partículas de CTO poseen una forma irregular, cuyo tamaño oscila entre 10 y 40 nm, y un diámetro promedio de 27 nm. En la figura 22(b), se muestra la distribución de tamaño de partícula, indica que sigue una distribución de tamaño log-normal.

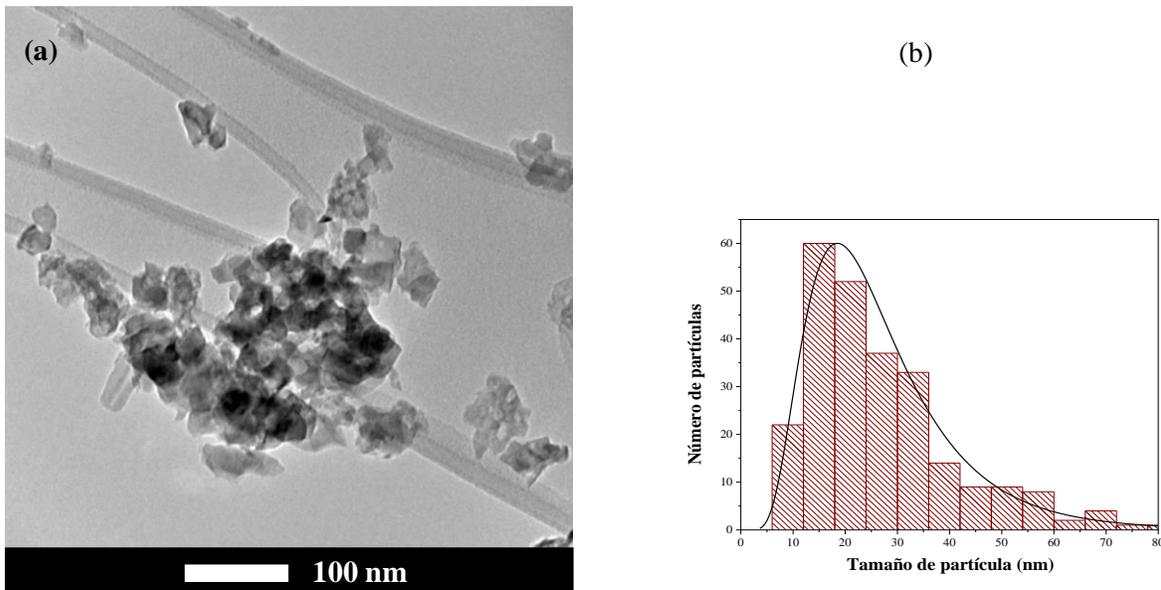


Figura 22. Imagen TEM de NPTs obtenidas por la síntesis sol-gel, a) CTO calcinadas a 600 °C por 1 hora y b) distribución de partícula de 253 nanopartículas obtenidas de 26 imágenes diferentes.

En la figura 23, tenemos la imagen TEM de nanopartículas de CCTO, que fueron obtenidas con el método sol-gel empleando ácido cítrico como material reticulante y calcinadas a 800 °C durante 3 horas, en la figura 23(b) se presenta su distribución de tamaños, tabulada a partir de la medición de diversas imágenes, también se puede observar que las nanopartículas se encuentran mayormente entre 50 a 150 nm, se determinó que en las condiciones que se realizó la síntesis ésta no podrían reducir más el tamaño de partícula, debido a que las condiciones mínimas para la formación del CCTO precisa de mayor energía comparada con el CTO, lo que conlleva al crecimiento de las nanopartículas.

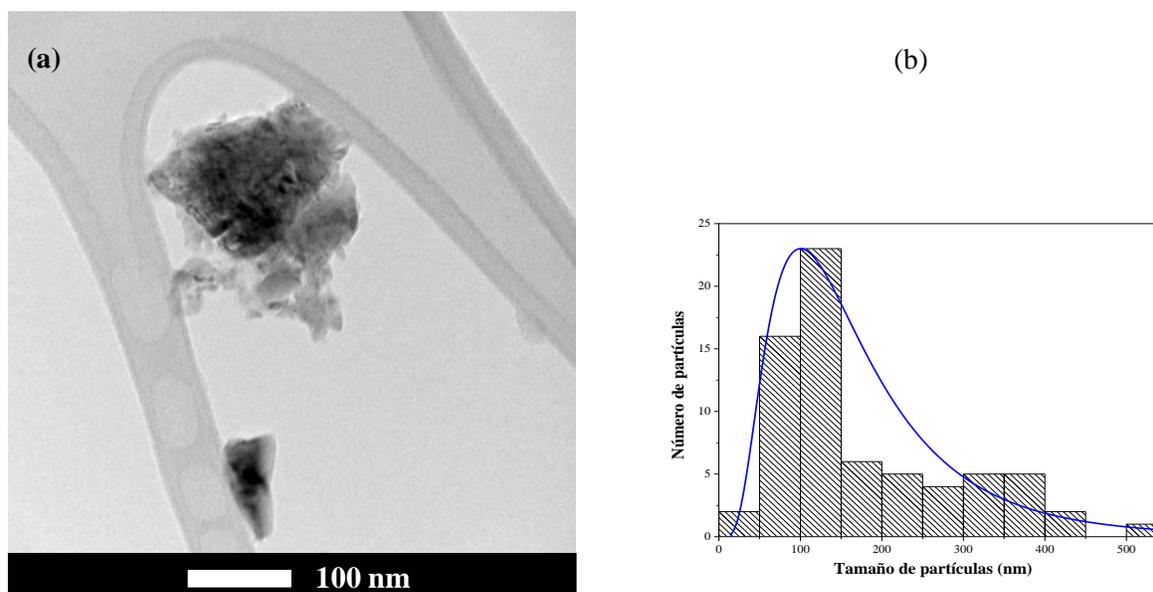


Figura 23. Imagen TEM de NPTs obtenidas por la síntesis sol-gel de CCTO: a) CCTO calcinadas a 800 °C por 3 horas y b) Distribución de tamaño.

4.1.1.4 Resultados de potencial Z y área superficial

Una de las propiedades de textura que estudiamos en este trabajo es el área superficial específica. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos mediante el método de fisisorción de nitrógeno (Método BET) para las perovskitas puras y dopadas obtenidas por los métodos (sol-gel e hidrotermal). Se observa que la perovskita CTO pura obtenida por el método sol-gel tiene la mayor área superficial en comparación con el CTO obtenido por el método hidrotermal. Las muestras de CTO dopados obtenidos por el método sol-gel presentan un área superficial variable con tendencia a un menor valor a medida que se incrementa el dopante, para las muestras dopadas con Al y Cu, siendo la disminución más significativa la del Fe. También se muestran resultados para el CCTO que presenta un área superficial de 1,7 m²/g, siendo este valor significativamente inferior a todas las perovskitas. Cabe resaltar que el área superficial específica de la muestra de CTO pura obtenidos por la isoterma BET fue de 43.9 m²/g, cuyo valor es mayor que el de 1,6 m²/g de CTO comercial utilizado en su estudio de Jia y colaboradores. [143].

Zhuang et al. [112] reportaron áreas de superficie entre 28,3 y 108,1 m²/g para CTO preparada por el método hidrotermal, utilizando diferentes precursores de titanio (TiCl₄, Ti (OC₃H₇)₄ y Ti

(OC₄H₉)₄), las nanopartículas resultantes exhibieron diferentes morfologías tetragonal y hojuelas con variados tamaños de partículas hasta el rango entre 147 a 200 nm.

Tabla N° 3. Propiedades físicas de perovskitas, área superficial de perovskitas puras y con sus respectivos dopajes.

Método de síntesis	Muestra	Área superficial específica BET (m ² g ⁻¹)
Hidrotermal	CTO	20,5
	CTO	43,9
	CTO-5%Cu	23,4
	CTO-10%Cu	22,3
Sol-Gel	CTO-5%Al	39,1
	CTO-10%Al	26,5
	CTO-5%Fe	19,1
	CTO-10%Fe	32,4
	CCTO	1,7

Las medidas de carga superficial del CTO se realizaron evaluando el potencial zeta en función del pH y los polvos de CTO en suspensión, las cuales fueron realizadas con el objetivo de determinar el punto de carga cero o conocido también como punto isoelectrico (IEP). La carga en la superficie de los polvos de CTO, es un parámetro importante para los procesos de adsorción de cualquier adsorbato iónico del agua, ya que el pH afecta la especiación de las especies iónicas, así como las características de la superficie de los absorbentes. En la figura 24 se observa, la variación del potencial zeta en función del pH de los polvos de CTO obtenido por el método sol-gel. El punto de carga cero para el CTO está en pH 3,5, mostrándose también que a pH inferiores a 3,5 la carga superficial del CTO es positiva y a valores mayores presenta una carga superficial negativa. Este valor está cercano al obtenido por Coreño et al. [202] donde el CTO (comercial) alcanza el punto de carga cero en pH 3.

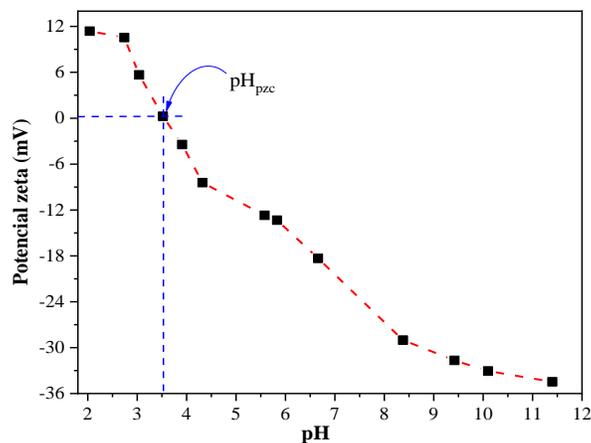


Figura 24. Gráfica de potencial zeta de CTO entre pH 2 y 11

4.1.2 Análisis de resultados de las perovskitas obtenidas por el método hidrotermal

4.1.2.1 Análisis estructural de perovskitas obtenidas

Por el método hidrotermal se estudió la formación de las perovskitas en función de la concentración NaOH (1,5, 2,0 y 2,5 M), la temperatura (180°C y 200°C) y tiempos de reacción (12, 24 horas y hasta 60 horas en el caso del CCTO). Los resultados analizados mediante DRX a los polvos obtenidos a 200 °C y 24 horas se muestran en la figura 25, donde se aprecia la fase de CTO y para concentraciones de NaOH por encima de 2 M no presentan compuestos adicionales. Esta fase de CTO se ajusta al patrón estándar al JCPDS 01-078-1013 de estructura cristalina ortorrómbica, en todas las concentraciones de NaOH. En la tabla 4, se presenta la comparación de los tamaños de cristalito para las muestras de CTO obtenidas por lo métodos sol-gel e hidrotermal, calculados con la ecuación de Scherrer, donde las muestras obtenidas por el método hidrotermal son mayores.

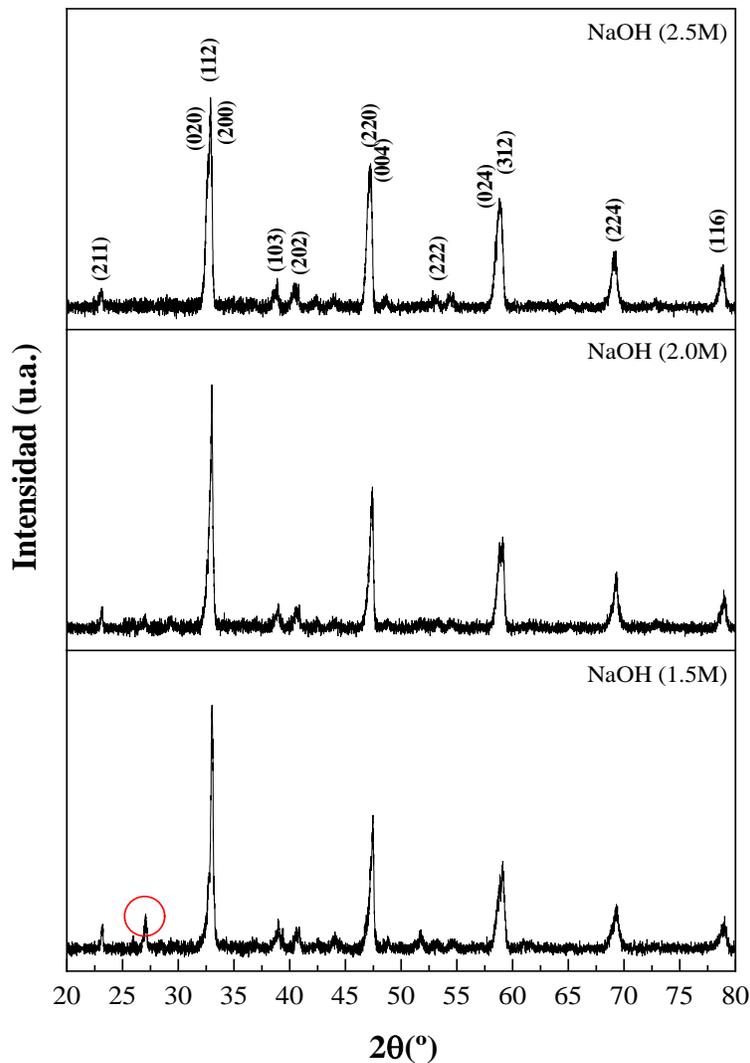


Figura 25. Patrones de DRX de CTO obtenidos por el método hidrotermal con diferentes concentraciones de NaOH, todas las muestras fueron ensayadas a 180 °C por 24 horas.

Tabla N° 4. Comparación del tamaño de cristalito determinados por ecuación de Scherrer de muestras de CTO obtenidas por dos metodos

Metodo	Muestras	Tamaño de cristalito (nm)
Sol-Gel	CTO-1h	20
Hidrotermal	CTO-NaOH 1.5M	34
	CTO-NaOH 2.0M	21
	CTO-NaOH 2.5M	36

En la figura 26, se muestran los patrones de difracción para el CCTO obtenidos mediante el método hidrotermal, donde a las 24 y 60 horas de síntesis, se aprecia claramente la ausencia de los picos principales de CCTO y además se observa que prevalecen los picos de las fases TiO_2 y CuO . En el tercer patrón de difracción se aprecia un cambio con respecto a los anteriores patrones de difracción, puesto que los polvos obtenidos fueron sometido a tratamiento térmico adicional a 800°C por 1 hora y se obtiene parcialmente la fase del CCTO pero con fases remanentes CuO , CTO y TiO_2 . Los picos de CCTO corresponden a una fase cúbica de acuerdo al patrón JCPDS 01-075-1149, con parámetros de red a, b y c igual a 7.3930 \AA .

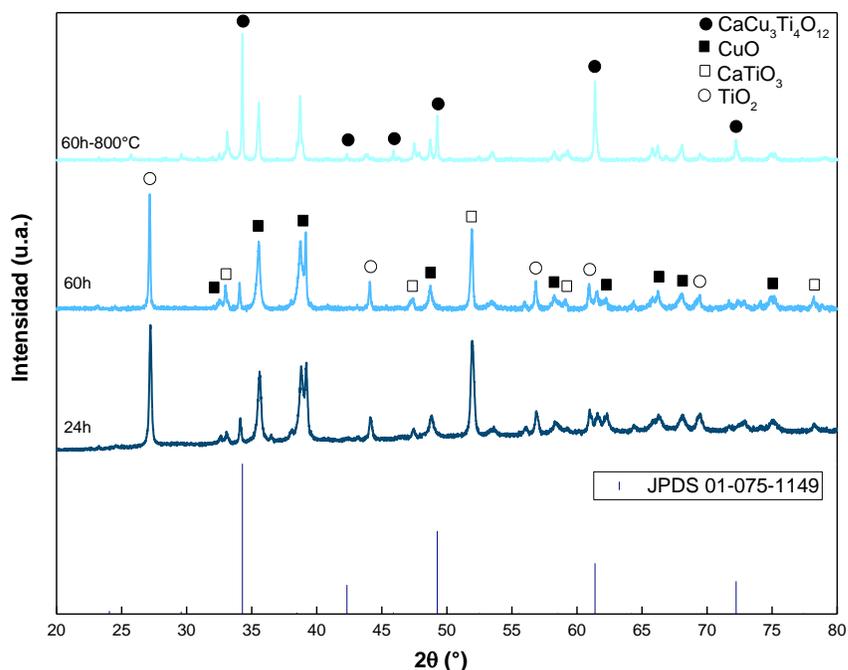


Figura 26. Patrones de DRX de CCTO obtenido por el método hidrotermal, sintetizado a 180°C y variando el tiempo de reacción de 24 a 60 horas.

4.1.2.2 Análisis morfológico del CTO mediante SEM

La figura 27 muestra imágenes de la morfología de las partículas de CTO sintetizadas por el método hidrotermal. Los polvos sintetizados a 180 °C y 24 horas de reacción exhiben una morfología diversa tipo fusión de poliedros de tamaños entre 4 a 29 μm (figura 27(a)). Por otro lado, los polvos sintetizados a 200 °C y 24 horas de tiempo de reacción, muestran una morfología uniforme de tipo tetragonal, con tamaños variados que van 1 a 9 μm (lado mayor). Además de la temperatura, la diferencia de morfología entre ambas muestras se atribuye también a un cambio de procedimiento de preparación. La muestra preparada a 200 °C fue asistida con agitación constante al momento de adicionar el hidróxido, pudiéndose apreciar que ello favorece a una mejor dispersión de la solución y permitiendo que las partículas resultantes no están aglomeradas como en el primer caso.

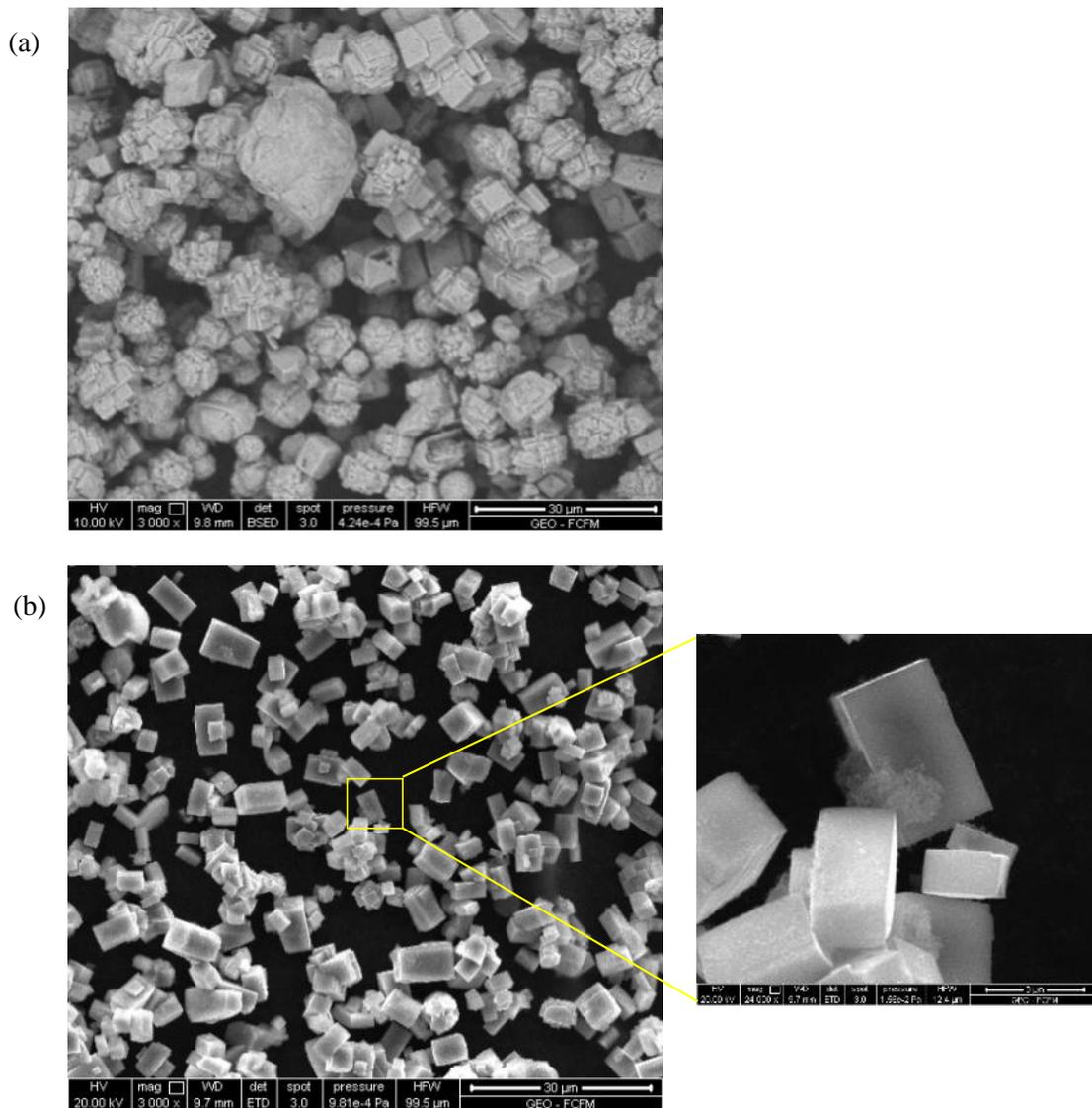


Figura 27. Imágenes SEM de CTO obtenida por síntesis hidrotermal por 24 horas y NaOH (2.5 M): a) 180 °C y b) 200 °C.

4.1.3 Conclusiones etapa I

A partir de los resultados de caracterización presentados en este punto, se desprenden las siguientes conclusiones:

- El ácido cítrico es el agente reticulante con mejor comportamiento, ya que permite un retardo en el crecimiento de los cristalitas de las perovskitas, lo que permite alcanzar valores en la escala nanométrica de hasta 20 nm.
- En base a la cristalinidad de los polvos obtenidos, se determinó las temperaturas de calcinación del CTO y CCTO deben ser de 600 y 800 °C respectivamente. Estos valores son menores en comparación con datos de la bibliografía actual.
- Se continuó el trabajo de investigación utilizando el método sol-gel para la síntesis de las perovskitas dopadas, debido a que se obtienen polvos con mayor área superficial.
- Con relación al CTO, se determinó que su estructura cristalina corresponde a una fase de CaTiO_3 con estructura cristalina ortorrómbica, área superficial mayor de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tamaño de partícula promedio 27 nm y punto isoeléctrico en pH 3.5.

Por tanto, las pruebas de absorción y remoción de arsénico, solo se realizará con polvos de CTO y CTO dopado preparado por el método sol-gel.

4.2 Resultados para el estudio de remoción de As

En esta sección se analizan los resultados de la etapa II de remoción de As de las nanopartículas de CTO y CCTO dopadas, en base a las conclusiones del punto 4.1. De acuerdo a la metodología descrita en el procedimiento experimental, se realizó la caracterización inicial con la técnica de espectroscopia de emisión atómica por plasma con acoplamiento inductivo (ICP) para determinar la concentración total de arsénico. Posteriormente, se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar las concentraciones también de As en función del tiempo de remoción y el pH. También se estudió el efecto de la competencia de iones sobre la remoción de arsénico, así como la reciclabilidad y estabilidad del CTO, determinando esta vez la concentración de As mediante espectroscopia de absorción atómica. Finalmente, se estudiaron los polvos residuales después de remoción, mediante XPS para determinar las especies de arsénico presentes en la superficie de las perovskitas y también mediante DRX para evaluar la estabilidad estructural de las perovskitas.

4.2.1 Estudio de remoción de As y fotocátalisis a pH constante

Inicialmente, los resultados de los ensayos de remoción de arsénico, fueron determinados mediante ICP como se muestran en la figura 28, donde se presenta la remoción de As total en porcentaje. Para estos ensayos se utilizó como material adsorbente y fotocatalizador CTO en dos cantidades (70 y 100 mg), los ensayos de adsorción se realizaron a oscuras, mientras que los de fotocátalisis se realizaron bajo radiación UV (254 nm, 9 W). Para estos ensayos se utilizó arsenita de sodio (NaAsO_2) como solución precursora para el As(III) de 15 mgL^{-1} de concentración inicial, a pH neutro, en agitación constante durante 60 minutos y se tomaron alícuotas al final del ensayo. Se observa que la mayor capacidad de remoción de As alcanzó hasta 83% al emplear 100 mg de CTO con un tiempo de reacción de 1 hora a oscuras, mientras que al reducir la cantidad de perovskita a 70 mg de CTO y el tiempo de remoción de arsénico a 2 horas, sin encontrarse una diferencia sustancial en el porcentaje de remoción de arsénico, habiéndose alcanzado 80.5 % y 82.6 % con 100 y 70 mg de CTO respectivamente. Por otro lado, de los ensayos fotocatalíticos bajo las mismas condiciones, se aprecia una considerable disminución en la remoción de arsénico de ~60% lo cual es un 20% menos que la remoción a oscuras.

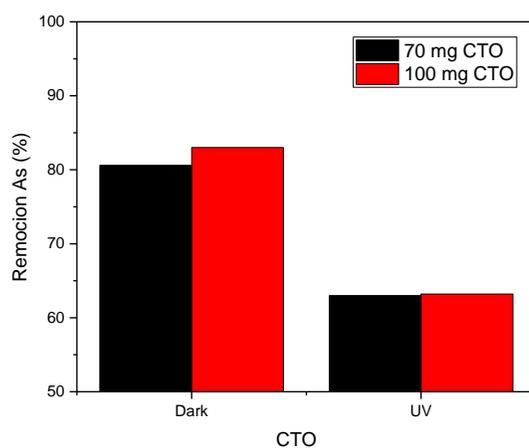


Figura 28. Remoción de arsénico utilizando 70 y 100 mg CTO, con y sin radiación UV.

4.2.2 Análisis de la remoción de arsénico en función del pH mediante FRX

Inicialmente se estudió la remoción de As de las muestras de CTO puro y dopado, evaluando los resultados de remoción mediante FRX. Las condiciones de ensayo fueron, un volumen de 10 ml, una concentración inicial de arsénico de 15 mgL^{-1} , una concentración de 1 gL^{-1} de perovskitas, un tiempo de remoción de 80 minutos y pH neutro. En la figura 29 se presentan los resultados, destacando que la muestra de CTO puro es la que muestra mayor remoción en comparación a los polvos de CTO dopados, alrededor del 50% en eficiencia a la remoción de As y que es igual $\sim 7,5 \text{ mgL}^{-1}$.

Dada la alta capacidad de remoción del CTO, los estudios posteriores se centraron específicamente en este material y en determinar las condiciones más favorables para su desempeño. Para ello se realizó el estudio de remoción de As a distintos pH.

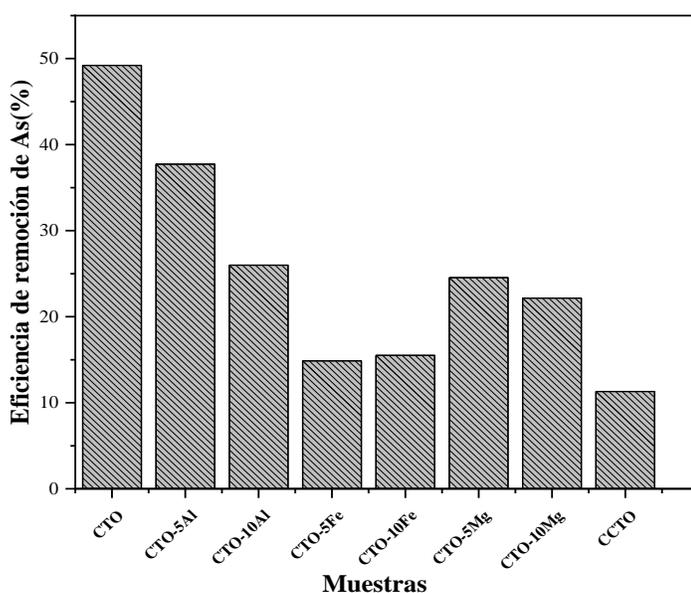


Figura 29. Remoción de arsénico utilizando perovskitas puras y dopadas (1 gL^{-1}), a oscuras, pH neutro y durante 80 minutos.

La figura 30 muestra el efecto del pH en la remoción de As (III) por las nanopartículas de CTO, se aprecia que la mayor remoción se obtiene a pH 3. A medida que aumenta el pH, la remoción disminuye hasta pH 7, donde alcanza una meseta constante hasta pH 11. Estos resultados son similares a los obtenidos por Liu et al. [203] para compuestos de óxido ternario Fe–Mn–Ce y biocarbon. Se observa también que, en el rango entre pH 4 y 5 se presenta también una meseta ligera, mientras que a un pH inferior a 3, la adsorción tiende a disminuir. A partir del diagrama de Pourbaix (figura 2), se tiene para la arsenita que a pH bajo < 2 , predominan las especies neutrales (H_3AsO_3), mientras que sobre el pH 7 hay mezclas aproximadamente equimolares de (H_3AsO_3) y (H_2AsO_3)⁻ [74], por lo que la disminución de la adsorción de As (III) a pH ≥ 7 sugiere que podría predominar un factor electrostático debido a la repulsión entre la superficie de CTO de carga negativa y los oxianiones (AsO_2)⁻. Sin embargo, hasta pH 11 se muestra una remoción constante de alrededor del $\sim 50\%$, esto entra en contradicción con lo mencionado anteriormente. Otras posibilidades propusieron Dutta y colaboradores [74], que es la formación de complejos con sitios de dióxido de titanio estructurales de superficie, que pueden variar con el pH. Indicaron que

estudios espectroscópicos y modelos con superficies de óxido de hierro han demostrado que As (III) forma una combinación de complejos binucleares bidentado. Por lo tanto, es más probable que el comportamiento en el rango de $\text{pH} \geq 7$, esté relacionado con la formación del complejo de la superficie de la esfera interna, es decir, la unión de As (III)–O–Ti(CTO).

Wei et al. [204] propusieron un proceso microcósmico principalmente entre el arsénico y la superficie, es decir, en relación con los cationes de superficie con carga positiva que atraen el átomo de O de la especie de arsénico y la superficie con carga negativa para el átomo de H de la especie de arsénico. Este proceso es coherente con el hecho de que el máximo está cerca del IEP, mientras que por debajo del $\text{pH} 3$, la adsorción se reduce por la alta concentración de protones. Los protones presentes en la solución ácida ocuparían los sitios de oxígeno en la superficie del CTO, reduciendo así los sitios activos para la adsorción del oxianión neutro (H_3AsO_3) cerca de $\text{pH} 1$.

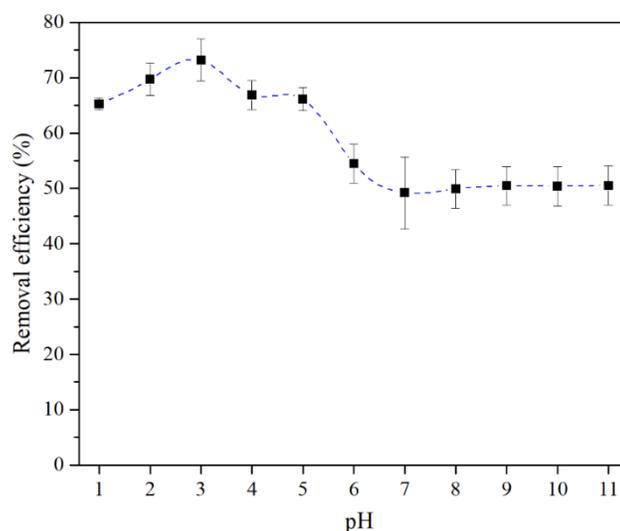


Figura 30. Efecto del pH sobre la remoción de As (III) mediante nanopartículas de CTO.

Las mediciones de XRF en alícuotas obtenidas en diferentes lotes y momentos de los experimentos, en condiciones ácidas demostraron que una cantidad residual de Ca y Ti están presentes, como se muestra en el gráfico de la figura 31. Las cantidades detectadas no muestran una correlación con el tiempo de adsorción y puede considerarse casi constante. Esto no es consistente con un proceso de disolución y, por el contrario, se atribuiría a las nanopartículas residuales que no se separaron de manera efectiva durante la centrifugación de las alícuotas, dado que las cantidades detectadas para ambos elementos siguen la misma tendencia para las tres condiciones de pH. El CTO es un material muy estable y prácticamente insoluble a temperatura ambiente, pH neutro [205] y alcalino [206]. Por otro lado, en medios ácidos, las consideraciones termodinámicas indican que el CTO podría sufrir la lixiviación de calcio de las capas más externas de las partículas.

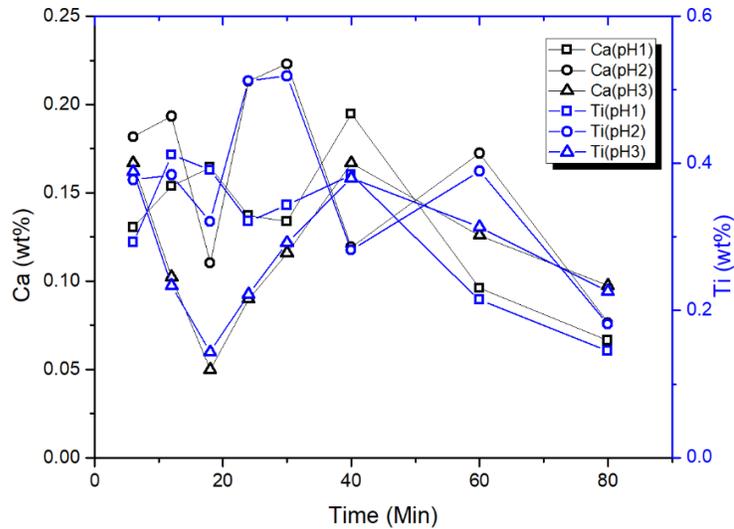


Figura 31. Contenido de Ca (eje izquierdo) y Ti (eje derecho) a partir de alícuotas obtenidas en diferentes momentos en experimentos por lotes, a pH 1, 2 y 3

La cinética de remoción de As (III) con nanopartículas de CTO, en diferentes pH e intervalos de tiempo se muestran en la figura 32. Se observa que los valores de remoción a pH 3 son los máximos en comparación con los de $\text{pH} \geq 7$. Este resultado estaría en coherencia con los resultados de potencial zeta ya que en el agua el arsénico está presente como oxianión (AsO_2^-) y a pH 3 la superficie del CTO es positiva, lo que favorece la remoción de (AsO_2^-). El estudio de la cinética de remoción del As en función al pH para cada muestra se realizó empleando los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden que son expresadas en las ecuaciones (15) y (18) respectivamente.

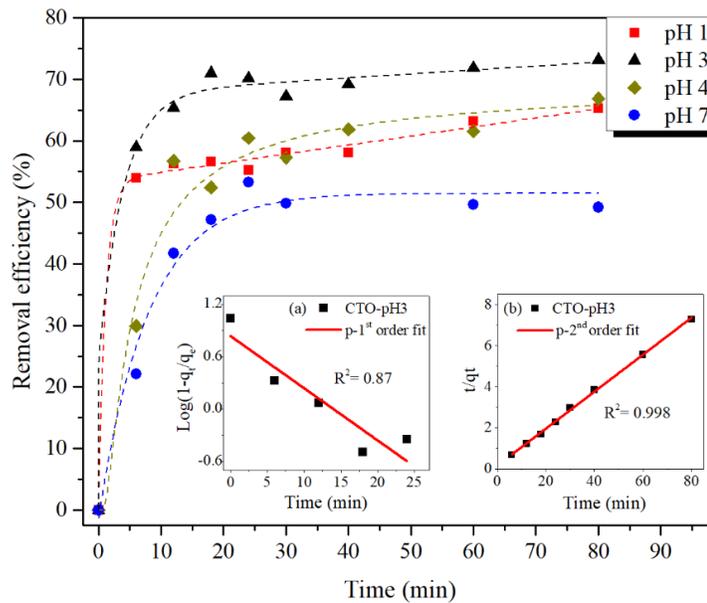


Figura 32. Comportamiento de adsorción dependiente del tiempo de As (III) por nanopartículas de CTO a diferentes pH. Recuadro inserto: ajuste lineal de la adsorción cinética a pH 3 por modelos matemáticos de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.

Los datos cinéticos de la muestra de CTO a pH 3 (puesto que en esta condición muestra una mayor remoción de arsénico del agua), permitió calcular para la forma lineal de las expresiones cinéticas dadas y se muestran en las gráficas insertas en la figura 32. Los valores de las constantes de velocidad de adsorción y los datos calculados para ambos modelos son presentados en la tabla 5, en la que además se agregan los datos obtenidos para las muestras a pH 1 a 7. De los datos obtenidos, las muestras dan mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden en términos de los parámetros calculados. Para el caso de la curva a pH 3 la velocidad de adsorción inicial es mayor comparada con las muestras, después de esta adsorción inicial en la muestra de CTO a pH-3 disminuye la velocidad de adsorción hasta llegar al equilibrio.

Para experimentos de adsorción similares, se han informado valores de k_2 más altos con diferentes materiales absorbentes. Li y compañeros, estudiaron el mecanismo de adsorción de TiO_2 -anatasa que exhibió un k_2 de $0,244 \text{ (mgg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$, mientras que q_e (capacidad de adsorción en equilibrio) fue de $2,639 \text{ (mgg}^{-1}\text{)}$ [85]. Resultados similares fueron mostrados por Pena y colaboradores [207], quienes estudiaron nanocristales de TiO_2 en la adsorción de As (V y III) y por estudios de Li y colaboradores [25], que estudiaron la adsorción de As por el carbón activado mesoporoso. En este último caso, el modelo cinético mostró constantes de $k_2 = 0,1866 \text{ (gmg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$ y $q_e = 0,425 \text{ (mgg}^{-1}\text{)}$. Por otro lado, los valores de k_2 más pequeños, por debajo de $0,01 \text{ mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$, fueron mostrados por Yang y colaboradores [208], en la investigación de la adsorción de As (III) por microtubos de ZnO; y también en experimentos de adsorción en concentraciones iniciales similares de compuestos Mn@FeO_x [209]. Vale la pena señalar que, para todos estos casos los resultados de este estudio con CTO mostraron una mayor q_e que incluso a pH 7, lo que significa que el CTO tiene mayor capacidad de adsorción y alta velocidad de adsorción inicial.

Tabla N° 5. Parámetros calculados a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden de la cinética de remoción de arsénico con CTO, en función del pH

pH	k_2 [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	q_e [mg g ⁻¹]	R ²
1	0,0296	10,00	0,996
2	0,0374	10,43	0,994
3	0,0508	11,12	0,999
4	0,0406	9,65	0,996
5	0,0211	8,37	0,975
7	0,0250	8,89	0,974

4.2.3 Estabilidad de las perovskitas después de los ensayos cinéticos

Los análisis de difracción de rayos X, realizado a los polvos de CTO residuales después de los experimentos de adsorción, se muestran en la figura 33, donde se aprecia que los patrones de difracción no son alterados, por lo que se puede decir que la estructura cristalina de CTO después

de la exposición a un amplio rango de pH (1 a 11) no fue degradada. Esto indicaría que los nanopolvos de CTO bajo estas condiciones, presentan estabilidad estructural en condiciones ácidas y básicas.

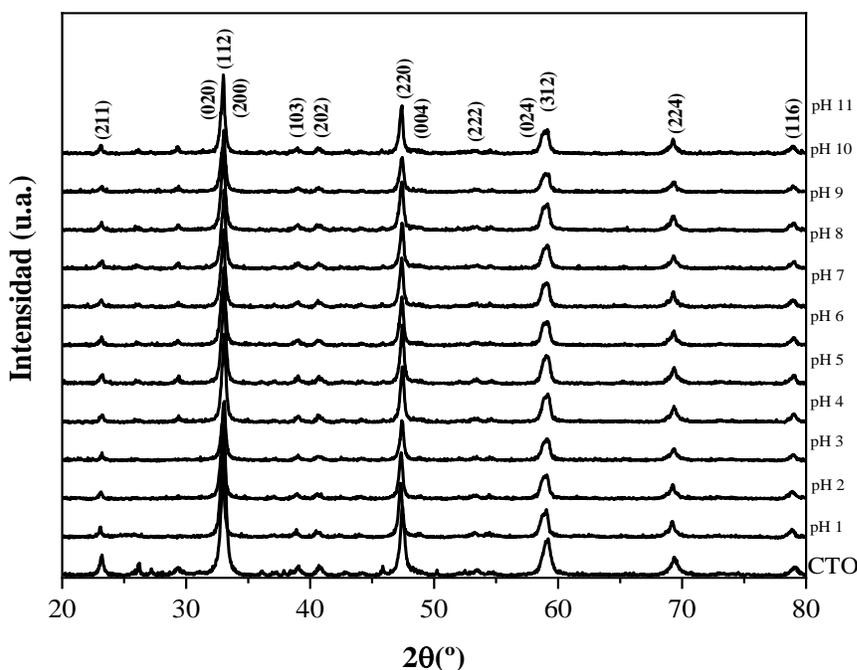


Figura 33. Patrones de DRX de nanopartículas de CTO después de la remoción de As (III) en condiciones ácidas y básicas.

4.2.4 Efecto de aniones coexistentes

Las corrientes de agua natural contienen varios iones, que pueden afectar el proceso de adsorción. Cornejo et al. [210] han mostrado la eliminación del arsénico de las aguas naturales por medio de hierro cero valente, asistido por radiación solar. En dicho estudio caracterizaron los contaminantes del agua del río Camarones (desierto de Atacama, en el norte de Chile), en los que la concentración de arsénico oscila entre 1000 y 1300 mgL^{-1} . Además del arsénico, encontraron otros compuestos como cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}) y carbonatos (CO_3^{2-}), con concentraciones máximas de 670, 235 y 420 mgL^{-1} , respectivamente. Considerando esta información, en esta parte se estudió la influencia de estos tres aniones coexistentes en la adsorción de arsénico, incluyendo también (NO_3^-) como un ion común presente en las aguas naturales [211]. Las pruebas se realizaron utilizando las cantidades coexistentes de aniones en aguas naturales según la metodología de experimento por lotes descrita en la Sección 2.3. Para preparar las soluciones, se utilizaron diferentes sales de sodio (NaNO_3 , NaCl , NaCO_3 y NaSO_4), con purezas de 99% de Merck. Cada una de las sales se añadió en concentraciones de 100, 250 y 500 mgL^{-1} a las soluciones con 15 mgL^{-1} de concentración inicial de As (III) y 1 gL^{-1} de CTO a pH 3.

La figura 34 muestra que un aumento en la concentración de iones conduce a una disminución en la eficiencia de remoción de As para todos los ensayos con iones coexistentes. El efecto más fuerte se observa para (CO_3^{2-}) que alcanza una pérdida de remoción de hasta el 12.8% en su concentración más alta (500 mgL^{-1}), mientras que la menor influencia es para (Cl^-). Esto se puede atribuir a la

mayor carga negativa de carbonatos en comparación con los otros iones, que podrían formar complejos en la superficie del CTO generando una competencia en el proceso de adsorción de As.

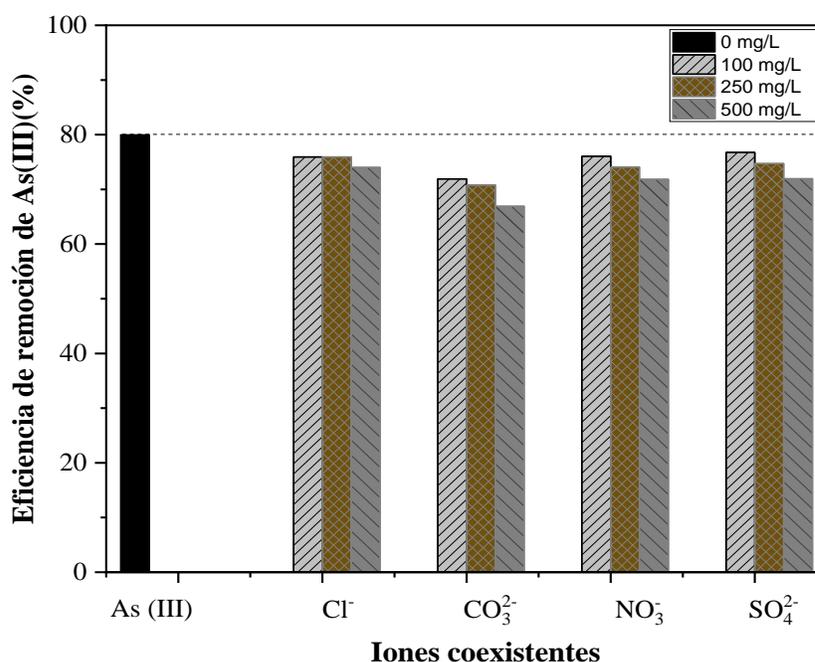


Figura 34. Efecto de los aniones coexistentes en la eliminación de As (III) por nanopartículas de CTO (concentración inicial 15 mgL⁻¹, dosis 1 gL⁻¹, agitando 300 rpm durante 2 horas a temperatura ambiente y pH 3).

Su et al. [212] estudiaron la eliminación del arsénico con cerámicas de Fe₂O₃-TiO₂ porosas. Ellos también evaluaron el efecto sobre la eliminación de arsénico con diferentes iones como fosfatos, sulfatos y carbonatos de concentraciones entre 10 y 50 mgL⁻¹. Informaron que los carbonatos reducen la eliminación del arsénico hasta un 50% con la concentración más alta (50 mgL⁻¹). En el presente estudio, utilizamos 10 veces la concentración de estos iones y se obtuvo una reducción cuatro veces menor. Del mismo modo, Thanawatpootawee et al. [211] llevó a cabo un estudio sobre perlas de zeína cargadas con hierro como un adsorbente biocompatible para la eliminación del arsénico. También evaluaron el efecto de los iones comunes en la eliminación del arsénico usando 100 mgL⁻¹ como la concentración máxima. En su caso, los iones que más afectaron la remoción de arsénico fueron (SO₄²⁻) y (PO₄³⁻), disminuyendo hasta 50% y 80% respectivamente a la concentración máxima removida.

4.2.5 Estudio de la reciclabilidad y estabilidad de la perovskita

La reciclabilidad o regeneración del material adsorbente (CTO) es un factor importante para minimizar los costos de tratamiento, de modo que el mismo adsorbente pueda reutilizarse varias veces sin perder mucha eficiencia en la remoción de arsénico. Para evaluar la reciclabilidad del CTO, se probaron cuatro ciclos consecutivos de adsorción y desorción. Los resultados se presentan en la figura 35, donde las adsorciones disminuyen a hasta 12% en el cuarto ciclo y en el caso de desorción, disminuye hasta 17% la cantidad de arsénico adsorbido por el CTO.

En comparación. Min Deg et al. [88], estudiaron nanopartículas de TiO_2 ancladas en nano hojas de Fe_3O_4 para la eliminación de arsénico. Sus resultados de regeneración mostraron una caída del 30% de la remoción de arsénico, a partir del tercer ciclo de regeneración, lo que no es notablemente mayor en relación a los resultados del presente trabajo.

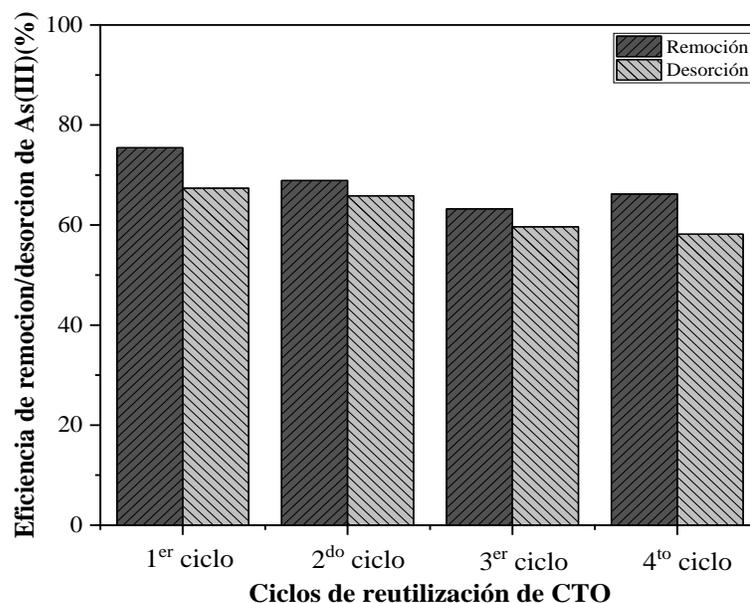


Figura 35. Estudios de regeneración de adsorción y desorción de As (III).

La estabilidad estructural del CTO también fue analizada por XRD al final de cada ciclo de desorción, se muestra que las estructuras cristalinas de las nanopartículas no fueron afectadas durante los ciclos de desorción por las reacciones químicas en condiciones altamente básicas, en la figura 36, se aprecian los patrones de difracción al final de cada proceso de desorción del CTO y no varían con respecto al patrón inicial del CTO.

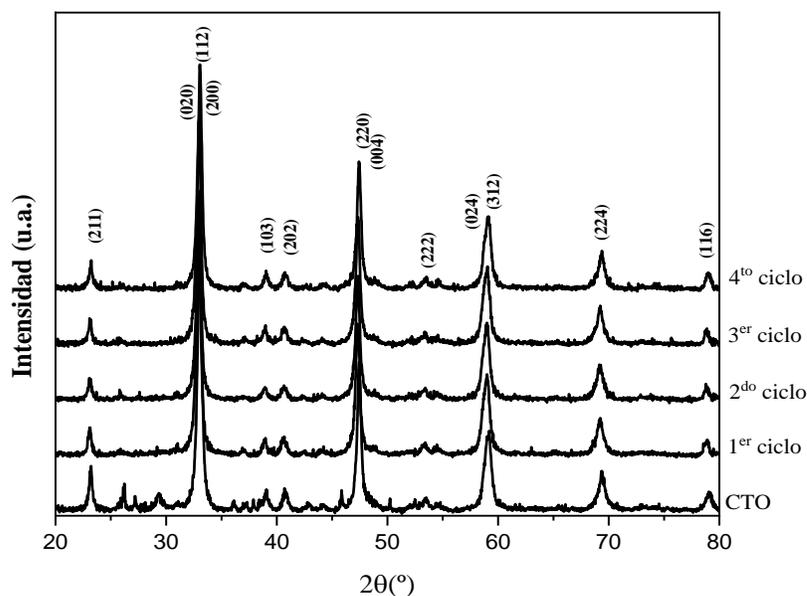


Figura 36. Patrón XRD de nanopartículas de CTO, medido después de cada ciclo de desorción.

4.2.6 Resultados de los análisis superficiales de las perovskitas mediante XPS

Las superficies de las nanopartículas de CTO fueron analizadas mediante la técnica de XPS para verificar la presencia de arsénico y determinar su estado de oxidación. Tres muestras fueron analizadas mediante la técnica de XPS: las nanopartículas de CTO sin estar expuestas al As y dos muestras de CTO que se obtuvieron después de realizar la cinética de adsorción a pH 3 y pH 7. Como se aprecia en la figura 37 la diferencia de los espectros completos SURVAY de las muestras antes y después de los ensayos de remoción, se observa la presencia de As 2p con mayor intensidad en comparación con el As 3d, confirmando la presencia de arsénico en la superficie de las nanopartículas de CTO después de la remoción. También están presentes las otras señales esperadas de Ca, Ti, O y C [213,214].

También se realizaron ensayos de XPS de alta resolución (HRXPS por sus siglas en inglés) del Ti 2p y del Ca2p, los resultados no muestran variación para las muestras como se puede ver en la figura 38. Mientras que los espectros de XPS de alta resolución del O1s y del As3d evidencian un claro contraste por comparación de las muestras de CTO puro, CTO después de la remoción de As (ver figura 39).

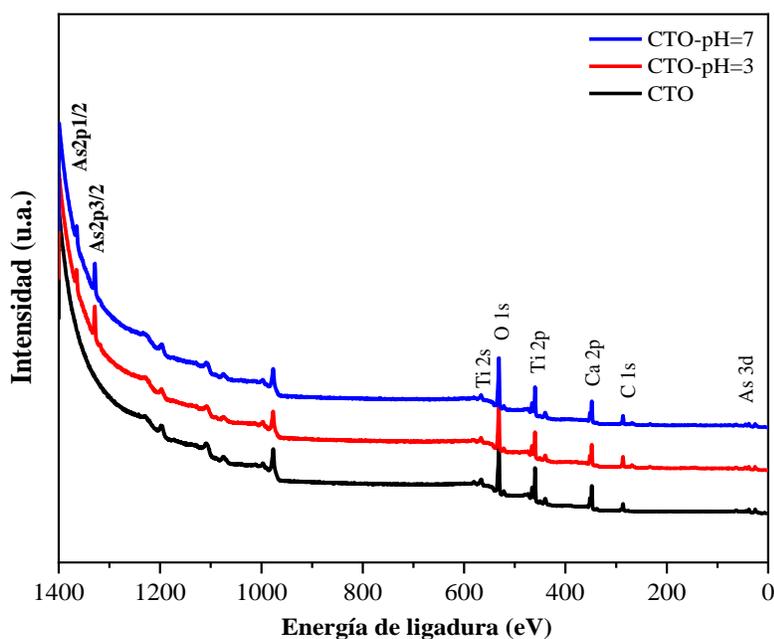


Figura 37. Espectros de generales de XPS de las muestras CTO, CTO-pH 3 y 7.

Por otro lado, la señal de O1s en CTO después de la adsorción de As, Figura 38(a, b), muestra dos contribuciones de las diferentes especies de oxígeno: a 531,6 eV de energía de enlace (O–As), y 529,8 eV de energía de enlace (O=As). Se observa un cambio de energía de unión de estas especies de oxígeno, que puede explicarse por la presencia de CTO y la formación O=As–O de la eliminación de arsenita.

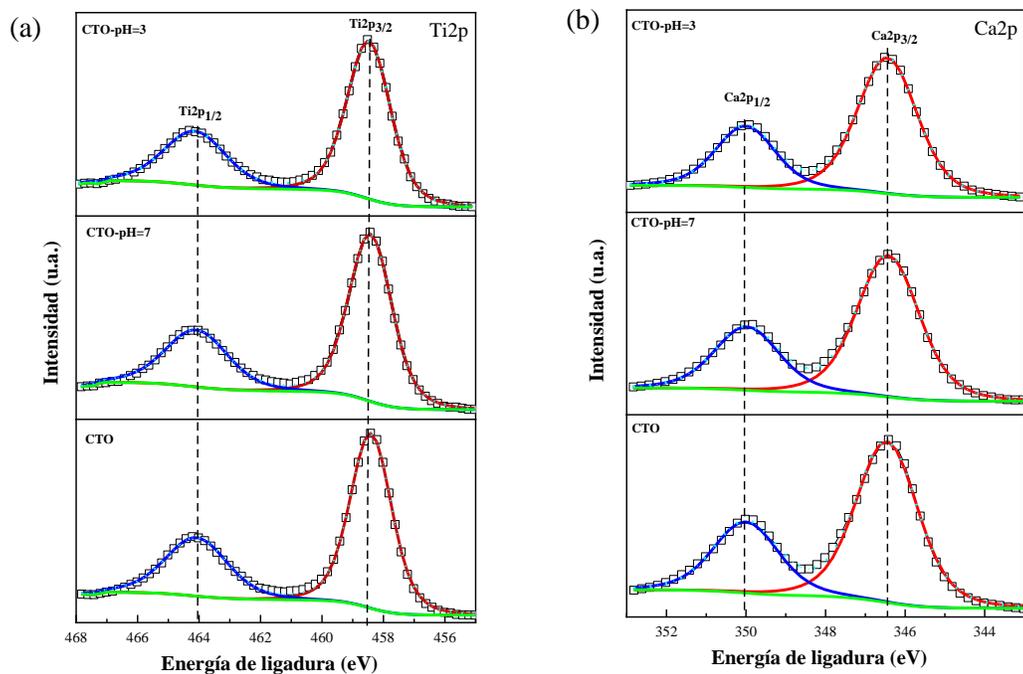


Figura 38. Espectros XPS de alta resolución: a) Ti 2p y b) Ca 2p de las muestras de CTO puro y CTO después de la remoción de arsénico a pH 3 y 7.

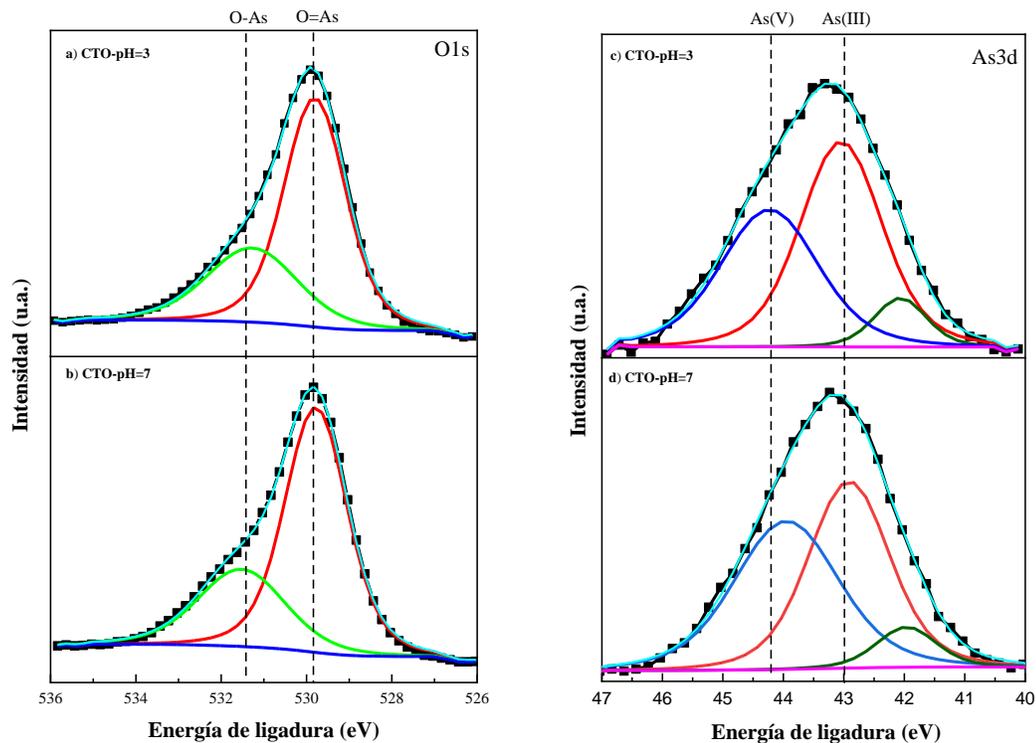


Figura 39. Espectros XPS de alta resolución del O1s en las muestras de NaAsO_2 , CTO puro y CTO después de la remoción de arsénico a pH 3 y 7.

Para la señal As 3d, el ajuste se realizó considerando los dobletes As3d5/2 y As3d3/2, separados por 0,69 eV y una relación de área de 5/3 [215,216], y teniendo en cuenta una separación de energía entre ambas señales de 1,4 eV [177,217]. Después de los experimentos de adsorción, la muestra CTO-pH 3 muestra dos dobletes a 42,6 y 44,1 eV (figura 39c), identificados como As (III) y As (V), respectivamente [177,216,217]. La muestra CTO-pH7 mostró resultados similares (figura 39d) pero un cambio de la energía de enlace de As (V) a 43,9 eV, aunque se mantiene, la relación entre las señales de As (III) y As (V). Los resultados de XPS indican que el As se adsorbería en la superficie de las nanopartículas de CTO como As (III), siendo parcialmente oxidado a As (V). Un comportamiento similar fue observado por Jegadeesan et al. [218] para la absorción de As en nanopartículas de TiO₂, lo que podría atribuirse a la presencia de grupos hidroxilo superficiales u oxígeno fisisorbido, lo que induciría a una parcial oxidación de As(III).

De los resultados hasta aquí presentados se puede inferir, que el As(III) es adsorbido por el CTO y que la variación del pH juega un rol importante en dicho proceso. Los cambios en el pH varían las características superficiales del contorno de las nanopartículas de CTO en la solución, afectando la remoción de As(III). A pesar de que los resultados del PZ indican que en condiciones de pH>3,5 la superficie de CTO estaría cargada negativamente y, que debería repeler los aniones de arsenita se observa un 50% de remoción de As(III). Luego, es posible que en la superficie de las NPTs de CTO se produzcan otras interacciones entre las especies presentes; por ejemplo, la presencia de grupos hidroxilos, defectos estructurales (vacancias de oxígeno), y exposición de cationes (Ca⁺ y Ti⁴⁺) en la superficie, proporcionarían cargas positivas para que se dé la adsorción de As(III), como se muestra en la figura 40.

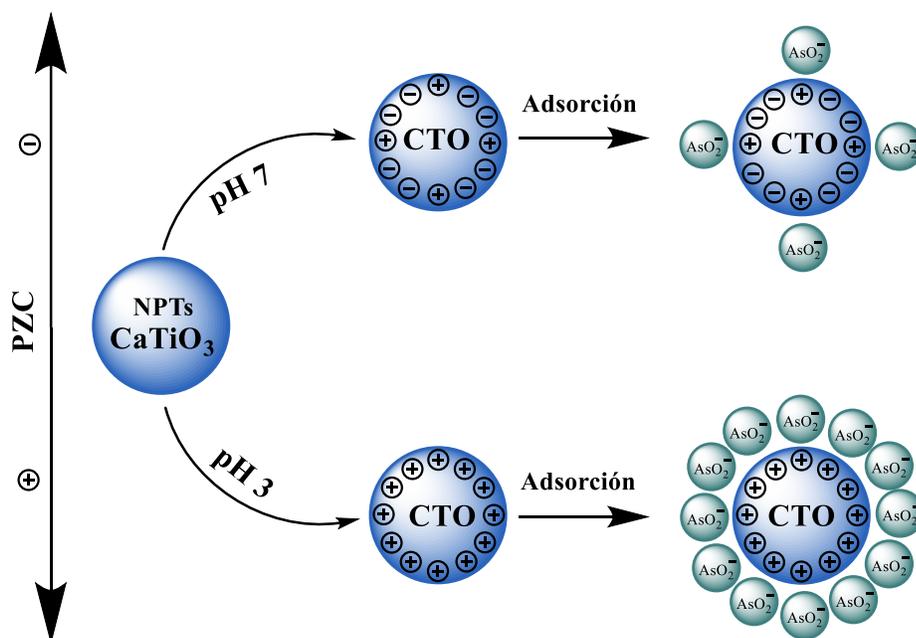


Figura 40. Propuesta del mecanismo de adsorción de As(III) por nanopartículas de CTO.

4.2.7 Conclusiones etapa II

A partir de los resultados de esta etapa se desprenden las siguientes conclusiones:

- El CTO puro muestra la mayor eficiencia a la remoción de As al ser el compuesto que mostró un mayor rendimiento, en comparación a los polvos de CTO dopado.
- Se alcanzó el 50% de remoción con respecto a la concentración inicial de As de 15 ppm a pH ~7, mientras que a pH 3 más de 70% de remoción.
- El incremento del dopaje no favorece al área superficial específica de las nanopartículas, por lo que ningún CTO dopado pudo mejorar la remoción del As del CTO puro.
- El ajuste de las cinéticas de remoción mediante modelos matemáticos, indica un comportamiento de pseudo segundo, que resultó en un ajuste para la muestra a pH 3 fue de 0,99, lo que desprende una capacidad máxima de adsorción de 11,12 mgg⁻¹.
- Se demostró que la coexistencia de otros iones no afecta considerablemente la remoción de As. Los iones carbonatos en su máxima concentración (500ppm) fueron los que produjeron la mayor influencia produciendo una reducción de 12% en la adsorción de As.
- Se demostró que la perovskita CTO puede reutilizarse hasta en cuatro ciclos de adsorción/desorción, soportando reacciones en soluciones básicas y disminuye hasta 17% la remoción de As en el último ciclo.
- Se demostró mediante la técnica de XPS, que el As adsorbido no genera ligandos en la superficie del CTO, por lo que podríamos indicar que el As está físicamente adsorbido en el CTO. Esto confirmaría los resultados de desorción del As en los experimentos de ciclabilidad.
- Adicionalmente también se demostró que el CTO mantiene su estructura cristalina después de ser sometido a ensayos en ambientes ácidos y básico.

4.3 Resultados y análisis para el estudio de la oxidación de As mediante fotocatalisis

En esta sección se analizan los resultados de la etapa III, en la que se estudió la capacidad de remoción y oxidación de arsénico mediante fotocatalisis de las nanopartículas preparadas mediante sol-gel. Las propiedades ópticas de los nanomateriales en estudio fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa (DRS). La determinación de la concentración de arsénico y sus especies fue realizada mediante la técnica de HPLC acoplado a un espectrómetro de fluorescencia atómica con generación de hidruros (HPLC-AFS-HG por sus siglas en inglés). También se realizó el estudio superficial con de las nanopartículas con mayor capacidad de remoción de arsénico mediante XPS, para evaluar los cambios en las especies de arsénico sobre la superficie de la perovskita.

4.3.1 Resultados y análisis de espectros mediante DRS

La técnica de espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa permitió estimar el ancho de la brecha de energía prohibida (E_{gap}) de las perovskitas puras y dopadas, a través de los espectros de reflectancia difusa. En la figura 41(a), se presenta el espectro en función de reflectancia de las nanopartículas de CTO, donde, para longitudes de onda inferiores a 400 nm inicia la absorción de fotones. Al aplicar la aproximación de Kubelka Munk (ecuación de Tauc modificada, figura 41(b)) a los datos obtenidos y hacer un ajuste a la parte lineal, podemos determinar la brecha de energía para una transición electrónica directa del CTO, la cual resulta 3,5 eV. Este valor es similar a otros valores reportados en la literatura, como Oliveira y colaboradores reporto un valor de $E_{gap}=3,51\text{ eV}$ [177] o el de Yang y colaboradores que obtuvo un valor de $E_{gap}=3,41\text{ eV}$ por el método UV-VIS DRS que se aproxima a los datos obtenidos en este trabajo [219,220].

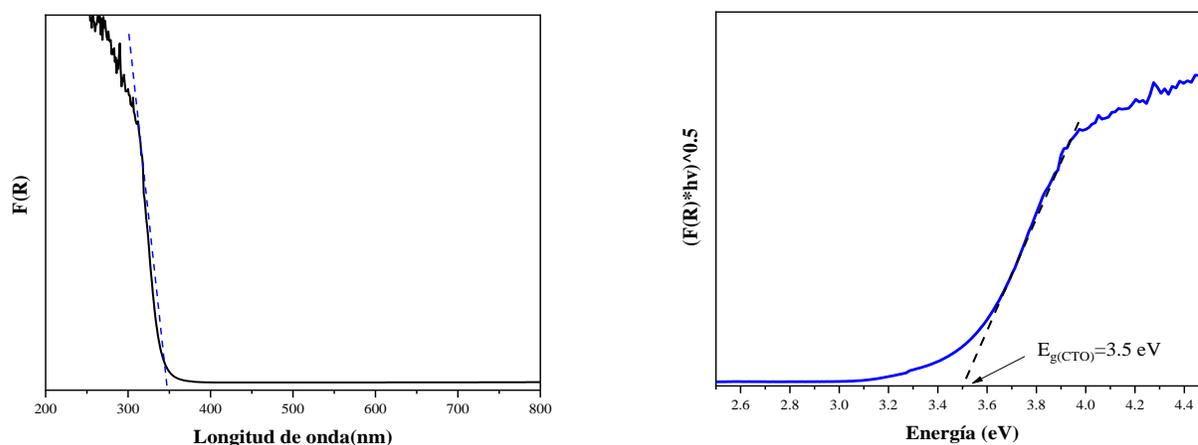


Figura 41. Espectros en función de la reflectancia difusa de CTO puro calcinado a 600°C por 1 hora, figura insertada: aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

Por otro lado, en la figura 42 se presenta, el espectro en función a la reflectancia de nanopartículas de CCTO, en la que se aprecia que el espectro de reflectancia abarca todo el rango de longitudes de onda. Esta característica se atribuye a las contribuciones del $\text{Cu}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ en estado basal y $\text{Cu}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ en estado excitado [121]. Se consideró además según bibliografía, que estas transiciones son

asignadas a una transición directa permitida según Kushwaha y colaboradores [155] y aplicando la aproximación de Kubelka-Munk resulta las brechas de energías inferiores a 2,83 eV.

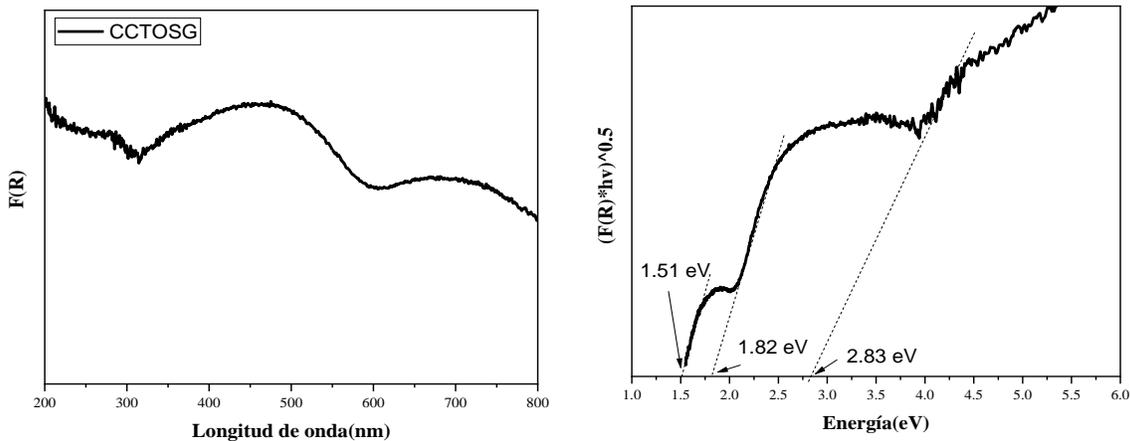


Figura 42. Espectro de UV- visible con reflectancia difusa de CCTO puro calcinado a 800°C por 4 horas: (a) en función $F(R)$ y (b) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

En la figura 43, se presenta la comparación de los espectros de reflectancia en función de la longitud de onda para el CTO y CTO dopado con 5 y 10% de Cu, en la figura insertada se ve la comparación de los espectros en función de la aproximación de Kubelka Munk. A medida que se incrementa el porcentaje de cobre, decrece la brecha de energía prohibida llegando a valores de hasta 2,54 eV para la muestra de 10% de Cu. Cálculos de densidad de estados mediante la teoría del funcional densidad (DFT por sus siglas en inglés), han mostrado que la banda más alta ocupada del CaTiO_3 está formada por orbitales híbridos $\text{O}2p + \text{Ca}4s + \text{Ti}3d$ [111]. Sin embargo, los orbitales $\text{O}2p$ están muy cerca del nivel de Fermi y aportarían más electrones, mientras que la banda más baja desocupada está formada por el orbital $\text{Ti}3d$. En el caso del CTO dopado con elementos donadores de electrones como es el caso del CTO dopado con Cu, se produciría una transferencia de carga de los niveles $\text{Cu}^{2+}3d$ a la banda de conducción del CTO. Esto induciría a una disminución de la brecha de energía y, por tanto, una mayor respuesta a la luz visible [140].

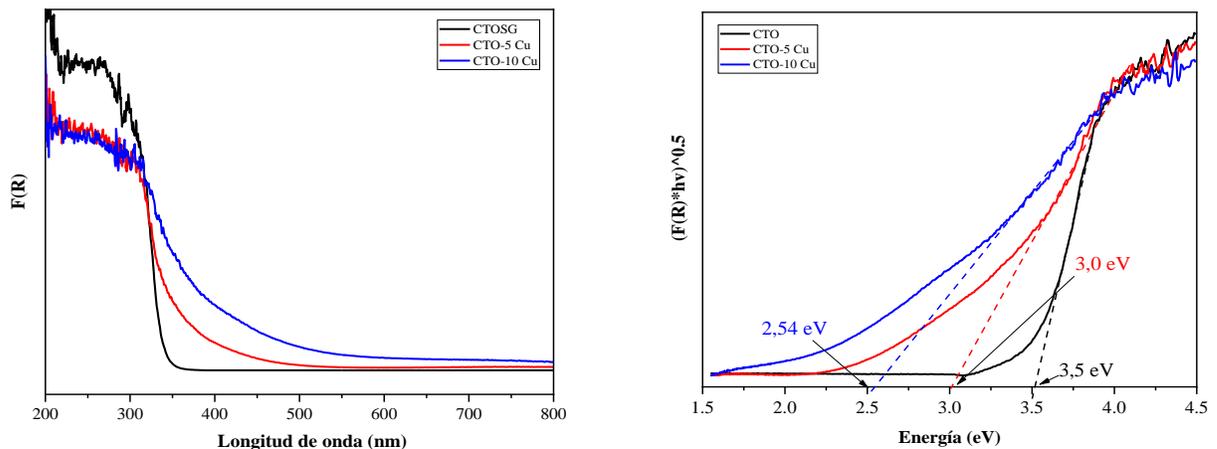


Figura 43. Espectros de reflectancia difusa de radiación UV- visible de CTO puro y dopado con 5 y 10% de cobre, calcinado a 600°C por 1 hora, figura insertada: aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

Así mismo se realizaron las mediciones de reflectancia difusa de las muestras de CTO dopadas, cuyas brechas de energía fueron estimadas mediante la ecuación de Kubelka-Munk, cuyos resultados se muestran en la tabla 6. De estos valores es evidente la disminución del valor de las bandas prohibidas de energía con el incremento del dopaje alcanzando valores similares ($\sim 2,6$ eV) para la mayor cantidad de dopaje. Desde el punto de vista fotocatalítico, esto implica que se podría utilizar una radiación de longitud de onda alrededor de ~ 660 nm, la cual está dentro del rango visible. Sin embargo, en ensayos fotocatalíticos preliminares en degradación de colorantes con azul de prusia y azul de metileno, las muestras de CTO dopadas con Fe y Ni tuvieron poca actividad fotocatalítica con radiación visible en comparación con el CTO dopado con cobre y este comportamiento se repitió en los ensayos preliminares de la oxidación de arsénico. En este sentido cabe indicar que la actividad fotocatalítica de materiales semiconductores tiene otras características que influyen en esta propiedad como la presencia de defectos en la estructura cristalina, los cuales no dejarían pasar a los excitones formados, siendo una trampa para ellos, por lo que afectarían negativamente ya que impedirían que formen las zonas de reacción de oxidación y reducción en la superficie de las partículas.

Tabla N° 6. Brechas de energía prohibida (E_{gap}) de perovskitas dopadas

Muestras	E_{gap} (eV)
CTO	3,52
CTO 5%Cu	3,0
CTO 10%Cu	2,54
CTO 5%Fe	2,95
CTO 10%Fe	2,60
CTO 5%Ni	3,13
CTO 10%Ni	2,70
CCTO	2,83-1,82

4.3.2 Oxidación de arsénico por fotocátalisis mediante HPLC-AFS-HG

En esta sección se muestran los resultados del estudio fotocatalítico para la oxidación del As (III) en función del tipo de radiación incidente, tiempo de exposición, así como de los fotocatalizadores planteados (CTO puro y dopado, CCTO). Se determinó la concentración de las especies de As (III-V) mediante los equipos acoplados AFS-HG-HPLC. Se inicia con las evaluaciones de CTO en oscuras y con radiación UV.

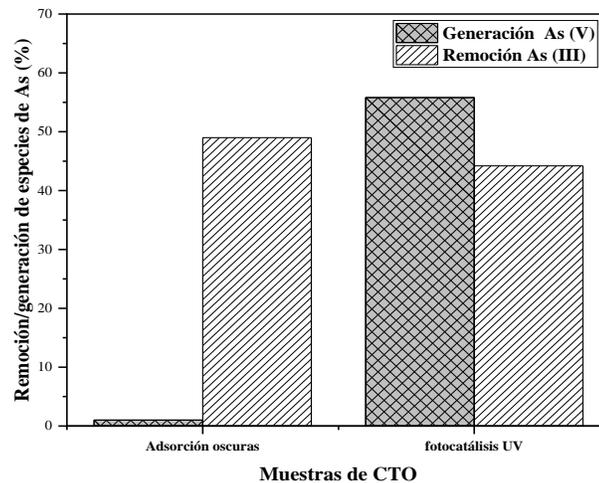


Figura 44. Ensayos de adsorción a oscuras y fotocatalisis mediante nanopartículas de CTO puro. Los ensayos se realizaron pH neutro, 180 minutos y a 300rpm.

Como se muestra en la figura 44, el ensayo a oscuras sigue el comportamiento de adsorción y la muestra que fue sometida a radiación UV genero más del 50% de As(V), además se eliminó el As(III) de la solución. Seguidamente se estudió el comportamiento fotocatalítico de CCTO y CTO dopado bajo radiación visible, en la figura 45 tenemos los resultados donde el CTO dopado con 10% de Cu, presenta mayor remoción de As(III) alrededor 60% y generación de As(V). Por otro lado, se observa que el CCTO también muestra capacidad de oxidación de As, pero en bajo rendimiento.

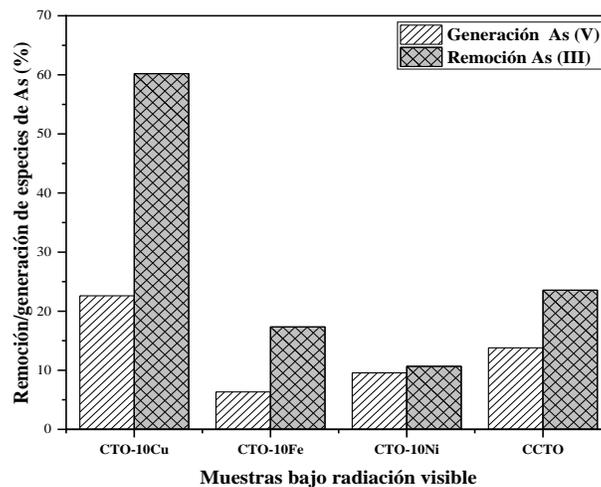


Figura 45. Fotocatálisis para la oxidación del As (III) en As (V) mediante nanopartículas de CCTO y CTO dopado utilizando radiación visible. Los ensayos se realizaron pH neutro, 180 minutos y a 300rpm

De los resultados anteriores, se decide seguir estudiando el CTO bajo radiación UV, el CTO dopado con 10% de Cu y el CCTO, estos dos últimos bajo radiación visible. Incrementando el tiempo de reacción a 6 horas y tomando alícuotas cada 30 minutos.

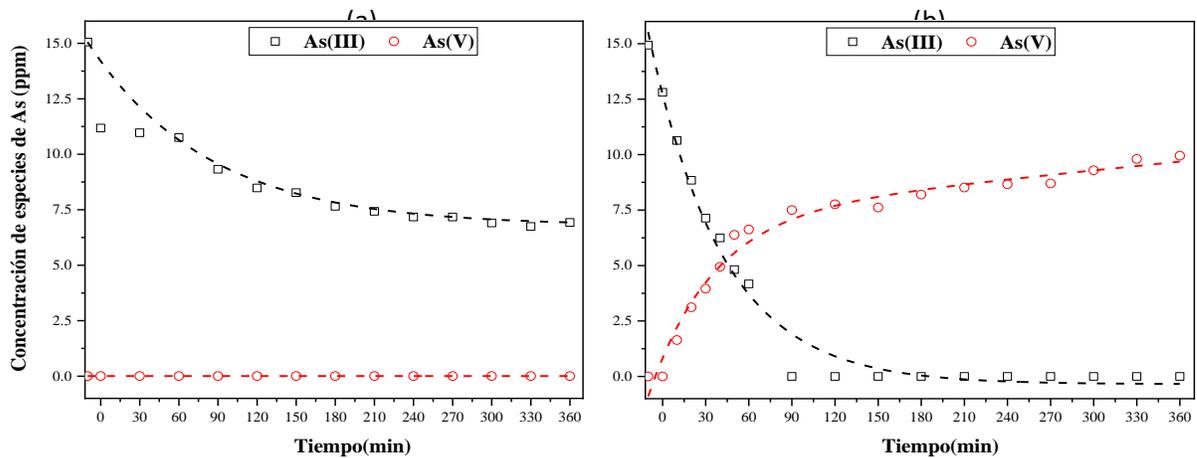


Figura 46. Remoción y oxidación As (III) mediante nanopartículas de CTO por 6 horas, pH ~7: a) a oscuras y b) bajo radiación UV

En la figura 46(a) podemos observar los resultados del primer ensayo de la cinética de remoción arsénico sin exposición a luz (a oscuras), estos ensayos se realizaron utilizando nanopartículas de CTO durante 6 horas. Se puede ver que la remoción de As (III) es muy rápida en los primeros minutos, pero con una disminución de esta velocidad de remoción después de 90 minutos, en que se alcanza una remoción de 55% de As (III) a las 6 horas. Se evidencia también la ausencia de la especie As (V). En la figura 46(b) se observan los resultados del ensayo de fotocatalisis que se realizó bajo radiación UV (254 nm), utilizando nanopartículas de CTO como fotocatalizador. Se observa que, al inicio de la fotocatalisis, tanto la remoción de As (III) como la oxidación de As (V) es muy rápida hasta llegar a la saturación de CTO con As (III) a los 90 minutos. Posteriormente, la velocidad de oxidación de As (III) a As (V) disminuye notablemente, hasta llegar a una conversión del 66,3% de As (III) en As (V) a los 360 minutos. También cabe resaltar que, a este tiempo, en la solución ya no está presente la especie de As (III) y solo está presente el As (V).

Por otro lado, en la figura 47 se muestra los resultados del ensayo de fotocatalisis empleando radiación visible, utilizando CCTO, se aprecia que la remoción de As (III) alcanza el 43,6% y la conversión de oxidación de As(III) a As (V) llega hasta 29,06% durante 6 horas.

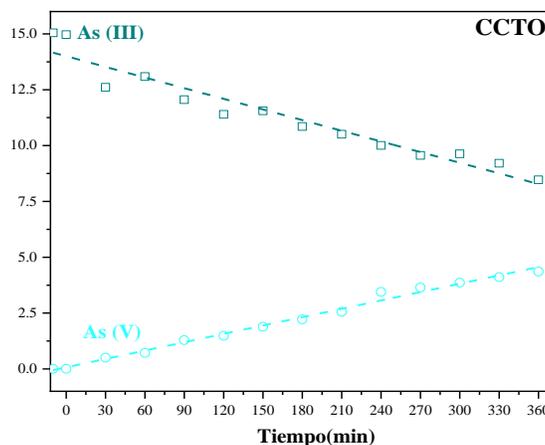


Figura 47. Resultados de fotocatalisis con radiación Visible durante 6 hora, mediante nanopartículas de: a) CTO-10Cu b) CCTO.

En la figura 48 se muestra los resultados de la evaluación fotocatalítica del CaTiO_3 dopado con 10% de cobre, bajo condiciones de radiación visible. Se aprecia que la oxidación de As (III) en As (V) del ~40% y está es lenta en comparación del CTO con radiación UV, sin embargo, se alcanza una remoción total de As (III) (~100%) en solución en 6 horas.

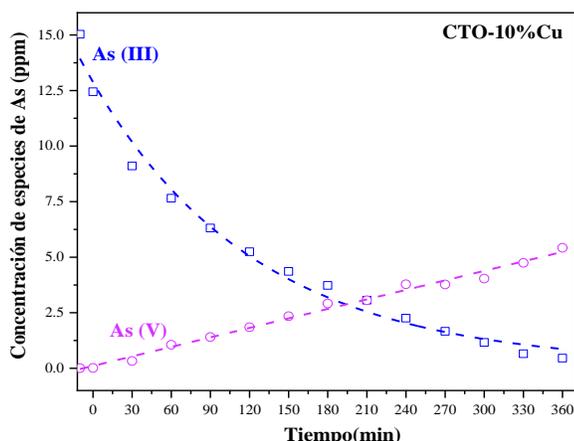


Figura 48. Resultados de fotocatalisis con radiación Visible durante 6 hora, mediante nanopartículas de: a) CTO-10Cu b) CCTO.

En la figura 49 se presenta un resumen de la generación de la especie de As (V) en función del tiempo, tipo de radiación y tipo de fotocatalizador empleado en los ensayos de fotocatalisis. Se aprecia que el CTO bajo radiación UV presentó la mayor conversión de As (III) en As (V) en comparación con el CTO dopado y CCTO que fueron evaluados con radiación visible.

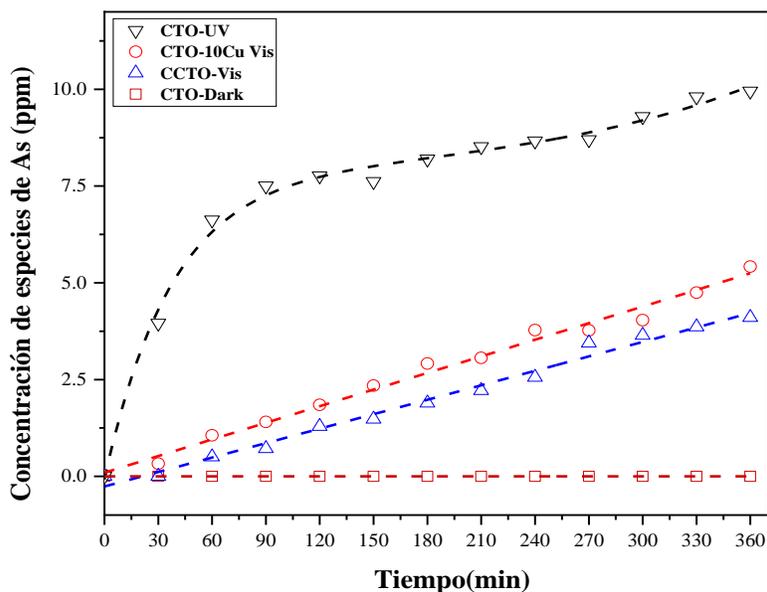


Figura 49. Generación de As (V) mediante fotocatalisis, utilizando distintos tipos de fotocatalizador y radiación.

4.3.3 Análisis superficial mediante XPS después de ensayos de remoción y fotocátalisis

Las muestras con mayor capacidad de remoción y de oxidación de As (III) en As (V) fueron analizadas mediante XPS, para verificar las especies de arsénico y determinar su estado de oxidación.

En la figura 50 se presentan los espectros de la señal de O1s de los sólidos residuales de CTO puro, CTO utilizados en los ensayos a oscuras y de fotocátalisis. Los espectros de O1s del CTO se descomponen en dos curvas, el pico principal para las muestras con CTO está ubicado a $\sim 529,9$ eV de energía de ligadura la cual corresponde a la especie de oxígeno Ti-O y el pico de $\sim 531,6$ eV corresponde a la especie de oxígeno O-As. Se puede apreciar que este último pico presenta un incremento del área bajo la curva de 32% a 45%, esto podría haberse generado por el incremento de OH en la superficie de las nanopartículas por la reacción fotocatalítica. Resultado similar obtuvieron Yuan Li y colaboradores, estudiaron remoción de arsenita con materiales compuestos de arcillas con Fe/Ti y mediante fotocátalisis con radiación UV, los resultados de XPS de la señal de O1s, del área bajo la curva de $\sim 529,8$ eV, incrementa de 26,22% a 38,77% [89].

También se muestra en la figura 51, los espectros de alta resolución del As 3d del CTO en oscuro (dark) y después del ensayo de fotocátalisis. En la muestra de CTO que fue sometida a la remoción de As en oscuro, se aprecia un corrimiento de la señal principal a $\sim 43,4$ eV. A esta señal le corresponde un doblete ubicado en $\sim 43,16$ y $\sim 44,20$ eV que corresponden a los orbitales split-orbital 3d 5/2 y 3d 3/2 respectivamente, similar a los valores reportados para la energía de ligadura del As (III) reportados por [221]. Cuando las muestras fueron sometidas a fotocátalisis bajo radiación UV durante 360 minutos, se obtiene un espectro más ancho que puede ser descompuesto en dos pares de dobletes. Para el As (III) se identifican dos picos en 43,79 eV y 42,9 eV los cuales corresponden a los orbitales split-orbital 3d 3/2 y 3d 5/2 respectivamente y para el As (V) tiene los picos en 45,58 eV y 44,72 eV.

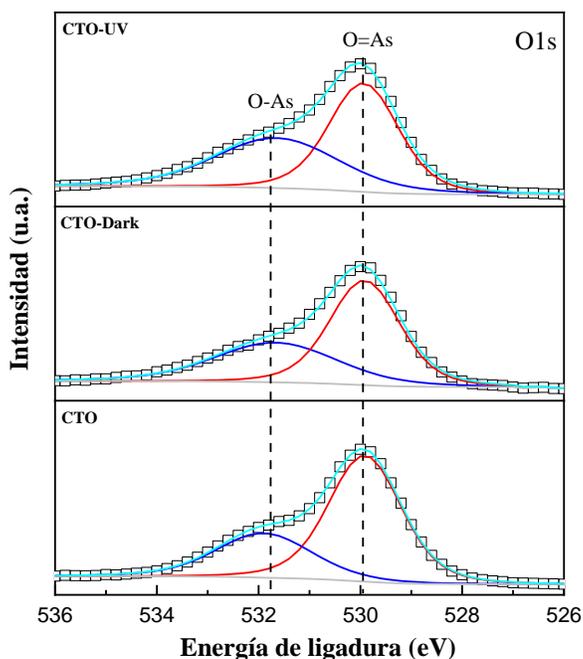


Figura 50. Espectros XPS de alta resolución de la señal O1s de las muestras CTO, CTO en oscuras (dark) y después de la fotocátalisis con radiación UV.

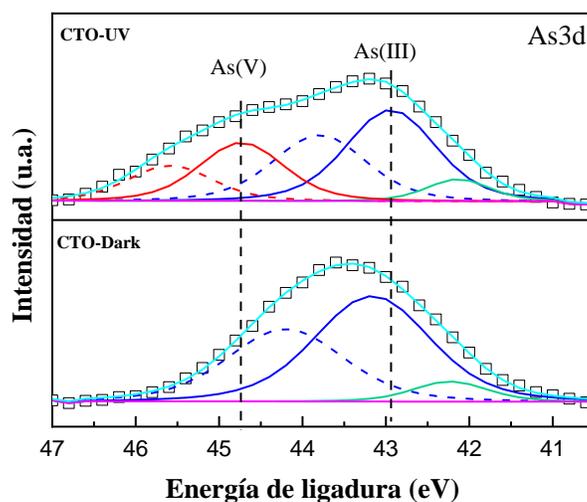


Figura 51. Espectros XPS de alta resolución As 3d de las muestras de CTO después de la fotocatalisis con radiación CTO-UV y sin radiación CTO-Dark.

En estos resultados, no se observa la formación de nuevos enlaces de ligadura, por lo que también podríamos deducir que el As tanto As(III) como As(V) están fisisorbidos en la superficie del CTO. Cabe resaltar que el CTO y CTO10Cu, tienen la capacidad de adsorber As(III) y As(V), como está demostrado en la figura 50.

Por otro lado, en la tabla 7 se muestra una comparación de los fotocatalizadores empleados para la eliminación fotocatalítica de As (III). Donde destaca el CTO sobre los demás materiales, ya que la concentración inicial (C_0) de As(III) es mayor, se removió el 100% de As(III) a los 90 minutos de reacción y se logró convertir hasta 66% en As(V) durante 360 minutos. Además, al doparlo con cobre se pudo utilizar radiación visible y en estas condiciones se logró resultados cercanos a los obtenidos con radiación UV.

Tabla N° 7. Comparación de las principales condiciones de ensayo para la eliminación de As(III) y oxidación en As(V) con otros materiales reportados

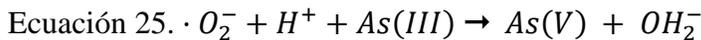
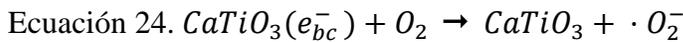
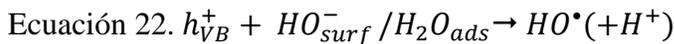
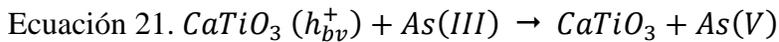
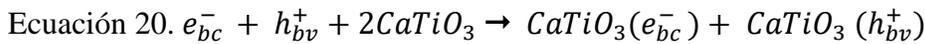
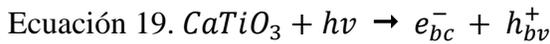
Materiales	Radiación	C_0 As(III) (mgL^{-1})	Dosis (gL^{-1})	Tiempo de reacción (min)	Remoción As(III) (%)	Remoción As(V) (%)	Ref.
ZBCI	400 nm	5	0,25	90	100	removido	[222]
TiO ₂ /ZVI	UV	10	0,25/0,1	180	100	68	[176]
TiO ₂ /Fe	Visible	5	0,25	180	99	~30	[90]
CTO (TTC)	254 nm	2	1	40	98,4	-----	[112]
CTO	254 nm	15	1	360	100	66	*
CTO-10Cu	Visible	15	1	360	~100	~40	*

* en este trabajo

4.3.4 Mecanismos de reacción para la fotocatalisis de As(III)

Los resultados de oxidación de As(III) a As(V) inducidos por radiación UV del presente trabajo, se pueden explicar por los mecanismos fotocatalíticos propuestos en la bibliografía. La incidencia de los fotones UV sobre las nanopartículas de CTO induce la generación de un par electrón-hueco (ecuación 20), los que dependiendo de las características del semiconductor pueden recombinarse rápidamente o migrar a la superficie de la nanopartícula. Una vez en la superficie de las nanopartículas se pueden formar áreas cargadas electrónicamente, ya sea con capacidad reductora a través de los electrones fotogenerados, e_{bc}^- , o de oxidación a través de los huecos fotogenerados, h_{bv}^+ (ecuación 21) [69].

Considerando los resultados de la sección 4.2, las nanopartículas de CTO tiene la capacidad de adsorber los iones de As(III), los que serían posteriormente oxidados en la superficie de la perovskita mediante los huecos fotogenerados (ecuación 22) [112].



Adicionalmente, existen procesos indirectos que pueden aportar al proceso oxidativo. Los huecos h_{bv}^+ pueden generar radicales hidroxilos HO^* (ecuación 23), con un alto poder oxidativo, los que también oxidarían el As(III) en As(V) (ecuación 24). Así también, los electrones fotogenerados por reacción directa pueden reducir el oxígeno presente en la solución O_2 para formar radicales superóxidos $\cdot O_2^-$, los que también pueden oxidar indirectamente el As(III) para formar As(V) como se muestra en los mecanismos de las ecuaciones 25 y 26.

Esta secuencia de reacciones fotocatalíticas se resume esquemáticamente en la figura 51, donde se representan los mecanismos directos e indirectos para la oxidación de As(III).

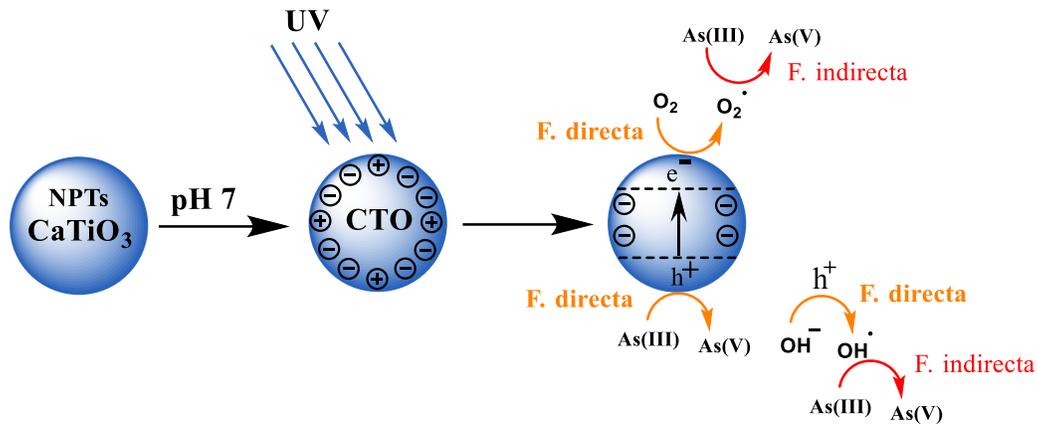


Figura 52. Propuesta de posible mecanismo de oxidación de As(III), mediante fotocatalisis.

4.3.5 Conclusiones etapa III

- Se determinó la brecha prohibida de energía del CTO puro y dopado, donde se demostró que mientras mayor sea el dopaje mayor es la disminución de E_{gap} .
- Se logró oxidar As(III) a As(V) hasta 55%, utilizando radiación UV con nanopartículas de CTO, quedando en la solución la especie de As (V). La cantidad restantes de arsénico queda adsorbida como As(III) y As(V) en la superficie del CTO.
- También se demostró que es posible utilizar radiación visible para oxidar el As(III) a As(V) mediante procesos fotocatalíticos con las nanopartículas de CTO dopadas con 10% de Cu, logrando una conversión máxima a As(V) del 40%. El resto queda adsorbido en la superficie indicando que, con radiación visible, además es posible incrementar la capacidad de adsorción de As(III) con esta perovskita dopada.
- Se demostró que en la superficie de las nanopartículas de CTO puro, después de la fotocatalisis están presentes las especies de As(III) y As(V) y no se forman nuevos enlaces de ligadura, lo que indicaría que el As esta fisisorbido en el CTO.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

El presente estudio de investigación proporciona conocimiento en la obtención de nanopartículas tipo perovskita mediante sol-gel, demostrando su aplicación como adsorbente y fotocatalizador para remoción de arsénico.

Los aportes principales fueron:

- i. Los métodos de síntesis permitieron la obtención de perovskitas con características nanométricas. Se demostró que las perovskitas son buenos adsorbentes de As(III) en solución, en función del pH lograron altas velocidad inicial de adsorción. Además, estos materiales puros y dopados, son fotocatalizadores para la oxidación de As(III) en As(V), incluso con radiación visible.
- ii. Es posible obtener nanopartículas de CaTiO_3 puras y dopadas mediante el método sol-gel, mientras que $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sintetizado por el mismo método presenta un mayor tamaño de partículas (100 nm). Con el método hidrotermal solo se consiguió CaTiO_3 con tamaños micrométricos.
- iii. Se determinó los parámetros de síntesis con el método sol-gel para la obtención de las perovskitas, el ácido cítrico es el agente que permite alcanzar valores de cristalito de hasta 20 nm. Con estudios de DRX, se determinó las temperaturas de calcinación del CaTiO_3 y $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ son 600 y 800°C respectivamente. En relación al CaTiO_3 , su estructura cristalina es ortorrómbica, área superficial mayor de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tamaño de partícula promedio 27 nm y punto isoelectrico en pH 3.5. Con el dopaje se logró reducir la brecha de energía del CaTiO_3 .
- iv. Se evaluó el comportamiento de las perovskitas en la remoción de As(III) en función del pH, mediante el CaTiO_3 a pH 3 se logró una capacidad máxima de adsorción de 11.12 mgg^{-1} principalmente por fisorción. La coexistencia de iones tales como Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- y SO_4^{2-} , no afectan considerablemente la remoción de arsénico ($\sim 12\%$ como máximo para el CO_3^{2-}). Además, se demostró la reutilizabilidad del CaTiO_3 hasta en 4 ciclos de adsorción y desorción, pero manteniendo su estructura cristalina
- v. Se estudió los efectos de los materiales dopantes sobre el comportamiento fotocatalítico de CaTiO_3 . Se demostró la generación de As(V) de hasta $\sim 55\%$ con radiación UV, así mismo el CaTiO_3 dopado con cobre mostró una capacidad de oxidación de $\sim 40\%$ As(V) y una capacidad de remoción del $\sim 60\%$ empleando luz visible.

GLOSARIO

SIGLAS	SIGNIFICADO
CTO	Calcium titanate (Titanato de calcio)
CCTO	Calcium and copper titanate (Titanato de calcio y cobre)
NTPs	Nanopartículas
IEP	Isoelectric point (Punto isoeléctrico)
PZC	Potencial zeta cero
DRX	Difracción de rayos X
DRS	Diffuse reflectance spectrum (Espectro de reflectancia difusa)
ICP	Inductive coupling plasma (Plasma de acoplamiento inductivo)
FRX	Fluorescencia de rayos X
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopio electrónico de barrido)
TEM	Transmission electron microscopy (Microscopio electrónico de transmisión)
IPD	Intraparticle diffusion (Difusion intraparticula)
PFO	Pseudo first order
PSO	Pseudo second order
HPLC-HG-AFS	High performance liquid chromatography-Hydride generation- Atomic fluorescence spectroscopy (Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de fluorescencia atómica con generador de hidruros)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Ghosh (Nath), A. Debsarkar, A. Dutta, Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater—A critical review, *Environ. Technol. Innov.* 13 (2019) 277–303. doi:10.1016/j.eti.2018.12.003.
- [2] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [3] B. Mandal, Arsenic round the world: a review, *Talanta.* 58 (2002) 201–235. doi:10.1016/S0039-9140(02)00268-0.
- [4] M. German, H. Seingheng, A.K. SenGupta, Mitigating arsenic crisis in the developing world: Role of robust, reusable and selective hybrid anion exchanger (HAIX), *Sci. Total Environ.* 488–489 (2014) 547–553. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.092.
- [5] World Health Organization, *Arsenic in drinking-water*, 2011.
- [6] J. Bundschuh, M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H.B. Nicolli, J.S. Jean, C.W. Liu, D. López, M.A. Armienta, L.R.G. Guilherme, A.G. Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 2–35. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.06.024.
- [7] B. Arriaza, D. Amarasiriwardena, L. Cornejo, V. Standen, S. Byrne, L. Bartkus, B. Bandak, Exploring chronic arsenic poisoning in pre-Columbian Chilean mummies, *J. Archaeol. Sci.* 37 (2010) 1274–1278. doi:10.1016/j.jas.2009.12.030.
- [8] S. Byrne, D. Amarasiriwardena, B. Bandak, L. Bartkus, J. Kane, J. Jones, J. Yañez, B. Arriaza, L. Cornejo, Were Chinchorros exposed to arsenic? Arsenic determination in Chinchorro mummies' hair by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Microchem. J.* 94 (2010) 28–35. doi:10.1016/j.microc.2009.08.006.
- [9] A. Pell, A. Márquez, J.F. López-Sánchez, R. Rubio, M. Barbero, S. Stegen, F. Queirolo, P. Díaz-Palma, Occurrence of arsenic species in algae and freshwater plants of an extreme arid region in northern Chile, the Loa River Basin, *Chemosphere.* 90 (2013) 556–564. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.08.028.
- [10] M. Vahter, Effects of Arsenic on Maternal and Fetal Health, *Annu. Rev. Nutr.* 29 (2009) 381–399. doi:10.1146/annurev-nutr-080508-141102.
- [11] H. Ahsan, Y. Chen, F. Parvez, L. Zablotska, M. Argos, I. Hussain, H. Momotaj, D. Levy, Z. Cheng, V. Slavkovich, A. Van Geen, G.R. Howe, J.H. Graziano, Arsenic exposure from drinking water and risk of premalignant skin lesions in Bangladesh: Baseline results from the health effects of arsenic longitudinal study, *Am. J. Epidemiol.* 163 (2006) 1138–1148. doi:10.1093/aje/kwj154.
- [12] A.H. Smith, C.M. Steinmaus, Health Effects of Arsenic and Chromium in Drinking Water: Recent Human Findings, *Annu. Rev. Public Health.* 30 (2008) 107–122. doi:10.1146/annurev.publhealth.031308.100143.
- [13] S. KAPAJ, H. PETERSON, K. LIBER, P. BHATTACHARYA, Human Health Effects From Chronic Arsenic Poisoning—A Review, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 41 (2006) 2399–

2428. doi:10.1080/10934520600873571.

- [14] S. Chaudhari, T. Banerji, P.R. Kumar, Domestic- and Community-Scale Arsenic Removal Technologies Suitable for Developing Countries, in: *Water Reclam. Sustain.*, Elsevier, 2014: pp. 155–182. doi:10.1016/B978-0-12-411645-0.00007-9.
- [15] C. Hu, H. Liu, G. Chen, J. Qu, Effect of aluminum speciation on arsenic removal during coagulation process, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 35–40. doi:10.1016/j.seppur.2011.10.017.
- [16] E. Mohora, S. Rončević, J. Agbaba, A. Tubić, M. Mitić, M. Klačnja, B. Dalmacija, Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF), *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 150–156. doi:10.1016/j.seppur.2014.09.006.
- [17] M. Bilici Baskan, A. Pala, A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate, *Desalination.* 254 (2010) 42–48. doi:10.1016/j.desal.2009.12.016.
- [18] E. Lacasa, P. Cañizares, C. Sáez, F.J. Fernández, M.A. Rodrigo, Removal of arsenic by iron and aluminium electrochemically assisted coagulation, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 15–19. doi:10.1016/j.seppur.2011.03.005.
- [19] K. Wu, H. Wang, R. Liu, X. Zhao, H. Liu, J. Qu, Arsenic removal from a high-arsenic wastewater using in situ formed Fe-Mn binary oxide combined with coagulation by poly-aluminum chloride, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 990–995. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.003.
- [20] S. Zavareh, M. Zarei, F. Darvishi, H. Azizi, As(III) adsorption and antimicrobial properties of Cu–chitosan/alumina nanocomposite, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 610–621. doi:10.1016/j.cej.2015.03.112.
- [21] J. Hlavay, K. Polyák, Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 71–77. doi:10.1016/j.jcis.2004.10.032.
- [22] C. Han, H. Li, H. Pu, H. Yu, L. Deng, S. Huang, Y. Luo, Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing arsenic (V), *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.cej.2012.11.087.
- [23] A.V. Vitela-rodriguez, J.R. Rangel-mendez, Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro (oxide) nanoparticles, *J. Environ. Manage.* 114 (2013) 225–231. doi:10.1016/j.jenvman.2012.10.004.
- [24] J.A. Arcibar-Orozco, D. Josue, J.C. Rios-Hurtado, J.R. Rangel-Mendez, Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons, *Chem. Eng. J.* 249 (2014) 201–209. doi:10.1016/j.cej.2014.03.096.
- [25] W.-G. Li, X.-J. Gong, K. Wang, X.-R. Zhang, W.-B. Fan, Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon, *Bioresour. Technol.* 165 (2014) 166–173. doi:10.1016/j.biortech.2014.02.069.
- [26] B.F. Urbano, B.L. Rivas, F. Martinez, S.D. Alexandratos, Reactive & Functional Polymers Water-insoluble polymer – clay nanocomposite ion exchange resin based on N -methyl- D -glucamine ligand groups for arsenic removal, *React. Funct. Polym.* 72 (2012) 642–649.

doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2012.06.008.

- [27] A. Oehmen, R. Valerio, J. Llanos, J. Fradinho, S. Serra, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, S. Velizarov, Arsenic removal from drinking water through a hybrid ion exchange membrane - Coagulation process, *Sep. Purif. Technol.* 83 (2011) 137–143. doi:10.1016/j.seppur.2011.09.027.
- [28] J. Kim, M.M. Benjamin, Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Res.* 38 (2004) 2053–2062. doi:10.1016/j.watres.2004.01.012.
- [29] B. An, Q. Liang, D. Zhao, Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles, *Water Res.* 45 (2011) 1961–1972. doi:10.1016/j.watres.2011.01.004.
- [30] A.I. A. Abejón, A. Garea, Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption, *Sep. Purif. Technol.* 144 (2015) 46–53.
- [31] B. Teychene, G. Collet, H. Gallard, J.P. Croue, A comparative study of boron and arsenic (III) rejection from brackish water by reverse osmosis membranes, *Desalination.* 310 (2013) 109–114. doi:10.1016/j.desal.2012.05.034.
- [32] L. Ruiping, S. Lihua, Q. Jiuhui, L. Guibai, Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: In situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents, *Desalination.* 249 (2009) 1233–1237. doi:10.1016/j.desal.2009.06.032.
- [33] E.S. Tsimas, K. Tyrovolas, N.P. Xekoukoulotakis, N.P. Nikolaidis, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos, Simultaneous photocatalytic oxidation of As(III) and humic acid in aqueous TiO₂ suspensions, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 376–385. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.107.
- [34] A.H. Fostier, M. do S.S. Pereira, S. Rath, J.R. Guimarães, Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles, *Chemosphere.* 72 (2008) 319–324. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.01.067.
- [35] L. Ma, S.X. Tu, Removal of arsenic from aqueous solution by two types of nano TiO₂ crystals, *Environ. Chem. Lett.* 9 (2011) 465–472. doi:10.1007/s10311-010-0303-1.
- [36] P. Taylor, K.K. Gupta, N.L. Singh, A. Pandey, S.K. Shukla, S.N. Upadaya, V. Mishra, Journal of Dispersion Science and Technology Effect of Anatase / Rutile TiO₂ Phase Composition on Arsenic Adsorption Effect of Anatase / Rutile TiO₂ Phase Composition on Arsenic Adsorption, (2013) 37–41. doi:10.1080/01932691.2012.735937.
- [37] J. Shi, L. Guo, ABO₃-based photocatalysts for water splitting, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 592–615. doi:10.1016/j.pnsc.2012.12.002.
- [38] J.S. Jang, P.H. Borse, J.S. Lee, K.T. Lim, O. Jung, E.D. Jeong, J.S. Bae, H.G. Kim, Photocatalytic Hydrogen Production in Water-Methanol Mixture, 32 (2011) 0–4. doi:10.5012/bkcs.2011.32.1.95.
- [39] M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2774–2779. doi:10.1021/ja00426a017.
- [40] K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, M. Soma, Study of the photocatalytic decomposition of water vapor over a nickel(II) oxide-strontium titanate (SrTiO₃) catalyst,

- J. Phys. Chem. 86 (1982) 3657–3661. doi:10.1021/j100215a032.
- [41] C.C. Hu, C.C. Tsai, H. Teng, Structure characterization and tuning of perovskite-like NaTaO₃ for applications in photoluminescence and photocatalysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 460–466. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02869.x.
- [42] C. Mitsui, H. Nishiguchi, K. Fukamachi, T. Ishihara, Y. Takita, Photocatalytic Decomposition of Pure Water over NiO Supported on KTa(M)O₃ (M = Ti⁴⁺, Hf⁴⁺, Zr⁴⁺) Perovskite Oxide, *Chem. Lett.* 28 (2003) 1327–1328. doi:10.1246/cl.1999.1327.
- [43] D. Zhang, Y.L. Zhang, Preparation of Porous Nano-Strontium Titanate and its Application in Removal of Heavy Metals from Environmental Water, *Adv. Mater. Res.* 194–196 (2011) 765–768. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.194-196.765.
- [44] K.P. Kowalski, Advanced Arsenic Removal Technologies Review, in: *Chem. Adv. Environ. Purif. Process. Water*, Elsevier, 2014: pp. 285–337. doi:10.1016/B978-0-444-53178-0.00008-0.
- [45] B.A. Fowler, C.S.J. Chou, R.L. Jones, D.W.S. Jr, C. Chen, Chapter 28. Arsenic, in: *Handb. Toxicol. Met.*, Elsevier, 2015. doi:10.1016/C2011-0-07884-5.
- [46] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V.P. Singh, S.M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 247–270. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.10.009.
- [47] Y. Wang, J.J. Jiao, J.A. Cherry, Occurrence and geochemical behavior of arsenic in a coastal aquifer-aquitard system of the Pearl River Delta, China, *Sci. Total Environ.* 427–428 (2012) 286–297. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.006.
- [48] M. Bissen, F.H. Frimmel, C. Ag, Arsenic – a Review . Part I: Occurrence , Toxicity , Speciation , Mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31 (2003) 9–18.
- [49] M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, *IBEROARSEN*, 2009.
- [50] Y. Wang, J.J. Jiao, Multivariate statistical analyses on the enrichment of arsenic with different oxidation states in the Quaternary sediments of the Pearl River Delta, China, *J. Geochemical Explor.* 138 (2014) 72–80. doi:10.1016/j.gexplo.2013.12.012.
- [51] M.A. Alsina, L. Zanella, C. Hoel, G.E. Pizarro, J.F. Gaillard, P.A. Pasten, Arsenic speciation in sinter mineralization from a hydrothermal channel of El Tatio geothermal field, Chile, *J. Hydrol.* 518 (2014) 434–446. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.04.012.
- [52] S.J. Marlborough, V.L. Wilson, *Science of the Total Environment Arsenic speciation driving risk based corrective action*, 520 (2015) 253–259.
- [53] T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L.G. Koay, I. Azni, Arsenic toxicity , health hazards and removal techniques from water: an overview, 217 (2007) 139–166. doi:10.1016/j.desal.2007.01.015.
- [54] H. Lin, Y. Huang, H. Shiue, L. Chen, C. Choy, S. Huang, B. Han, Y. Hsueh, Arsenic methylation capacity and obesity are associated with insulin resistance in obese children and adolescents, 74 (2014) 60–67. doi:10.1016/j.fct.2014.08.018.
- [55] M. Subhani, I. Mustafa, A. Alamdar, I.A. Katsoyiannis, N. Ali, Q. Huang, S. Peng, H. Shen, S. Ali, M. Akber, S. Eqani, *Ecotoxicology and Environmental Safety Arsenic levels from*

- different land-use settings in Pakistan: Bio-accumulation and estimation of potential human health risk via dust exposure, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115 (2015) 187–194. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.02.019.
- [56] K.P. Cantor, J.H. Lubin, Arsenic, internal cancers, and issues in inference from studies of low-level exposures in human populations, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 222 (2007) 252–257. doi:10.1016/j.taap.2007.01.026.
- [57] D. Melak, C. Ferreccio, D. Kalman, R. Parra, J. Acevedo, L. Pérez, S. Cortés, A.H. Smith, Y. Yuan, J. Liaw, C. Steinmaus, Arsenic methylation and lung and bladder cancer in a case-control study in northern Chile, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 274 (2014) 225–231. doi:10.1016/j.taap.2013.11.014.
- [58] C. Chung, Y. Huang, Y. Huang, M. Wu, S. Chen, Urinary arsenic profiles and the risks of cancer mortality: A population-based 20-year follow-up study in arseniasis-endemic areas in Taiwan, *Environ. Res.* 122 (2013) 25–30. doi:10.1016/j.envres.2012.11.007.
- [59] M.S. Sidhu, K.P. Desai, H.N. Lynch, L.R. Rhomberg, B.D. Beck, F.J. Venditti, Mechanisms of action for arsenic in cardiovascular toxicity and implications for risk assessment, *Toxicology.* 331 (2015) 78–99. doi:10.1016/j.tox.2015.02.008.
- [60] Q. Zhou, S. Xi, A review on arsenic carcinogenesis: Epidemiology, metabolism, genotoxicity and epig1. Zhou Q, Xi S. A review on arsenic carcinogenesis: Epidemiology, metabolism, genotoxicity and epigenetic changes [Internet]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* Elsev, Regul. Toxicol. Pharmacol. 99 (2018) 78–88. doi:10.1016/j.yrtph.2018.09.010.
- [61] P.R. Gentry, H.J. Clewell, T.B. Greene, A.C. Franzen, J.W. Yager, The impact of recent advances in research on arsenic cancer risk assessment, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* (2014). doi:10.1016/j.yrtph.2014.02.006.
- [62] A.H. Smith, G. Marshall, Y. Yuan, C. Steinmaus, J. Liaw, M.T. Smith, L. Wood, M. Heirich, R.M. Fritzemeier, M.D. Pegram, C. Ferreccio, Rapid Reduction in Breast Cancer Mortality With Inorganic Arsenic in Drinking Water, *EBioMedicine.* 1 (2014) 58–63. doi:10.1016/j.ebiom.2014.10.005.
- [63] W. Wang, S. Cheng, D. Zhang, Association of inorganic arsenic exposure with liver cancer mortality: A meta-analysis, *Environ. Res.* 135 (2014) 120–125. doi:10.1016/j.envres.2014.08.034.
- [64] G. Kayajanian, Arsenic, cancer, and thoughtless policy, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 139–142. doi:10.1016/S0147-6513(02)00042-8.
- [65] R. Zaldívar, Arsenic Contamination of Drinking Water and Foodstuffs Causing Endemic Chronic Poisoning, *Beitr. Pathol.* 151 (1974) 384–400. doi:10.1016/S0005-8165(74)80047-8.
- [66] M.P. Bugueño, S.E. Acevedo, C.A. Bonilla, G.E. Pizarro, P.A. Pasten, Differential arsenic binding in the sediments of two sites in Chile's lower Loa River basin, *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 387–396. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.114.
- [67] J. Swift, M.L. Cupper, A. Greig, M.C. Westaway, C. Carter, C.M. Santoro, R. Wood, G.E. Jacobsen, F. Bertuch, Skeletal arsenic of the pre-Columbian population of Caleta Vitor, northern Chile, *J. Archaeol. Sci.* 58 (2015) 31–45. doi:10.1016/j.jas.2015.03.024.

- [68] F. C., G. C., M. V., M. G., S. A.M., C. Ferreccio, C. Gonzalez, V. Milosavjlevic, G. Marshall, A.M. Sancha, A.H. Smith, Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile, *Epidemiology*. 11 (2000) 673–679. doi:http://dx.doi.org/10.1097/00001648-200011000-00010.
- [69] M.I. Litter, A.M. Sancha, A.M. Ingallinella, *Tecnologías Económicas para el Abatimiento de Arsenénico en Aguas.*, IBEROARSEN, 2010.
- [70] Y. Duan, Y. Zhou, Y. Zhang, X. Sheng, S. Zhou, Z. Zhang, Effect of aluminum modification on catalytic properties of PtSn-based catalysts supported on SBA-15 for propane dehydrogenation, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 207–214. doi:10.1016/S1003-9953(11)60356-3.
- [71] M. Bissen, F.H. Frimmel, Arsenic - A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31 (2003) 97–107. doi:10.1002/aheh.200300485.
- [72] A. Maiti, S. Mishra, M. Chaudhary, *Nanoscale Materials for Arsenic Removal From Water*, in: *Nanoscale Mater. Water Purif.*, Elsevier, 2019: pp. 707–733. doi:10.1016/B978-0-12-813926-4.00032-X.
- [73] M.C.S. Faria, R.S. Rosemberg, C.A. Bomfeti, D.S. Monteiro, F. Barbosa, L.C.A. Oliveira, M. Rodriguez, M.C. Pereira, J.L. Rodrigues, Arsenic removal from contaminated water by ultrafine d -FeOOH adsorbents, 237 (2014) 47–54. doi:10.1016/j.cej.2013.10.006.
- [74] P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 278 (2004) 270–275. doi:10.1016/j.jcis.2004.06.015.
- [75] M. Pena, X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Jing, Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide., *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1257–1262. doi:10.1021/es052040e.
- [76] T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, J. Kandasamy, H.C. Choi, Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 44–50. doi:10.1016/j.seppur.2007.09.015.
- [77] C.A. Martinson, K.J. Reddy, Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 406–411. doi:10.1016/j.jcis.2009.04.075.
- [78] G. Di, Z. Zhu, H. Zhang, J. Zhu, H. Lu, W. Zhang, Y. Qiu, L. Zhu, S. Küppers, Simultaneous removal of several pharmaceuticals and arsenic on Zn-Fe mixed metal oxides : Combination of photocatalysis and adsorption, 328 (2017) 141–151.
- [79] W. Xu, J. Wang, L. Wang, G. Sheng, J. Liu, H. Yu, X. Huang, Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂ – ZrO₂ nanospheres : Role of surface- and structure-dependent properties, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 498–507. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.06.010.
- [80] T. Basu, U.C. Ghosh, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Arsenic (III) removal performances in the absence / presence of groundwater occurring ions of agglomerated Fe (III)– Al (III) mixed oxide nanoparticles*, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 834–844. doi:10.1016/j.jiec.2011.09.002.
- [81] E. Environ, M.M. Khin, A.S. Nair, V.J. Babu, *Environmental Science REVIEW A review*

- on nanomaterials for environmental remediation, (2012) 8075–8109. doi:10.1039/c2ee21818f.
- [82] F. Su, H. Zhou, Y. Zhang, G. Wang, Three-dimensional honeycomb-like structured zero-valent iron/chitosan composite foams for effective removal of inorganic arsenic in water, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 421–429. doi:10.1016/j.jcis.2016.06.035.
- [83] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (2002) 233–245. doi:10.1016/S1010-6030(02)00049-7.
- [84] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [85] Y. Li, X. Cai, J. Guo, P. Na, UV-induced photoactive adsorption mechanism of arsenite by anatase TiO₂ with high surface hydroxyl group density, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 462 (2014) 202–210. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.09.011.
- [86] S. Deng, Z. Li, J. Huang, G. Yu, Preparation, characterization and application of a Ce-Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1014–1021. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.106.
- [87] J. Yu, Z. Wu, C. Gong, W. Xiao, L. Sun, C. Lin, Fe³⁺-Doped TiO₂ Nanotube Arrays on Ti-Fe Alloys for Enhanced Photoelectrocatalytic Activity, *Nanomaterials.* 6 (2016) 107. doi:10.3390/nano6060107.
- [88] M. Deng, X. Wu, A. Zhu, Q. Zhang, Q. Liu, Well-dispersed TiO₂ nanoparticles anchored on Fe₃O₄ magnetic nanosheets for efficient arsenic removal, *J. Environ. Manage.* 237 (2019) 63–74. doi:10.1016/j.jenvman.2019.02.037.
- [89] Y. Li, X. Cai, J. Guo, S. Zhou, P. Na, Fe/Ti co-pillared clay for enhanced arsenite removal and photo oxidation under UV irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 179–187. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.111.
- [90] J.I. Garza-Arévalo, I. García-Montes, M.H. Reyes, J.L. Guzmán-Mar, V. Rodríguez-González, L.H. Reyes, Fe doped TiO₂ photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 145–152. doi:10.1016/j.materresbull.2015.08.034.
- [91] Y. Li, J.R. Liu, S.Y. Jia, J.W. Guo, J. Zhuo, P. Na, TiO₂ pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation, *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 66–74. doi:10.1016/j.cej.2012.02.058.
- [92] R.J.D. Tilley, *Perovskites*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2016. doi:10.1002/9781118935651.
- [93] T. Wolfram, Ş. Ellialtıoğlu, *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [94] M.M.V. Petrovic, J.D. Bobic, *Perovskite and Aurivillius: types of ferroelectric metal oxides*, *Magn. Ferroelectr. Multiferroic Met. Oxides.* (2018) 35–49. doi:10.1016/B978-0-12-811180-2.00002-5.

- [95] K.A. Müller, T.W. Kool, *Properties of Perovskites and Other Oxides*, WORLD SCIENTIFIC, 2010. doi:10.1142/7591.
- [96] C. Moure, O. Peña, Recent advances in perovskites: Processing and properties, *Prog. Solid State Chem.* 43 (2015) 123–148. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001.
- [97] M. Yashima, R. Ali, Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃, *Solid State Ionics.* 180 (2009) 120–126. doi:10.1016/j.ssi.2008.11.019.
- [98] Z. Song, Y. Cheng, J. Guo, J. Wu, G. Xu, P. Cui, Influence of thermal treatment on CTO wettability, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 396 (2012) 305–309. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.01.014.
- [99] K.D. Mandal, A.K. Rai, D. Kumar, O. Parkash, Dielectric properties of the Ca_{1-x}LaxCu₃Ti_{4-x}CoxO₁₂ system (x=0.10, 0.20 and 0.30) synthesized by semi-wet route, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 771–776. doi:10.1016/j.jallcom.2008.12.007.
- [100] S.K. Manik, S.K. Pradhan, M. Pal, Nanocrystalline CaTiO₃ prepared by soft-chemical route, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 25 (2005) 421–424. doi:10.1016/j.physe.2004.07.005.
- [101] P. Granger, V.I. Parvulescu, *Perovskites and Related Mixed Oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016. doi:10.1002/9783527686605.
- [102] S.K. Manik, S.K. Pradhan, Microstructure characterization of ball milled prepared nanocrystalline perovskite CaTiO₃ by Rietveld method, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 284–292. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.03.010.
- [103] G. Pfaff, Synthesis of calcium titanate powders by the sol-gel process, *Chem. Mater.* 6 (1994) 58–62. doi:10.1021/cm00037a013.
- [104] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martínez-Duart, Testing sol-gel CaTiO₃ coatings for biocompatible applications, *Mater. Sci. Eng. C.* 23 (2003) 447–450. doi:10.1016/S0928-4931(02)00319-3.
- [105] X. Yang, X. Wang, M. Huang, S. Zhang, L. Li, Synthesis and characterization of CaTiO₃-(Sm,Nd)AlO₃ microwave ceramics via sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 69 (2014) 61–66. doi:10.1007/s10971-013-3186-3.
- [106] S. Holliday, A. Stanishevsky, Crystallization of CaTiO₃ by sol-gel synthesis and rapid thermal processing, *Surf. Coatings Technol.* 188–189 (2004) 741–744. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.07.044.
- [107] M.L. Moreira, E.C. Paris, S. Gabriela, V.M. Longo, J.R. Sambrano, V.R. Mastelaro, M.I.B. Bernardi, J. Andre, Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis : An experimental and theoretical insight, 57 (2009) 5174–5185. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.019.
- [108] I.M. Pinatti, T.M. Mazzo, R.F. Gonçalves, J.A. Varela, E. Longo, I.L. V Rosa, CaTiO₃ and Ca_{1-3x}Sm_xTiO₃ : Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology, 42 (2016) 1352–1360.
- [109] J.P. Wiff, V.M. Fuenzalida, J.L. Arias, M.S. Fernandez, Hydrothermal–electrochemical CaTiO₃ coatings as precursor of a biomimetic calcium phosphate layer, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2739–2743. doi:10.1016/j.matlet.2006.06.092.

- [110] C.Y. Chen, K. Ozasa, K.I. Katsumata, M. Maeda, K. Okada, N. Matsushita, CaTiO₃ nanobricks prepared from anodized TiO₂ nanotubes, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 101–104. doi:10.1016/j.elecom.2012.05.012.
- [111] H. Zhang, G. Chen, Y. Li, Y. Teng, Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO₃, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 2713–2716. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.050.
- [112] J. Zhuang, Q. Tian, S. Lin, W. Yang, L. Chen, P. Liu, Applied Catalysis B : Environmental Precursor morphology-controlled formation of perovskites CaTiO₃ and their photo-activity for As (III) removal, *Appl. Catal. B Environ.* 157 (2014) 108–115. doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.015.
- [113] L. Singh, U.S. Rai, K.D. Mandal, N.B. Singh, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials Progress in the growth of CaCu₃Ti₄O₁₂ and related functional dielectric perovskites, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 60 (2014) 15–62. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001.
- [114] P. Thomas, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, T.R.N. Kutty, Journal of Physics and Chemistry of Solids Nanoparticles of the giant dielectric material , CaCu₃Ti₄O₁₂ from a precursor route, 69 (2008) 2594–2604. doi:10.1016/j.jpics.2008.05.022.
- [115] S. Jesurani, S. Kanagesan, M. Hashim, I. Ismail, Dielectric properties of Zr doped CaCu₃Ti₄O₁₂ synthesized by sol–gel route, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 456–462. doi:10.1016/j.jallcom.2012.11.043.
- [116] K. Wu, N. Zhang, T. Liu, C. Ma, P. Jin, F. Zhang, J. Zhang, X. Wang, Competitive adsorption behaviors of arsenite and fluoride onto manganese- aluminum binary adsorbents, *Colloids Surfaces A.* 529 (2017) 185–194. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.05.039.
- [117] P. Hu, H. Jiao, C. Wang, X. Wang, S. Ye, X. Jing, Influence of thermal treatments on the low frequency conductivity and microwave dielectric loss of CaTiO₃ ceramics, 176 (2011) 401–405. doi:10.1016/j.mseb.2010.12.010.
- [118] J. Jumptam, B. Putasaeng, T. Yamwong, P. Thongbai, S. Maensiri, A novel strategy to enhance dielectric performance and non-Ohmic properties in Ca₂Cu_{2-x}Mg_xTi₄O₁₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2941–2950. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.037.
- [119] L. Singh, U.S. Rai, K.D. Mandal, Dielectric properties of zinc doped nanocrystalline calcium copper titanate synthesized by different approach, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2117–2122. doi:10.1016/j.materresbull.2013.02.005.
- [120] A. Srivastava, P. Maiti, D. Kumar, O. Parkash, Mechanical and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ and La doped CaCu₃Ti₄O₁₂ poly(vinylidene fluoride) composites, *Compos. Sci. Technol.* 93 (2014) 83–89. doi:10.1016/j.compscitech.2013.12.025.
- [121] J.H. Clark, M.S. Dyer, R.G. Palgrave, C.P. Ireland, J.R. Darwent, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky, Visible light photo-oxidation of model pollutants using CaCu₃Ti₄O₁₂: an experimental and theoretical study of optical properties, electronic structure, and selectivity., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1016–1032. doi:10.1021/ja1090832.
- [122] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, C. Thirupathi, M. Sivakumar, T. Kalavani, Nanoparticles of the giant dielectric material , calcium copper titanate from a sol – gel technique, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3305–3308. doi:10.1016/j.matlet.2011.06.107.

- [123] H. Schmidt, Chemistry of material preparation by the sol-gel process, *J. Non. Cryst. Solids.* 100 (1988) 51–64. doi:10.1016/0022-3093(88)90006-3.
- [124] S. Editors, M.A. Aegerter, M. Prassas, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, Springer US, Boston, MA, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-1957-0.
- [125] G.W. Brinker, C. Jeffrey; Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, 1st ed., Academic Press, Boston, 1990.
- [126] M. Guglielmi, A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites*, in: *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 3041–3063. doi:10.1007/978-3-319-32101-1_100.
- [127] K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology for nanotechnology*, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117–166. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [128] H. Technology, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Elsevier, 2013. doi:10.1016/C2009-0-20354-0.
- [129] F. Michaux, C. Carteret, M.J. Stébé, J.L. Blin, *Hydrothermal stability of mesostructured silica prepared using a nonionic fluorinated surfactant*, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 308–317. doi:10.1016/j.micromeso.2008.04.018.
- [130] A. Zaki, J. Xu, G. Stoclet, S. Casale, J.P. Dacquin, P. Granger, *Tunable hierarchical porous silica materials using hydrothermal sedimentation-aggregation technique*, *Microporous Mesoporous Mater.* 208 (2015) 140–151. doi:10.1016/j.micromeso.2015.01.041.
- [131] S. Ghanizadeh, X. Bao, B. Vaidhyanathan, J. Binner, *Synthesis of nano α -alumina powders using hydrothermal and precipitation routes: A comparative study*, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1311–1319. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.011.
- [132] B.L. Mitra, N.C. Biswas, P.S. Aggarwal, *Thermal and hydrothermal properties and microstructure of zirconia-alumina-mullite*, *Mater. Lett.* 14 (1992) 50–54. doi:10.1016/0167-577X(92)90103-Q.
- [133] L. Qi, B.I. Lee, P. Badheka, D.H. Yoon, W.D. Samuels, G.J. Exarhos, *Short-range dissolution-precipitation crystallization of hydrothermal barium titanate*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3553–3557. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.007.
- [134] C. Yan, K.F. Chen, C.H. Lai, S.W. Lai, Q. Chang, Y.P. Peng, *Photocatalytic degradation of Rhodamine B by microwave-assisted hydrothermal synthesized N-doped titanate nanotubes*, *J. Environ. Sci. (China)*. 26 (2014) 1505–1512. doi:10.1016/j.jes.2014.05.017.
- [135] S. Putdee, O. Mekasuwandumrong, A. Soottitantawat, J. Panpranot, *Influence of autogeneous pressure under hydrothermal reaction on the structural and thermal stability of nanostructured titanates*, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2323–2329. doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.001.
- [136] R.F. Gonçalves, A.P. Moura, M.J. Godinho, E. Longo, M.A.C. Machado, D.A. De Castro, M. Siu Li, A.P.A. Marques, *Crystal growth and photoluminescence of europium-doped strontium titanate prepared by a microwave hydrothermal method*, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3549–3554. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.018.
- [137] Q. Liu, Y. Liu, T. Lei, Y. Tan, H. Wu, J. Li, *Preparation and characterization of nanostructured titanate bioceramic coating by anodization-hydrothermal method*, *Appl.*

- Surf. Sci. 328 (2015) 279–286. doi:10.1016/j.apsusc.2014.12.047.
- [138] C.L. Wang, H.L. Chu, H.H. Ko, C.S. Hsi, W.L. Li, W.S. Hwang, K.M. Chang, M.C. Wang, Phase formation mechanism of the zinc titanate precursor powders prepared at various pH using a hydrothermal process, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2028–2041. doi:10.1016/j.ceramint.2014.09.131.
- [139] H.A.J.L. Mourão, O.F. Lopes, C. Ribeiro, V.R. Mastelaro, Rapid hydrothermal synthesis and pH-dependent photocatalysis of strontium titanate microspheres, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30 (2015) 651–657. doi:10.1016/j.mssp.2014.09.022.
- [140] L.H. Oliveira, A.P. de Moura, F.A. La Porta, I.C. Nogueira, E.C. Aguiar, T. Sequinel, I.L.V. Rosa, E. Longo, J.A. Varela, Influence of Cu-doping on the structural and optical properties of CaTiO₃ powders, *Mater. Res. Bull.* 81 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.materresbull.2016.04.024.
- [141] G. Smith, William Fortune; Hashemi, Javad; Nagore Cázares, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Quinta edi, McGraw-Hill Interamericana Editores, Bogotá, 2014.
- [142] H. Yang, C. Han, X. Xue, Photocatalytic activity of Fe-doped CaTiO₃ under UV-visible light, *J. Environ. Sci. (China)*. 26 (2014) 1489–1495. doi:10.1016/j.jes.2014.05.015.
- [143] C. Jia, J. Gao, J. Li, F. Gu, G. Xu, Catalysis Science & Technology Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation, 3 (2013) 490–499. doi:10.1039/c2cy20542d.
- [144] B. Cheng, Y.H. Lin, H. Yang, J. Lan, C.W. Nan, X. Xiao, J. He, High dielectric permittivity behavior in cu-doped CaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2776–2779. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03254.x.
- [145] G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, G.H. Chan, E.M. Hicks, J. Zhao, Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography, *Nano Lett.* 7 (2007) 1947–1952. doi:10.1021/nl070648a.
- [146] Z. Chen, H. Meng, G. Xing, C. Chen, Y. Zhao, G. Jia, T. Wang, H. Yuan, C. Ye, F. Zhao, Z. Chai, C. Zhu, X. Fang, B. Ma, L. Wan, Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo, *Toxicol. Lett.* 163 (2006) 109–120. doi:10.1016/j.toxlet.2005.10.003.
- [147] N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken, Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1446–1452. doi:10.1021/cm9708269.
- [148] P.K. Khanna, S. Gaikwad, P. V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu, Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4711–4714. doi:10.1016/j.matlet.2007.03.014.
- [149] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.J. Zhong, Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles, *Langmuir*. 23 (2007) 5740–5745. doi:10.1021/la0635092.
- [150] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 417–424. doi:10.1016/j.jcis.2007.03.039.
- [151] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A.A. Rahuman, Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Mater. Lett.* 71 (2012) 114–116. doi:10.1016/j.matlet.2011.12.055.

- [152] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttgupta, S. Mukherji, Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, *Acta Biomater.* 4 (2008) 707–716. doi:10.1016/j.actbio.2007.11.006.
- [153] G. Zhu, *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, InTech, 2016. doi:10.5772/60469.
- [154] M.A. Ramírez, R. Parra, M.M. Reboredo, J.A. Varela, M.S. Castro, L. Ramajo, Elastic modulus and hardness of CaTiO₃, CaCu₃Ti₄O₁₂ and CaTiO₃/CaCu₃Ti₄O₁₂ mixture, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1226–1228. doi:10.1016/j.matlet.2010.02.058.
- [155] H.S. Kushwaha, N.A. Madhar, B. Ilahi, P. Thomas, A. Halder, R. Vaish, Efficient Solar Energy Conversion Using CaCu₃Ti₄O₁₂ Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–10. doi:10.1038/srep18557.
- [156] R. Parra, R. Savu, L.A. Ramajo, M.A. Ponce, J.A. Varela, M.S. Castro, P.R. Bueno, E. Joanni, Sol–gel synthesis of mesoporous CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films and their gas sensing response, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1209–1214. doi:10.1016/j.jssc.2010.03.033.
- [157] L. Jiao, H. Li, Y.W. Yang, T.P. Wang, Dielectric Properties of Sol-Gel Prepared Ni-Doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics, *Appl. Mech. Mater.* 204–208 (2012) 4193–4196. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.204-208.4193.
- [158] A.K. Rai, K.D. Mandal, D. Kumar, O. Parkash, Characterization of nickel doped CCTO: CaCu_{2.9}Ni_{0.1}Ti₄O₁₂ and CaCu₃Ti_{3.9}Ni_{0.1}O₁₂ synthesized by semi-wet route, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 507–512. doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.247.
- [159] Z. Yang, Y. Zhang, G. You, K. Zhang, R. Xiong, J. Shi, Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe³⁺-doped CaCu₃Ti₄O₁₂, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 1145–1150. doi:10.1016/S1005-0302(12)60184-4.
- [160] S.D. Hutagalung, L.Y. Ooi, Z.A. Ahmad, Improvement in dielectric properties of Zn-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ electroceramics prepared by modified mechanical alloying technique, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 477–481. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.025.
- [161] D. Xu, C. Zhang, X.N. Cheng, Y. Fan, T. Yang, H.M. Yuan, Dielectric Properties of Zn-Doped CCTO Ceramics by Sol-Gel Method, *Adv. Mater. Res.* 197–198 (2011) 302–305. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.197-198.302.
- [162] D. Xu, C. Zhang, Y. Lin, L. Jiao, H. Yuan, G. Zhao, X. Cheng, Influence of zinc on electrical and microstructural properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 522 (2012) 157–161. doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.128.
- [163] W. Li, S. Qiu, N. Chen, G. Du, Enhanced Dielectric Response in Mg-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 682–686. doi:10.1016/S1005-0302(10)60107-7.
- [164] L. Singh, U.S. Rai, K.D. Mandal, A.K. Rai, Effect of processing routes on microstructure, electrical and dielectric behavior of Mg-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ electro-ceramic, *Appl. Phys. A.* 112 (2013) 891–900. doi:10.1007/s00339-012-7443-z.
- [165] D. Xu, K. He, B. Chen, C. Xu, S. Mu, L. Jiao, X. Sun, Y. Yang, Microstructure and electric characteristics of AETiO₃ (AE=Mg, Ca, Sr) doped CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films prepared by the sol–gel method, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 399–404. doi:10.1016/j.pnsc.2015.09.015.

- [166] Y. Kim, Effect of Al Doping on the Electric and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 4011 (2007) 4009–4011. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01983.x.
- [167] R. Jia, X. Zhao, J. Li, X. Tang, Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Mater. Sci. Eng. B.* 185 (2014) 79–85. doi:10.1016/j.mseb.2014.02.015.
- [168] J. Cai, Y.H. Lin, B. Cheng, C.W. Nan, J. He, Y. Wu, X. Chen, Dielectric and nonlinear electrical behaviors observed in Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 12–15. doi:10.1063/1.2825472.
- [169] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 4–7. doi:10.1063/1.2200732.
- [170] D.E. Giles, M. Mohapatra, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, 92 (2011). doi:10.1016/j.jenvman.2011.07.018.
- [171] Y.Y. Park, T. Tran, Y.H. Lee, Y. Il Nam, G. Senanayake, M.J. Kim, Selective removal of arsenic(V) from a molybdate plant liquor by precipitation of magnesium arsenate, *Hydrometallurgy.* 104 (2010) 290–297. doi:10.1016/j.hydromet.2010.07.002.
- [172] A.V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology, in: *New Futur. Dev. Catal.*, Elsevier, 2013: pp. 1–47. doi:10.1016/B978-0-444-53872-7.00001-7.
- [173] A. Primo, H. García, Solar Photocatalysis for Environment Remediation, *New Futur. Dev. Catal. Sol. Photocatal.* (2013) 145–165. doi:10.1016/B978-0-444-53872-7.00007-8.
- [174] R.C. Pawar, C.S. Lee, *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*, Elsevier, 2015.
- [175] J.C. Colmenares, *Heterogeneous Photocatalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016. doi:10.1007/978-3-662-48719-8.
- [176] A. Arencibia, Y. Segura, J.M. Ruez, M.J. López-mu, Removal of As (III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO_2 and zero-valent iron, 280 (2017) 149–154. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.043.
- [177] Y. Wang, J. Duan, W. Li, S. Beecham, D. Mulcahy, Aqueous arsenite removal by simultaneous ultraviolet photocatalytic oxidation-coagulation of titanium sulfate, *J. Hazard. Mater.* 303 (2016) 162–170. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.021.
- [178] X. Cai, Y. Li, J. Guo, S. Liu, P. Na, Mn(IV) promotion mechanism for the photocatalytic oxidation of arsenite by anatase- TiO_2 , *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 9–17. doi:10.1016/j.cej.2014.03.016.
- [179] T. Wang, W. Yang, T. Song, C. Li, L. Zhang, H. Wang, L. Chai, Cu doped Fe_3O_4 magnetic adsorbent for arsenic: synthesis, property, and sorption application, *RSC Adv.* 5 (2015) 50011–50018. doi:10.1039/C5RA03951G.
- [180] M.I. Litter, ScienceDirect Last advances on TiO_2 -photocatalytic removal of chromium , uranium and arsenic, (2017) 150–158.
- [181] H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaiques, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer US,

Boston, MA, 2005. doi:10.1007/0-387-27591-6.

- [182] U.I. Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Netherlands, 2013.
- [183] G.Z. Kyzas, M. Kostoglou, N.K. Lazaridis, D.A. Lambropoulou, D.N. Bikiaris, Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 248–258. doi:10.1016/j.cej.2013.02.048.
- [184] M.M. Benjamin, D.F. Lawler, *Water Quality Engineering: Physical / Chemical Treatment Processes*, Wiley, 2013.
- [185] Y.S. Ho, G. McKay, T. Hong, W. Bay, H. Kong, T. Hong, Separation & Purification Reviews KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS : REVIEW, *Sep. Purif. Rev.* 29:2 (2000) 189–232. doi:10.1081/SPM-100100009.
- [186] D.O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Taylor & Francis, 1998.
- [187] K.L. Tan, B.H. Hameed, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 25–48. doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024.
- [188] M. Bissen, M.-M. Vieillard-Baron, A.J. Schindelin, F.H. Frimmel, TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples, *Chemosphere.* 44 (2001) 751–757. doi:10.1016/S0045-6535(00)00489-6.
- [189] T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, J.A. Aruldoss, Arsenic in drinking water - Problems and solutions, *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 69–76. doi:10.1016/S0273-1223(99)00432-1.
- [190] D. Mohapatra, D. Mishra, G.R. Chaudhury, R.P. Das, Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature, *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 426–430. doi:10.1007/s11814-007-0073-z.
- [191] G.A. Remediation, Chapter 3: Adsorption Method of Arsenic Separation from Water, in: *Groundw. Arsen. Remediat.*, Elsevier, 2015: pp. 71–104.
- [192] A. Regti, M. Rachid, S. Stiriba, M. El, Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species, *Microchem. J.* 130 (2017) 129–136. doi:10.1016/j.microc.2016.08.012.
- [193] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 254–263. doi:10.1016/j.cej.2016.04.079.
- [194] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [195] X. Xu, Y. Tang, F. Mo, L. Zhou, B. Li, Synthesis and luminescent properties of CaTiO₃:Eu³⁺, Al³⁺ phosphors, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10887–10892. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.083.
- [196] D.U. Qingqing, Z. Guangjun, Z. Juan, Z. Haifeng, Z. Jie, Facile sol-gel combustion synthesis and photoluminescence enhancement of, *J. Rare Earths.* 30 (2012) 1000–1004. doi:10.1016/S1002-0721(12)60168-9.
- [197] W. Yang, S. Yu, R. Sun, R. Du, Nano- and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric

- behavior of CCTO/PVDF composites, *Acta Mater.* (2011). doi:10.1016/j.actamat.2011.05.034.
- [198] X. Ouyang, S. Huang, W. Zhang, P. Cao, Z. Huang, W. Gao, Investigation of phase evolution of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) by in situ synchrotron high-temperature powder diffraction, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 58–62. doi:10.1016/j.jssc.2013.12.009.
- [199] M. Guglielmi, G. KICKELBICK, A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*, 2014.
- [200] J.Q. Qi, J.X. Chang, R.Q. Zhang, Q.Q. Zhang, B. De Liu, J. Chen, X.M. Han, Processing, point defects and photoluminescence of Pr-CaTiO₃ phosphors, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14342–14347. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.042.
- [201] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martí, Testing sol – gel CaTiO₃ coatings for biocompatible applications, 23 (2003) 447–450. doi:10.1016/S0928-4931(02)00319-3.
- [202] J. Coreño, O. Coreño, Evaluation of calcium titanate as apatite growth promoter, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 75 (2005) 478–484. doi:10.1002/jbm.a.30447.
- [203] Z. Song, Synthesis and Characterization of Novel Fe-Mn-Ce Ternary Oxide – Biochar Composites as Highly Efficient Adsorbents for As (III) Removal from Aqueous Solutions, (n.d.) 5–9. doi:10.3390/ma11122445.
- [204] Z. Pan, G. Hu, *Journal of Colloid and Interface Science* The effect of pH on the adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) at the, *J. Colloid Interface Sci.* 462 (2016) 252–259. doi:10.1016/j.jcis.2015.10.018.
- [205] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, W.S. Fyfe, S.N. Karkhanis, A. Nishijima, S. Shin, Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution, *Nature.* 289 (1981) 358–362. doi:10.1038/289358a0.
- [206] D.R. Monk, P. M., Mortimer, R. J. and Rosseinsky, *Metal Oxides*, in: *Electrochromism*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2007: pp. 59–92. doi:10.1002/9783527615377.ch4.
- [207] M.E. Pena, G.P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng, Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Water Res.* 39 (2005) 2327–2337. doi:10.1016/j.watres.2005.04.006.
- [208] W. Yang, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, High efficient As(III) removal by self-assembled zinc oxide micro-tubes synthesized by a simple precipitation process, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5851–5858. doi:10.1007/s10853-011-5542-4.
- [209] D. Wan, C. Chul, M. Chon, H. Yang, Y. Fai, T. Hocheol, Effect of Mn substitution on the oxidation / adsorption abilities of iron (III) oxyhydroxides, *Clean Technol. Environ. Policy.* (2018). doi:10.1007/s10098-018-1528-0.
- [210] L. Cornejo, H. Lienqueo, M. Arenas, J. Acarapi, D. Contreras, J. Yáñez, H.D. Mansilla, In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation, *Environ. Pollut.* 156 (2008) 827–831. doi:10.1016/j.envpol.2008.05.022.
- [211] S. Thanawatpoontawee, A. Imyim, N. Praphairaksit, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Iron-loaded zein beads as a biocompatible adsorbent for arsenic (V) removal, *J. Ind. Eng. Chem.* 43 (2016) 127–132. doi:10.1016/j.jiec.2016.07.058.

- [212] H. Su, X. Lv, Z. Zhang, J. Yu, T. Wang, Arsenic removal from water by photocatalytic functional, *J. Porous Mater.* 24 (2017) 1227–1235. doi:10.1007/s10934-017-0362-9.
- [213] C. Han, J. Liu, W. Yang, Q. Wu, H. Yang, X. Xue, Enhancement of photocatalytic activity of CaTiO₃ through HNO₃ acidification, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 322–323 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.02.012.
- [214] K. Wang, B. Zhao, L. Gao, X-ray photoemission spectroscopy investigation of CaTiO₃:Eu for luminescence property: Effect of Eu³⁺ ion, *Mater. Res. Bull.* 78 (2016) 31–35. doi:10.1016/j.materresbull.2016.01.038.
- [215] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Electron. Inc., Eden Prairie, Minnesota. (1992). doi:10.1002/sia.740030412.
- [216] W. Yan, M.A. V. Ramos, B.E. Koel, W. Zhang, Multi-tiered distributions of arsenic in iron nanoparticles: Observation of dual redox functionality enabled by a core–shell structure, *Chem. Commun.* 46 (2010) 6995. doi:10.1039/c0cc02311f.
- [217] Y.S. Han, H.Y. Jeong, A.H. Demond, K.F. Hayes, X-ray absorption and photoelectron spectroscopic study of the association of As(III) with nanoparticulate FeS and FeS-coated sand, *Water Res.* 45 (2011) 5727–5735. doi:10.1016/j.watres.2011.08.026.
- [218] G. Jegadeesan, S.R. Al-Abed, V. Sundaram, H. Choi, K.G. Scheckel, D.D. Dionysiou, Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects, *Water Res.* 44 (2010) 965–973. doi:10.1016/j.watres.2009.10.047.
- [219] L.H. Oliveira, J. Savioli, A.P. de Moura, I.C. Nogueira, M.S. Li, E. Longo, J.A. Varela, I.L.V. Rosa, Investigation of structural and optical properties of CaTiO₃ powders doped with Mg²⁺ and Eu³⁺ ions, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 265–275. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.226.
- [220] L.H. Oliveira, A.P. de Moura, T.M. Mazzo, M.A. Ramírez, L.S. Cavalcante, S.G. Antonio, W. Avansi, V.R. Mastelaro, E. Longo, J.A. Varela, Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ microcrystals synthesized by the microwave–hydrothermal method, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 130–139. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.06.042.
- [221] W. Yan, M. a V Ramos, B.E. Koel, W.-X. Zhang, Multi-tiered distributions of arsenic in iron nanoparticles: Observation of dual redox functionality enabled by a core-shell structure., *Chem. Commun. (Camb)*. 46 (2010) 6995–6997. doi:10.1039/c0cc02311f.
- [222] Z. Ma, M. Zhang, J. Guo, W. Liu, M. Tong, Facile synthesis of ZrO₂ coated BiOCl_{0.5}I_{0.5} for photocatalytic oxidation-adsorption of As(III) under visible light irradiation, *Chemosphere*. 211 (2018) 934–942. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.08.003.
- [223] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catal. Today*. 225 (2014) 111–135. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.088.