



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA FÍSICA

**SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO PARA REMOCIÓN DE
MERCURIO**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Trabajo Experimental

Presentado para optar al grado académico de:

FÍSICA

AUTORA: NATHALY SAMANTHA PAUCAR CARRILLO

DIRECTOR: Ing. HUGO JAVIER SÁNCHEZ MORENO, MSc.

Riobamba – Ecuador

2024

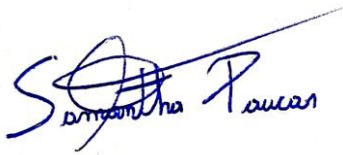
© 2024, Nathaly Samantha Paucar Carrillo

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Nathaly Samantha Paucar Carrillo declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados de este son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 11 de abril de 2024




A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized initials and the full name 'Nathaly Samantha Paucar Carrillo' written in cursive.

Nathaly Samantha Paucar Carrillo

C. I: 0706445137

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA FÍSICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Trabajo Experimental, **SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO PARA REMOCIÓN DE MERCURIO**, realizado por la señorita: **NATHALY SAMANTHA PAUCAR CARRILLO**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Dr. Arquímedes Xavier Haro Velasteguí PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2024-04-11
Ing. Hugo Javier Sánchez Moreno DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2024-04-11
Biof. Diana Carolina Coello Fiallos ASESORA DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2024-04-11

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis queridos y maravillosos padres, el Sr. Vicente Paucar y la Sra. Baltazara Carrillo quienes me han brindado en todo momento su apoyo moral y económico, además de que han sido el pilar fundamental para que yo pueda consolidar mis estudios de grado. Muchas gracias papá y mamá por todos los esfuerzos realizados para que yo pueda estudiar y obtener mi título. Dedico este trabajo también a mis hermanos, Luis, Vicente, Kelvin y a mi mami Carmita, quienes son las personas que me incentivaron la pasión y curiosidad por la ciencia.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a quien fue el tutor de este trabajo, el Ing. Hugo Sánchez quien me ha colaborado enormemente en la realización de mi trabajo de integración curricular. Agradezco también al Ing. Luis Añilema quien me ha guiado en los procesos que implican tratamientos técnicos en el laboratorio y agradezco también a todos los profesores en la carrera de Física.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. DIAGNÓSTICO DEL PROBLEMA.....	3
1.1. Identificación del problema.....	3
1.2. Justificación del problema.....	3
1.3. Antecedentes de la investigación.....	4
1.4. Objetivos.....	5
1.4.1. <i>Objetivo general</i>	5
1.4.2. <i>Objetivos específicos</i>	5

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Mercurio.....	6
2.2. Nanomateriales.....	7
2.3. Tipos de nanomateriales.....	8
2.4. Aplicaciones de los nanomateriales.....	9
2.5. Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	10
2.6. Actividad fotocatalítica del TiO ₂	11
2.7. Método de Síntesis de Nanopartículas de Dióxido de Titanio.....	12
2.7.1. <i>Método hidrotérmico</i>	12
2.7.2. <i>Método por precipitación</i>	12
2.7.3. <i>Método Sol-Gel</i>	13
2.8. Aplicaciones.....	13
2.9. Contaminación del agua.....	14
2.10. Tipos de contaminación.....	14
2.10.1. <i>Las fuentes naturales</i>	14
2.10.2. <i>Las fuentes artificiales</i>	15

2.11.	Principales fuentes de contaminación	15
2.11.1.	<i>Microorganismos patógenos</i>	15
2.11.2.	<i>Desechos orgánicos</i>	15
2.11.3.	<i>Sustancias químicas inorgánicas</i>	15
2.11.4.	<i>Sedimentos y materiales en suspensión</i>	16
2.12.	Procesos de remoción	16
2.12.1.	<i>Tratamientos fisicoquímicos</i>	16
2.12.2.	<i>Tratamiento biológico</i>	17
2.12.3.	<i>Tratamientos avanzados</i>	17
2.13.	Remoción de metales pesados con Nanomateriales	17
2.14.	Técnicas de remoción de metales pesados con nanomateriales	18
2.15.	Nanomateriales más usados para la remoción de metales pesados	19

CAPÍTULO III

3.	MARCO METODOLÓGICO	21
3.1.	Características de la investigación	21
3.2.	Método experimental	21
3.3.	Identificación de variables	21
3.3.1.	<i>Variables dependientes</i>	21
3.3.2.	<i>Variables independientes</i>	21
3.4.	Operacionalización de variables	22
3.5.	Diseño de la investigación	23
3.5.1.	<i>Diseño del tratamiento experimental</i>	23
3.5.2.	<i>Localización de la investigación</i>	23
3.6.	Parte experimental	23
3.6.1.	<i>Materiales</i>	23
3.6.2.	<i>Reactivos y sustancias</i>	24
3.6.3.	<i>Equipos</i>	24
3.7.	Estudios de caracterización	25
3.8.	Síntesis de Dióxido de titanio	25
3.8.1.	<i>Preparación del hidróxido de amonio al 10%</i>	26
3.8.2.	<i>Preparación con los precursores (Hidrolisis-Condensación)</i>	26
3.8.3.	<i>Lavado (Eliminación de impurezas)</i>	27
3.8.4.	<i>Filtración y secado (secado y descomposición térmica)</i>	27
3.8.5.	<i>Preparación de estándares para lecturas de mercurio en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica</i>	28

3.8.6.	<i>Proceso de remoción a través de fotocatalisis</i>	29
--------	--	----

CAPÍTULO IV

4.	ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	30
4.1.	Análisis FTIR de la muestra de dióxido de titanio (TiO₂)	30
4.2.	Análisis SEM del tamaño de las nanopartículas de TiO₂	31
4.3.	Análisis del proceso de adsorción del mercurio	34
4.3.1.	<i>Efecto de la masa</i>	34
4.3.2.	<i>Efecto del tiempo de contacto</i>	35
4.4.	Efecto de la concentración de Hg en la remoción	37
4.5.	Efecto del pH en la remoción	38
4.5.1.	<i>Efecto de la temperatura</i>	39
4.6.	Isotermas de la variación de capacidad de adsorción	40
4.6.1.	<i>Isotermas de Langmuir e Isotermas de Freundlich</i>	40
4.7.	Ajuste a modelos cinéticos	44
4.8.	Determinación de los parámetros termodinámicos	46
4.9.	Prueba de normalidad Shapiro-Wilk	48

CAPÍTULO V

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	49
5.1.	Conclusiones	49
5.2.	Recomendaciones	51

BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1:	Operación de variables	22
Tabla 4-1:	Mediciones de las nanopartículas de TiO ₂ , en donde se muestra el diámetro y área superficial	33
Tabla 4-2:	Valores de las constantes del modelo de Langmuir para la adsorción de Hg (II) por TiO ₂	43
Tabla 4-3:	Valores de las constantes del modelo de Freundlich para la adsorción de Hg(II) por TiO ₂	43
Tabla 4-4:	Parámetros de la cinética de pseudo-segundo orden para la adsorción de Hg (II) por nanopartículas de TiO ₂	46
Tabla 4-5:	Parámetros termodinámicos para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO ₂	47
Tabla 4-6:	Análisis descriptivo para las cinéticas de adsorción para 1, 10, 20 y 30 ppm de Hg (II).....	48
Tabla 4-7:	Resultados de la prueba de normalidad para datos de la cinética de adsorción a 1, 10, 20 y 30 ppm de Hg.	48

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 2-1:	Procesos generales de extracción de Oro al usar mercurio que involucran (1) excavación, (2) molienda y tamizado, (3)(4) lavado, (5) quema de amalgama de oro y Hg.....	7
Ilustración 2-2:	Nanomateriales 0D, 1D, 2D, 3D	9
Ilustración 2-3:	Vías de actuación de los nanomateriales en descontaminación	10
Ilustración 2-4:	Fotocatálisis del dióxido de titanio expuesto a luz ultravioleta.....	12
Ilustración 3-1:	Diseño del tratamiento experimental para la adsorción de Hg por nanopartículas de dióxido de titanio.....	23
Ilustración 3-2:	Dióxido de titanio sintetizado	25
Ilustración 3-3:	Preparación con los precursores para sintetizar dióxido de titanio	26
Ilustración 3-4:	Proceso de lavado en la síntesis de dióxido de titanio.	27
Ilustración 3-5:	Preparación con los precursores para sintetizar dióxido de titanio	28
Ilustración 3-6:	Proceso de remoción de Hg por fotocatalisis.	29
Ilustración 4-1:	Caracterización Ftir de dióxido de titanio	30
Ilustración 4-2:	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) a magnificación de 20 um	31
Ilustración 4-3:	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) a magnificación de 10 um	32
Ilustración 4-4:	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) a magnificación de 5 um	32
Ilustración 4-5:	Efecto de la dosis del adsorbente sobre el porcentaje de adsorción evaluado en 0.05, 0.175 y 0.25 g de TiO ₂ (condiciones: 1ppm de Hg)	34
Ilustración 4-6:	Efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de adsorción (Condiciones: 1ppm de Hg, dosis del adsorbente 0,05g).....	35
Ilustración 4-7:	Efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de adsorción (Condiciones: 10 ppm de Hg, dosis del adsorbente 0,05g).....	36
Ilustración 4-8:	Efecto de la concentración inicial (ppm) de Hg sobre el porcentaje de adsorción (Condiciones: dosis del adsorbente 0.05g, tiempo: 240 minutos)	37
Ilustración 4-9:	Efecto del pH sobre el porcentaje de adsorción de Hg (Condiciones: dosis del adsorbente 0.05g, tiempo:240 minutos, 1ppm de Hg).....	38
Ilustración 4-10:	Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de adsorción de Hg (Condiciones:1 ppm de Hg, dosis del adsorbente 0.05g)	39
Ilustración 4-11:	Porcentaje de adsorción de Hg a temperaturas de 20, 40 y 60 ° C.....	40
Ilustración 4-12:	Isoterma de adsorciónLangmuir para Hg (II) sobre nanopartículas de TiO ₂ 42	

Ilustración 4-13: Isoterma de adsorción de Freundlich para Hg (II) sobre nanopartículas de TiO ₂	42
Ilustración 4-14: Factor de separación para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO ₂	43
Ilustración 4-15: Cinética de pseudo-primer orden para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO ₂	45
Ilustración 4-16: Cinética de pseudo-segundo orden para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO ₂	45
Ilustración 4-17: Gráfico LnK _c vs 1/T de los parámetros termodinámicos para la adsorción de Hg (II) por nanopartículas de TiO ₂	47

RESUMEN

Metales pesados, como el mercurio (Hg (II)) utilizados en actividades mineras crean una preocupación a nivel ambiental y de salud pública debido a que son altamente contaminantes y tóxicos para la salud del ser humano. La exposición por mercurio genera condiciones como neurotoxicidad y nefrotoxicidad que causan síntomas como; pérdida de memoria, disfunción motriz y disfunción renal, afectando directamente al cerebro y a los riñones. Además, la presencia de Hg (II) sobre el agua causa problemas como bioacumulación sobre los microorganismos desencadenando biomagnificación que consolida otra vía de contaminación, por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue sintetizar dióxido de titanio (TiO_2), para remover mercurio y así evaluar la capacidad de adsorción de este nanomaterial. La metodología implementada tuvo un enfoque experimental y de tipo cuantitativo debido a que se evalúan los efectos resultantes de la remoción de mercurio en soluciones acuosas con la aplicación de nanopartículas de TiO_2 a través de fotocatalisis, lo cual implica la manipulación de diferentes variables como la masa del adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración del metal, el pH y la temperatura. La metodología utilizada permitió determinar que parámetros como masa del adsorbente, tiempo de contacto, concentración inicial de Hg (II), pH y temperatura pueden causar efectos significativos con respecto a la eficacia de adsorción del nanomaterial. Finalmente, se concluye que las condiciones idóneas para la adsorción de Hg (II) sobre el adsorbente son: masa del TiO_2 =50 mg; tiempo de contacto=240 minutos y pH=5 y 7. Por otra parte, se establece que a concentraciones mayores a 35 mg/L de Hg (II) el adsorbente corresponden porcentajes de adsorción menor al 75% y además, la temperatura evaluada en estos rangos no genera efectos significativos sobre la adsorción de mercurio.

Palabras clave: <DIÓXIDO DE TITANIO> <FOTOCATÁLISIS> <MERCURIO>
<RADIACIÓN UV-A> <ADSORCIÓN>

0425-DBRA-UPT-2024

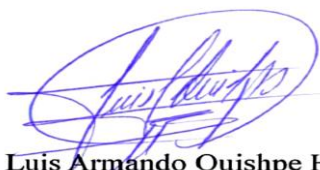


ABSTRACT

Heavy metals, such as mercury (Hg (II)) used in mining activities create an environmental and public health concern because they are highly polluting and toxic to human health. Mercury exposure generates conditions such as neurotoxicity and nephrotoxicity that cause symptoms such as memory loss, motor dysfunction and kidney dysfunction, directly affecting the brain and kidneys. Furthermore, the presence of Hg (II) in water causes problems such as bioaccumulation on microorganisms, triggering biomagnification that consolidates another route of contamination. Therefore, the objective of this work was to synthesize titanium dioxide (TiO₂) to remove mercury and thus evaluate the adsorption capacity of this nanomaterial. The methodology implemented had an experimental and quantitative approach because the effects resulting from the removal of mercury in aqueous solutions with the application of TiO₂ nanoparticles through photocatalysis are evaluated, which involves the manipulation of different variables such as mass of adsorbent, contact time, metal concentration, pH and temperature. The methodology used allowed us to determine which parameters such as adsorbent mass, contact time, initial concentration of Hg (II), pH and temperature can cause significant effects with respect to the adsorption efficiency of the nanomaterial. Finally, it is concluded that the ideal conditions for the adsorption of Hg (II) on the adsorbent are: mass of TiO₂=50 mg; contact time = 240 minutes and pH = 5 and 7. On the other hand, it is established that at concentrations greater than 35 mg/L of Hg (II) the adsorbent corresponds to adsorption percentages of less than 75%. And in addition, the temperature evaluated in these ranges do not generate significant effects on mercury adsorption.

Keywords: <TITANIUM DIOXIDE>, <PHOTOCATALYSIS>, <MERCURY>, <UV-A RADIATION>, <ADSORPTION>

0425-DBRA-UPT-2024



Lic. Luis Armando Quishpe Hipo, Mgs.

C.I. 0102801016

DOCENTE INGLES CARRERA DE FÍSICA

INTRODUCCIÓN

El mercurio (Hg) presente en soluciones acuosas considera una problemática ambiental y de salud pública en países sudamericanos, africanos y asiáticos. El Hg es un metal pesado que se encuentra en la naturaleza en forma de mercurio elemental (Hg^0), mercurio inorgánico (Hg^+ , Hg^{2+}) y mercurio orgánico (metilmercurio o etilmercurio) (Gibb & O'Leary, 2014). En el ámbito de extracción minera, el Hg^0 es usado en la minería para extraer oro cuyas técnicas más utilizadas para la extracción de oro artesanal consiste en la separación adherida entre el oro y mercurio por técnicas de destilación manual, formando la amalgama, lo cual es una mezcla compuesta de partes iguales de oro y mercurio. La amalgama es calentada, evaporando el Hg de la mezcla, capturando de esta forma el oro. Este método de extracción es usado debido a que es más barato que los métodos alternativos, inclusive puede ser utilizado por una persona de forma independiente (López-Jiménez et al., 2023).

Es conocido que el Hg^0 al evaporarse puede viajar libremente largas distancias en la atmosfera contaminando aire, agua y suelo. El mercurio elemental Hg^0 de la actividad minera se descarga dentro del ambiente y puede cambiar a especies de mercurio orgánico (metilmercurio/ Me-Hg). Tanto el mercurio inorgánico como el mercurio orgánico pueden tener efectos tóxicos, afectando de manera diferente al organismo. Por ejemplo, la exposición a mercurio inorgánico causa síntomas neurológicos y daños en los órganos, en especial los riñones mientras que la inhalación de vapores de Hg elemental penetra fácilmente la barrera hematoencefálica e induce neurotoxicidad. El Hg elemental puede convertirse en MeHg en los sedimentos acuáticos, cuya forma es la más peligrosa debido a que puede bioacumularse en microorganismos y afectar la cadena alimentaria acuática (Soe et al., 2022).

Es importante encontrar tecnologías en el cual se pueda realizar un proceso de saneamiento de aguas que contienen Hg. Una vía para la eliminación de metales pesados como el Hg, es el uso de la nanotecnología al utilizar nanopartículas destinadas a eliminación de iones de mercurio sobre soluciones acuosas. Entre los NPs usadas para la eliminación de este metal pesado está el dióxido de titanio, magnetita, zeolitas, entre otros nanomateriales (Y. Zhang et al., 2020). En este sentido, la síntesis de Nps de TiO_2 se propone como una alternativa sostenible y económica para la eliminación de iones de Hg en soluciones acuosas, debido a que este nanomaterial permite adsorber el metal pesado a través del proceso de fotocatalisis, convirtiendo los iones de hg en especies menos toxicas para el ser humano.

Este trabajo experimental tiene como objetivo sintetizar NPs de TiO_2 y evaluar su eficacia de adsorción sobre soluciones acuosas. Se espera que los resultados contribuyan al desarrollo de

procesos de saneamiento en la remoción de metales pesados, como el Hg, lo cual tendría una incidencia positiva con respecto a la contaminación ambiental y salud pública.

CAPÍTULO I

1. DIAGNÓSTICO DEL PROBLEMA

1.1. Identificación del problema

La presencia de metales pesados en afluentes cercanos a zonas mineras no solo perjudica la salud de los seres humanos, quienes consumen directamente esta agua contaminada, sino que también plantea riesgos para la vida acuática y el medio ambiente en general. De manera específica, el mercurio (Hg) es un elemento que puede tener consecuencias graves en el desarrollo fetal y además genera afectaciones al sistema digestivo, nervioso, inmunológico y mutagénesis, asimismo afecta a órganos como a los riñones, pulmones, piel y ojos (Pernia & Cornejo, 2019). La Organización mundial de la salud (OMS, 2016) menciona que el mercurio está identificado como una de las sustancias químicas preocupantes de salud pública. Entre las vías de exposición de las personas al mercurio están las actividades humanas como la explotación minera (Gibb & O'Leary, 2014). Otra forma de exposición al mercurio es el metilmercurio que es el generado por bacterias en el entorno y bioacumulado en peces y mariscos siendo también una vía secundaria de impacto en la salud por el consumo de estos (Basu et al., 2018).

1.2. Justificación del problema

De manera general, el agua proveniente de actividad minera que contiene metales pesados supera los límites máximos permisibles causando afectación sobre la salud del ser humano, así mismo afectando a los animales y plantas aledañas a la actividad minera. La contaminación por metales pesados capta particularmente la atención debido a su toxicidad la cual radica en que, a diferencia de contaminantes orgánicos, estos no se biodegradan. Para esto, es necesario la sintetización de nanomateriales (NMs) que remuevan estos metales.

Se tiene que, la síntesis de NMs ha permitido crear sistemas idóneos para el saneamiento del agua contaminada ya que los avances en el campo de nanotecnología ofrecen nuevas oportunidades relacionadas con el uso de nanopartículas (NPs) y el desarrollo de nuevas soluciones en el tratamiento de aguas, en especial las contaminadas. Materiales que resultan estratégicos para este fin son los nanotubos de carbono y las NPs de oro y hierro y dióxido de titanio (TiO_2). Según (Borja & Rojas, 2020) los procesos de oxidación avanzada se han visto favorecidos por la aplicación de NMs. En este contexto, la bibliografía establece que el uso de nanopartículas de TiO_2 podría proveer mayores velocidades de reacción y, mejoraría la degradación de contaminantes.

Una de las ventajas de estos novedosos sistemas es que, al ser comparados con los procesos de saneamiento de agua convencionales, estos últimos presentan altos costos, además generan residuos secundarios y en algunos casos existe poca eficiencia. Se considera que los NMs son mucho más idóneos y eficientes debido a la implementación basada en el aprovechamiento del área superficial y son mayoritariamente aplicados a base de carbono, materiales cerámicos y óxidos metálicos (Bolívar, 2018).

1.3. Antecedentes de la investigación

Los contaminantes metálicos tienen una alta persistencia en el medio ambiente porque no se degradan ni biológica, ni químicamente. Por tanto, pueden permanecer largos periodos de tiempo contaminando sectores aledaños, suponiendo también afectación sobre la salud de los seres humanos y animales. La contaminación de origen minero por estos metales pesados requiere un protocolo adecuado para su descontaminación, de forma que esta problemática ha llevado a generar investigación en el campo de la nanotecnología para el saneamiento de aguas contaminadas obteniendo métodos amigables para el medio ambiente (Caviedes, et al., 2015).

Un estudio realizado por la Universidad de Bu-Ali Sina en Iran, se centra en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas al utilizar adsorbentes de nanopartículas de TiO_2 . Este trabajo indica que, el principal mecanismo de sorción de metales pesados es atribuible a la adsorción. Así que, la sorción de estos contaminantes por los adsorbente de TiO_2 sugiere que estas nanopartículas puedan ser usadas de forma eficiente como adsorbentes para la eliminación de estos contaminantes (Jalali, et al., 2012). Por otra parte, la investigación realizada en la Universidad de Kashan de la República Islámica de Iran, estudia las relaciones de masa de dióxido de titanio/ óxido de grafeno reducido (TiO_2/rGO) para la detección electroquímica de cadmio (Cd), plomo (Pb) y cobre (Cu), donde se mostró que el TiO_2/rGO tiene un alto potencial como adsorbente efectivo de iones de los elementos antes mencionados, de soluciones acuosas a comparación con un electrodo de TiO_2 . Esto sucede debido a que, el TiO_2/rGO heredó características de GO y TiO_2 mejorando sus propiedades electroquímicas, lo cual conlleva una mejor eficiencia en el proceso de remoción (Vajedi & Dehghani, 2019).

En una investigación realizada en México se sugiere que, la fotocatalisis en la implementación de reactores solares y a través de un semiconductor como el TiO_2 , es uno de los tratamientos de depuración de metales pesados más prometedores. Este estudio se centra en la utilización de reactores solares para remover principalmente mercurio (Hg), donde se usa la nanotecnología con la finalidad de saneamiento de aguas. Además, la investigación afirma que esta alternativa es una forma económica y muy viable para la supresión de contaminantes (Duarte & Peñaranda, 2019). Por otra

parte, la investigación realizada en Colombia por parte de (Caviedes, et al., 2015) menciona que, la toxicidad de los metales pesados depende de su movilidad en el medio y tendencia de acumulación. Por ello, este grupo de investigación se ha enfocado en buscar técnicas de tratamiento para la remoción en aguas residuales. Entre las técnicas que desarrolla, se encuentra a la fotocatalisis que a través del TiO_2 aprovecha las propiedades de este, en la cual esta técnica se basa en la transferencia de carga a través del interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada.

A nivel local, en investigaciones similares realizadas en Ecuador por parte de (Borja, et al., 2020) menciona que, las nanopartículas a base de dióxido de titanio es uno de los nanomateriales más utilizados para la remoción de metales pesados por sus propiedades fotocatalíticas ya que, ayuda a prevenir la proliferación bacteriana, hongos y virus en el tratamiento de aguas, siendo ideal para mitigar la contaminación a base de procesos fotocatalíticos, debido a su bajo costo y su elevada estabilidad. Otro punto con respecto a investigaciones de este tipo se realiza en la Universidad Central del Ecuador, este estudio revela que, el uso del TiO_2 a modo de catalizador en un reactor que utiliza luz solar como fuente de generación de energía es un método eficaz para la disminución de diversos contaminantes, entre los que se encuentran los metales pesados. Este estudio comprueba la eficacia del tratamiento mediante la cinética fotocatalítica en donde se menciona que el parámetro predominante en este proceso es el tiempo, puesto que se debe aumentar el tiempo de contacto del catalizador para obtener mejores resultados de remoción (Llamatumbi, 2019).

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Remover mercurio a través de la aplicación de nanopartículas de dióxido de titanio TiO_2 .

1.4.2. Objetivos específicos

1. Caracterizar las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) a través de métodos ópticos.
2. Aplicar las nanopartículas en procesos de remoción de mercurio en una muestra de agua.
3. Evaluar el nivel de remoción de las nanopartículas.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Mercurio

Los efectos tóxicos provocados por metales pesados en varios órganos ocurren mayoritariamente por el estrés oxidativo inducido en las células por la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, son sus siglas en inglés). Estos ROS causan diversos daños como; daño hepático, daño renal y trastornos relacionados con el sistema cardiovascular. Los efectos perjudiciales de las ROS pueden ser inhibidos o neutralizados mediante antioxidantes, controlando de esta manera los riesgos (Renu et al., 2021).

El mercurio (Hg) se encuentra presente en el aire, el agua y el suelo en diversas formas como: mercurio elemental o también llamado mercurio metálico (Hg^0), mercurio inorgánico (Hg^+ , Hg^{2+}) y el mercurio orgánico (metilmercurio o etilmercurio). El mercurio elemental, líquido a temperatura ambiente puede evaporarse fácilmente, incluso su vapor es mucho más peligroso que su forma líquida, ya que las inhalaciones significativas de vapor de mercurio pueden ser fatales. Por otra parte, los compuestos orgánicos de mercurio como el metilmercurio (Me-Hg) o el etil mercurio (Et-Hg) son más tóxicos que los compuestos inorgánicos. En orden de toxicidad relacionado con las diferentes formas de mercurio y de manera creciente se definen como $Hg^0 < Hg^+, Hg^{2+} < CH_3-Hg$ (Balali-Mood et al., 2021).

Los compuestos de mercurio tienen múltiples aplicaciones en la minería como por ejemplo la extracción del oro y sobre algunos procesos industriales. El mercurio elemental (Hg^0) en vapor es absorbido por los pulmones y distribuido a todo el cuerpo, el (Hg^0) puede atravesar la barrera hematoencefálica y la placenta lo cual constituye una alta neurotoxicidad incluso más que la forma inorgánica. Pero el (Hg^0) es oxidado en el cuerpo y se produce mercurio divalente (Hg^{2+}), es decir produce mercurio inorgánico. El mercurio inorgánico es concentrado en los riñones, mientras que el mercurio orgánico se absorbe por el tracto gastrointestinal y se distribuye por todo el cuerpo (Gibb & O'Leary, 2014; Li et al., 2017).

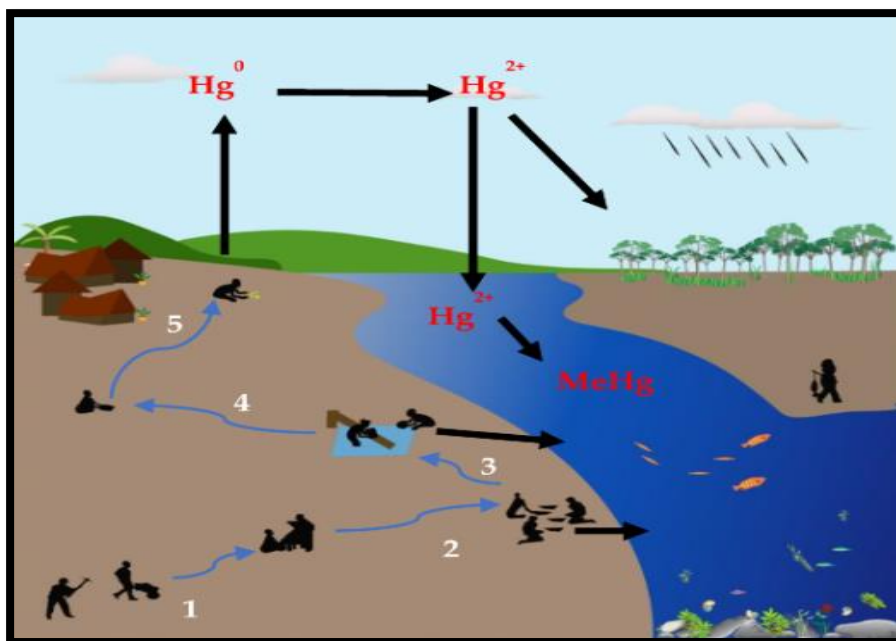


Ilustración 2-1: Procesos generales de extracción de Oro al usar mercurio que involucran (1) excavación, (2) molienda y tamizado, (3)(4) lavado, (5) quema de amalgama de oro y Hg

Fuente: (Soe et al., 2022)

2.2. Nanomateriales

Los nanomateriales según (Pokropivny & Skorokhod, 2007) pueden ser clasificados en base a la división de su dimensionalidad, las cuales pueden ser 0 D, 1D, 2D, 3D. Por otra parte, Linsinger en 2012 menciona que es un material natural, secundario fabricado el cual contiene partículas sueltas o que forman un aglomerado o agregado, en el que el 50% o más de estas partículas en la granulometría numérica presenta una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 y 100 nm (Linsinger et al., 2012).

La característica que más se destaca de esta categoría de materiales radica en la adquisición de importantes propiedades dependientes del tamaño. Esto se debe principalmente a los siguientes factores:

- A medida que se reduce el tamaño de un material a la escala nanométrica la relación entre el área superficial y volumen aumenta, puesto que las reacciones químicas generalmente ocurren en la superficie de los materiales. Una mayor área superficial favorece más sitios activos para que ocurran interacciones químicas con otras sustancias presentes en el entorno.

- En nanoescala, los efectos cuánticos pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia, impactando en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas (Mora, 2013).

2.3. Tipos de nanomateriales

Según (Kolahalam et al., 2019), los nanomateriales pueden ser de diferentes formas como nanovarillas, nanopartículas, nanohojas que pueden ser caracterizadas basadas en su dimensionalidad, los cuales son:

Nanomateriales de dimensión 0-D: las tres dimensiones de los nanomateriales se encuentran en el rango de la nanoescala. Las nanopartículas corresponden a esta clasificación (K. R. Singh et al., 2022).

Se emplea el término nanopartícula para referirse a todas las nanoestructuras 0D, independientemente de su tamaño y su forma, incluyendo aquellas amorfas o de morfología irregular. Abarcan diversas categorías como las de origen natural, semiconductoras, metálicas, óxidos, fullerenos o puntos cuánticos. No obstante, una definición más precisa de nanopartícula se refiere a una nanoestructura amorfa o semicristalina con dimensiones que oscilan entre los 10 nm y 1µm. Un aspecto importante es que, en el proceso de fabricación, las nanopartículas que constituyen los nanomateriales pueden presentar variaciones de tamaño hasta un 15% y formar el nanomaterial sin afectar su diseño (Mora, 2013).

Nanomateriales de dimensión 1-D: una de sus dimensiones está en el rango de la nanoescala y las dos dimensiones restantes están fuera del rango de la nanoescala, entre estos están las nanovarillas, nanotubos, nanocables. Las propiedades singulares de estos materiales pueden tener aplicaciones en campos como electrónica, magnetismo, óptica y catálisis. Se ha dedicado investigación en el progreso de técnicas de producción y aplicación de varios nanomateriales 1D, abarcando óxidos, metales, nitruros, nanotubos de carbono y nanofibras (Zhao et al., 2013).

Nanomateriales de dimensión 2-D: dos de sus dimensiones están en el rango de la nanoescala y una dimensión esta fuera de él. Ejemplo: nanopelículas, nanocapas y nanorecubrimientos. Los materiales bidimensionales (2D) constituyen una novedosa clase de materiales con propiedades físicas y químicas únicas derivadas de su dimensionalidad. Han captado atención significativa por sus aplicaciones potenciales en campos como la electrónica, energía y la biomedicina (Sambyal et al., 2023).

Nanomateriales de dimensión 3-D: estos nanomateriales no están en el rango de la nanoescala, lo que significa que sus dimensiones son >100 nm. Los nanocompositos, haces de nanocables, haces de nanotubos son aquellos que le corresponden a esta definición (Mora, 2013).

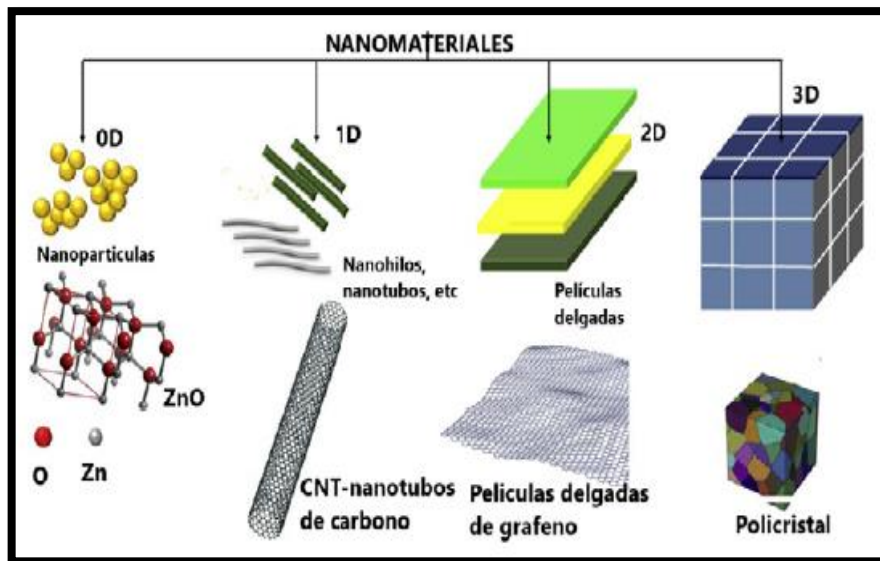


Ilustración 2-2: Nanomateriales 0D, 1D, 2D, 3D

Fuente: (G. Zambrano & Zambrano, 2020)

2.4. Aplicaciones de los nanomateriales

Se han desarrollado numerosas aplicaciones de nanomateriales a nivel industrial en diversos sectores. Algunos de los ejemplos incluyen mejoras en la resistencia al desgaste y rigidez de materiales de construcción, uso como transportadores de fármacos en medicina, aplicaciones en energía como celdas fotovoltaicas, inhibidores de corrosión en la industria química, componentes ópticos, cremas solares en cosmética y protección contra el fuego y ropa anti-olor en la industria textil (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo (INSHT), 2015). Por otra parte, se encuentra también las aplicaciones medioambientales de los nanomateriales que busca desarrollar tecnologías de descontaminación. Las aplicaciones ambientales de la nanotecnología se centran en productos sostenibles, remediación de entornos contaminados y sensores para agentes contaminantes. Las formas en las que actúan los nanomateriales para la descontaminación se tienen los procesos de absorción, adsorción, reacción química, fotocatalisis y filtración (Pintado, 2020).

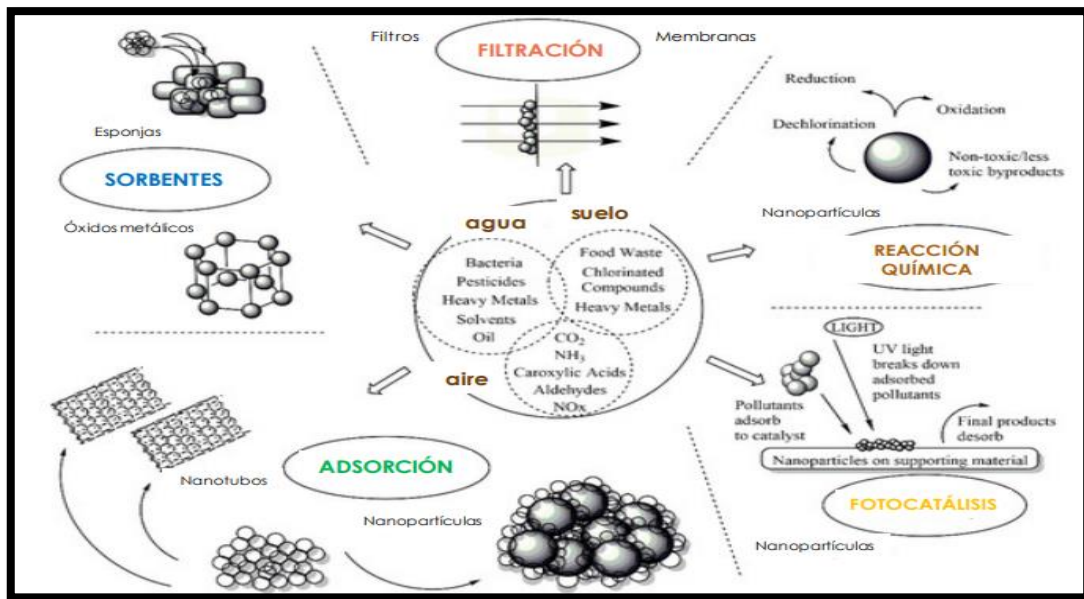


Ilustración 2-3: Vías de actuación de los nanomateriales en descontaminación

Fuente: (Pintado, 2020)

2.5. Dióxido de Titanio (TiO_2)

Es un compuesto inorgánico que se encuentra en fase sólida y está formado por la unión de un átomo de titanio y dos átomos de oxígeno, dando como resultado la fórmula química TiO_2 . Actualmente el dióxido de titanio (TiO_2) es de considerable interés tecnológico, debido a sus aplicaciones y propiedades, además de ser inofensivo para el medio ambiente y los seres humanos. Algunas de sus más importantes características son: alta estabilidad física y química, no es tóxico para el ser humano, es biocompatible, semiconductor con alta eficiencia fotocatalítica, anfotérico, alto índice de refracción y buenas propiedades dieléctricas (Y. Zhang et al., 2020).

Este nanomaterial presenta fases cristalinas, las cuales son: la fase rutilo (tetragonal), brookita (romboédrica) y anatasa (tetragonal) donde a cada una de las fases le corresponden características propias (Alejandra Díaz-Dávila et al., 2020). Cabe recalcar que cuando se abordan dimensiones nanométricas en el TiO_2 ocurre un confinamiento cuántico lo cual induce nuevas propiedades físicas, mecánicas, ópticas y electrónicas (Hasanzadeh Kafshgari & Goldmann, 2020). Entre las principales propiedades que exhiben las fases anatasa y rutilo del TiO_2 se destaca el ancho de banda prohibida (3,2 eV y 3eV respectivamente) cuya característica es de interés científico en áreas como la fabricación de celdas solares, purificación de aire, tratamiento de agua, entre otros (Y. Zhang et al., 2020).

2.6. Actividad fotocatalítica del TiO_2

La actividad fotocatalítica del TiO_2 es una reacción electroquímica y fotoelectroquímica que inicia cuando la radiación es capaz de excitar a un semiconductor, de forma que hace que se comporte como un conductor. Cuando la radiación incide se tiene que los fotones de la banda de valencia del óxido de titanio se desplazan a la banda de conducción generándose reacciones de óxido-reducción. El proceso de fotocatalisis comienza con la excitación de una partícula semiconductor por rayos UV, luego se crean pares electrón-hueco cuyo promedio de vida está en el rango de los picosegundos, en este lapso deben migrar a la superficie y generar radicales libres muy reactivos que reaccionen con las especies alrededor mediante procesos de oxidación-reducción, rompiéndose algunos enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Por otra parte, los pares electrón hueco que no han alcanzado a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa (Betancur et al., 2016).

La fotocatalisis con TiO_2 implica el uso luz ultravioleta (UV) para activar el TiO_2 y así desencadenar reacciones químicas en la superficie. Cuando un fotón ($h\nu$) de energía superior o igual al ancho de banda del semiconductor atraviesa el nanomaterial se desencadena una reacción foto catalítica. En la reacción fotocatalítica aparece un hueco en la banda de valencia, esto ocurre cuando el electrón foto excitado es promovido desde la banda de valencia (llena) a la banda de conducción vacía produciéndose un par electrón hueco (Hasanzadeh Kafshgari & Goldmann, 2020). Se tiene que los electrones excitados e^- que se encuentran en la banda de conducción y los huecos h^+ en la banda de valencia, en donde los huecos h^+ en la banda de valencia tienen la capacidad de oxidar las moléculas adsorbidas en la superficie de TiO_2 . Por otra parte, los e^- en la banda de conducción tienen la capacidad de reducir otras especies químicas presentes. La generación de par-electrón hueco conduce reacciones redox donde se pueden formar radicales y especies altamente reactivas, cuyas especies reactivas generadas en este proceso son capaces de degradar contaminantes presentes en el entorno acuoso, es decir que pueden romper enlaces químicos en compuestos contaminantes transformándolos en productos más simples.

Entonces, la fotocatalisis con TiO_2 es una vía que aprovecha la energía (UV) generando especies reactivas capaces de descomponer contaminantes y otros compuestos no deseados en el ambiente, constituyendo una forma favorable al tratamiento de aguas (Racovita, 2022).

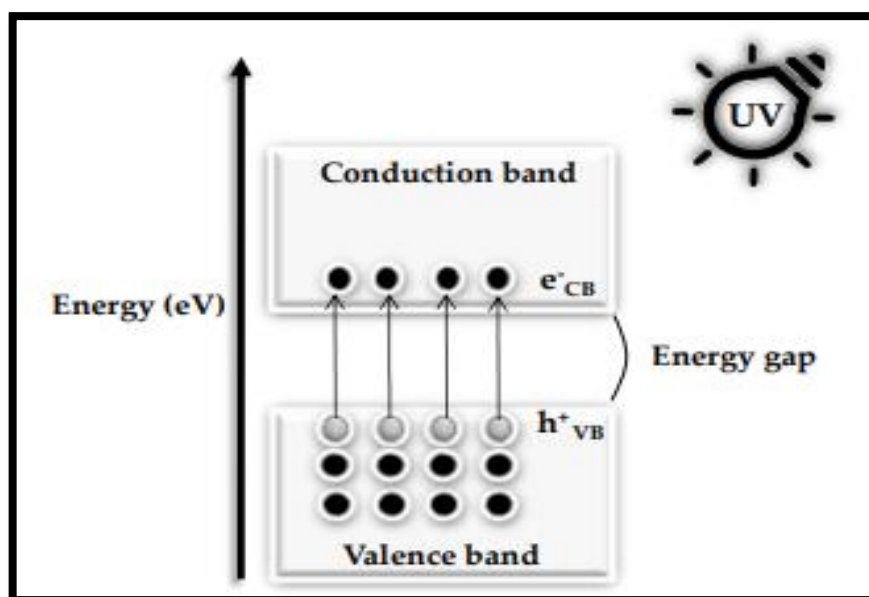


Ilustración 2-4: Fotocatálisis del dióxido de titanio expuesto a luz ultravioleta

Fuente: (Racovita, 2022)

2.7. Método de Síntesis de Nanopartículas de Dióxido de Titanio

2.7.1. Método hidrotérmico

Este método usa la solubilidad de sustancias inorgánicas en agua a temperaturas y presiones elevadas de forma que provoca la cristalización del material disuelto en el fluido. Recientes trabajos han estudiado la influencia de parámetros como la temperatura, tiempo, presión, tipo de solvente, pH y la carga del producto utilizados para producir nanopartículas monodispersas homogéneas. Este método procesa materiales nanocompositos o nanohíbridos usados en la industria cerámica (Chen & Mao, 2007). Este método se realiza en autoclaves del tipo Morey provistos con revestimiento de teflón que ayudan a obtener partículas más puras y homogéneas. La ventaja del método hidrotérmico se asocia a la disminución en la aglomeración de partículas, fases más homogéneas y control de morfología de la partícula, composición más uniforme y alta pureza (Ohshima et al., 2004) .

2.7.2. Método por precipitación

Un precipitado se forma por una transformación física dada por variaciones en temperatura, pH, evaporación de un solvente o por la añadidura de un ácido o base. De igual manera, la formación de una nueva fase sólida en un medio líquido resulta a través de dos procesos simultáneos. El primer proceso es llamado nucleación, el cual consiste en la formación de pequeñas partículas de

la nueva fase bajo condiciones estables de precipitación, el segundo es llamado crecimiento e implica la aglomeración de las partículas (Gupta & Tripathi, 2011).

2.7.3. Método Sol-Gel

A través de este método se pueden mejorar las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del TiO_2 aumentando su eficiencia. En términos de pureza homogeneidad, control de tamaño y control en la composición, el sol-gel tiene ventaja en comparación con otros métodos de síntesis. Este método presenta cuatro etapas características: hidrólisis, condensación, secado y descomposición térmica (Gupta & Tripathi, 2011). La hidrólisis del material precursor se produce en un medio alcohólico o acuoso con la adición de una base o un ácido. En la determinación tanto de la velocidad de hidrólisis como la de policondensación el pH del medio es un factor muy importante ya que influye en la estructura cristalina del TiO_2 . Por ejemplo, en medio ácido se forman partículas en fase rutilo, mientras que en un medio básico se da la formación de la fase anatasa del TiO_2 (Rodríguez et al., 2004). Luego, el precursor completamente hidrolizado se somete a reacciones de condensación para formar el óxido (gel). Se tiene que, en la última etapa se da el lugar al tratamiento térmico el cual trabaja a temperaturas mayores a 200 grados centígrados. Este tratamiento ayuda a controlar las propiedades y la superficie del material, eliminar el agua, la parte orgánica del precursor, el exceso de alcohol y base (o ácido), permitiendo también alcanzar la fase cristalina deseada (Guldin, 2013; Gupta & Tripathi, 2011).

2.8. Aplicaciones

Durante las últimas décadas el uso de los nanomateriales del TiO_2 ha sido un área fuerte de investigación, mostrándose aplicaciones las cuales se categorizan en cuatro tipos según sean las propiedades del material. Las propiedades ópticas que presenta, por ejemplo, permiten que sea una buena alternativa para la protección UV, en tanto su propiedad fotocatalítica lo hace un material prometedor para la descomposición de contaminantes ambientales como el metanotiol (CH_3SH) el cual es un gas incoloro con un olor similar al de la col podrida, emitido de aguas residuales y sólidos municipales. Por otra parte, sus propiedades eléctricas le transmiten la característica de superhidrofilicidad o superhidrofobicidad por lo que pueden ser destinados como materiales de autolimpieza o anti-empañamiento (Patricia Betancur Henao et al., 2016).

Debido a las propiedades químicas, ópticas, dieléctricas y semiconductoras del TiO_2 se han extendido sus aplicaciones a diversos campos científicos y tecnológicos como (Chen & Mao, 2007):

- Fabricación de aparatos electrónicos tales como sensores de gas, celdas fotovoltaicas y dispositivos lógicos y de memoria.

- Construcción de superficies autolimpiadoras, para esterilizar espacios: recubrimiento de salas de hospitales, fachadas de edificios, etc.
- Fotocatalizador para la purificación de corrientes gaseosas o afluentes líquidas, de carga contaminante moderada-baja y con caudales de operación relativamente bajos.

2.9. Contaminación del agua

La contaminación hídrica se entiende como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química. Según la Organización Mundial de la Salud el agua está contaminada “cuando su composición se haya modificado de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural” (Salas-salgado, 2016).

El agua contaminada presenta alteraciones físicas (temperatura, color, densidad, suspensiones, radiactividad, entre otros), químicas (sustancias disueltas, composición, etc.) o biológicas, por lo que no puede cumplir sus funciones ecológicas. La contaminación de las aguas puede ser de origen natural o de origen antrópico, el segundo se produce a causa de las diversas actividades que desarrolla el ser humano, lo cual son la principal fuente de contaminación de las aguas ya que el desarrollo y la industrialización va de la mano con un aumento del uso del agua y una gran generación de residuos de los cuales se acumulan en ella (M. García, 2009).

2.10. Tipos de contaminación

Se tiene que las principales fuentes de contaminación son de fuentes naturales y fuentes artificiales.

2.10.1. Las fuentes naturales

Aquellas que dependiendo de los terrenos que atraviesa el agua puede contener componentes de origen natural procedentes del contacto con la atmósfera y el suelo, estos pueden ser nocivos para la salud, pero de forma general son sustancias que se pueden identificar para ser eliminadas fácilmente (G. García, 2002).

2.10.2. Las fuentes artificiales

Son aquellas producidas por las actividades humanas. El desarrollo industrial provoca la presencia de componentes peligrosos para el medio ambiente y para los organismos, y además estos son difíciles de eliminar (G. García, 2002).

2.11. Principales fuentes de contaminación

Dado a la variedad existente de agentes que inducen a la contaminación de las aguas, estos pueden ser clasificados de la siguiente forma:

2.11.1. Microorganismos patógenos

Son las bacterias, virus y otros tipos de microorganismos que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, hepatitis, lo cual representa un motivo importante de muerte prematura en niños pertenecientes a países en vías en desarrollo (García Rodríguez, 2009).

2.11.2. Desechos orgánicos

Son los residuos orgánicos producidos por los seres humanos, el ganado, etc. Este tipo de residuos requieren oxígeno para biodegradarlos, son descompuestos por bacterias (Tejas et al., 2016). Al haber una gran proliferación de estos desechos se agota el oxígeno, haciendo imposible la permanencia de seres vivos en este medio (García Rodríguez, 2009).

2.11.3. Sustancias químicas inorgánicas

En este grupo se encuentran los ácidos, sales y metales tóxicos tales como el mercurio y el plomo. Se tiene que si estos se encuentran en cantidades altas pueden causar graves daños a los seres vivos y causar disminución de rendimientos agrícolas (García Rodríguez, 2009; Tejas et al., 2016).

Los metaloides pesados como el plomo, el mercurio, el cobre y el selenio son algunos de los metales pesados nocivos ya que contaminan las aguas al salirse de sus fuentes, como la minería, las fábricas e industrias, los vehículos, entre otros (M & Khan M, 2016).

Las fuentes mineras de contaminación son la principal causa de la existencia de sustancias químicas inorgánicas. El agua es el último receptor de todos los agentes fisicoquímicos distribuidos por el aire o sobre el suelo. El agua es también directamente contaminada por la

descarga de desechos producidos durante la explotación, más los que se generan durante los procesos de beneficio como transporte, refinación, molienda, fundición. Al agua concurren sedimentos inertes y muy estables, transportados en tamaños de grano variables, desde tamaño de limo, hasta arenisca fina por el viento y depositados por gravedad.

2.11.4. Sedimentos y materiales en suspensión

Las partículas arrancadas del suelo y arrastradas a las aguas, junto con otros materiales que se encuentran en suspensión en las aguas son, en términos de masa total una fuente primaria de contaminación del agua. La turbidez provocada en el agua dificulta la vida de algunos organismos, y los sedimentos acumulados destruyen los lugares de alimentación de los peces, estos sedimentos rellenan lagos o pantanos, obstruyendo ríos y puertos (Price, 2007) .

2.12. Procesos de remoción

Las plantas de tratamiento sirven para establecer la eliminación de materia orgánica y otros tipos de contaminantes. Sin embargo, en la actualidad surge estudiar nuevos tipos de contaminantes como son los contaminantes inorgánicos que poseen propiedades químicas para lo cual es requerido tratamientos avanzados de remoción.

2.12.1. Tratamientos fisicoquímicos

Los procesos fisicoquímicos son procesos industriales que se centran en la eliminación de contaminantes presentes en fase acuosa a través de la agregación de reactivos. Su objetivo es conseguir un efluente adecuado para su vertido y así concentrar los contaminantes en una fase sólida. En este tipo de tratamiento se considera la concentración debida que los contaminantes normalmente no se destruyen ya que estos cambian su estado físico lo cual implica de manera directa la insolubilización y fácil separación del medio acuoso. Los contaminantes en los que generalmente se aplican estas técnicas de remoción son de naturaleza inorgánica, estos son: metales pesados, fosfatos, cianuros, entre otros. Los diferentes tratamientos fisicoquímicos tales como coagulación, flotación y cloración han sido usados para la eliminación de contaminantes que emergen de aguas residuales. Este tipo de tratamiento esta direccionado a residuos generados por las industrias de metal (Price, 2007).

2.12.2. Tratamiento biológico

Este tratamiento consiste en la estabilización del material orgánico contaminante a través de la acción de una biomasa activa, generalmente bacterias. Este proceso se activa a través de procesos de absorción biológica. El cuál es el mecanismo que realizan las bacterias a través de su membrana citoplasmática con reacciones bioquímicas catalizadas por enzimas, que usan los sólidos disueltos en el medio acuoso como fuente de energía. Estos sólidos aprovechados por las bacterias pasan a ser transformados en sólidos mineralizados o estabilizados, de forma que las bacterias se alimentan a través de su membrana citoplasmática, usando una fracción soluble de la materia orgánica (M. E. López, 2009).

2.12.3. Tratamientos avanzados

Las tecnologías de intercambio iónico, precipitación, coagulación, adsorción y la oxidación química son considerados procesos avanzados de remoción. Por ejemplo, la coagulación al ser aplicada en los tratamientos de vertidos de la industria de refinería ofrece una remoción completa de sólidos suspendidos. Por otra parte, la adsorción que utiliza carbón activado ofrece una remoción alta de los elementos tóxicos y orgánicos, se tiene también el proceso de oxidación parcial o completa de elementos tóxicos y orgánicos la cual es aplicada para residuos químicos dado que este proceso apoya a la biodegradabilidad de los contaminantes (Lizarraga, 2010). En los tratamientos avanzados surgen tecnologías emergentes de remoción, como son los procesos avanzados de oxidación, los cuales comprometen la generación de radicales hidroxilos en cantidades adecuadas para interactuar con los compuestos orgánicos presentes en el medio. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006).

2.13. Remoción de metales pesados con Nanomateriales

Los metales pesados son liberados dentro del medio ambiente a través de procesos naturales y actividades antropogénicas. Los procesos industriales generan residuos, los cuales son descargadas dentro del medio ambiente. La actividad industrial, especialmente la fundición de metales, procesos de manufactura e incluso los procesos llevados a cabo en mineras son algunas de las fuentes que constituyen la contaminación por metales pesados (Shakhawat Chowdhury et al., 2016). Se conoce que un metal pesado abarca a metales y metaloides con altos niveles de densidad, alto peso y alta masa atómica la cual corresponde valores mayores a 20. Además, este tipo de metales forma el metilmercurio el cual representa la forma más común de mercurio orgánico en la naturaleza. El metilmercurio es un compuesto tóxico para el organismo debido a que causa

efectos neurotóxicos en adultos y fetos de madres expuestas. Por otra parte, las sales de mercurio inorgánico afectan también directamente al riñón (Ramírez, 2008).

2.14. Técnicas de remoción de metales pesados con nanomateriales

El agua es un recurso natural vital y esencial para el desarrollo y la vida. Sin embargo, el aumento de consumo de agua debido a la industrialización y la urbanización ha producido escasez. Por otra parte, se encuentra también la contaminación del agua, de manera particular la contaminación por metales pesados los cuales son provenientes de fuentes como la minería, la agricultura, ganadería, entre otros (Shakhawat Chowdhury et al., 2016). Los metales pesados como el plomo, el zinc, el cobre y el mercurio pueden acumularse en la cadena alimentaria, lo cual plantea varios riesgos para la salud humana y daña el medio ambiente. Estas sustancias tóxicas no se degradan fácilmente por lo cual es necesario eliminarlas del agua aplicando tecnologías entre las cuales están incluidas la precipitación química, intercambio iónico, la adsorción, la filtración por membrana, tratamiento electroquímico y fotocátalisis. (Yang et al., 2019).

Adsorción: Debido a la fácil accesibilidad del TiO_2 , su bajo costo, resistencia a la corrosión, naturaleza no tóxica, alta estabilidad química y fuerte afinidad a los iones metálicos lo convierten en un material favorecedor utilizado para la purificación del agua (Gammoudi et al., 2014). Autores como (Maleki et al., 2016) sostienen que han usado compuestos basados en TiO_2 para la adsorción de metales como cobre (Cu), Cadmio (Cd) y Arsénico (As). Por otro lado, desde el punto de vista de (Abbasizadeh et al., 2014) en base a investigaciones con TiO_2 se tiene que parámetros como el pH, tiempo de contacto, concentración inicial del metal y la cantidad de adsorbente son factores importantes que influyen en el proceso de adsorción.

Precipitación química: Se basa en reacciones redox para convertir los metales pesados disueltos en iones metálicos insolubles que se precipitan como sólidos que se separan de la solución como un sedimento que luego se puede filtrar o centrifugar para separarlo del líquido. El pH es un parámetro importante para la generación de coagulantes altamente efectivos con carga positiva y un $pH < 6.5$ (Sheoran & Sheoran, 2006). La efectividad en esta técnica es influida por factores como la concentración de iones metálicos en la solución, el reactivo de precipitación usado, las condiciones de reacción redox, entre otros. Entre los nanomateriales más usados para aplicar esta técnica se encuentran las nanopartículas de óxidos metálicos como el óxido de hierro (Fe_3O_4), el óxido de manganeso (MnO_2) y el dióxido de titanio (TiO_2) (Pohl, 2020).

Filtración por membrana: es una técnica usada en el tratamiento de efluentes capaz de eliminar sólidos suspendidos, compuestos orgánicos y contaminantes inorgánicos como metales pesados.

Dependiendo del tamaño de las partículas que deben retenerse se emplean varios tipos de filtración por membrana, como la ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa. La ultrafiltración emplea membranas permeables para separar metales pesados, macromoléculas y sólidos suspendidos de una solución inorgánica en función del tamaño del poro (5-20 nm), puede lograr una eficiencia de eliminación superior al 90% para concentraciones de metales pesados que varían en un rango específico de pH y presión (Khulbe & Matsuura, 2018). Entre los nanomateriales más usados para mejorar la eficiencia de esta técnica están: nanopartículas de óxido de hierro, nanopartículas de zeolitas, nanotubos de carbono, dióxido de titanio (Covaliu-Mierlă et al., 2023).

Fotocatálisis: con luz cuya energía iguala o supera la banda prohibida (3,2 eV), los electrones se excitan y se desplazan de la banda de valencia a la de conducción, formando pares electrón-hueco. La fotocatalisis ocurre en la superficie de TiO_2 activada por fotones, y con el aumento del tiempo de irradiación, los compuestos orgánicos se degradan a intermediarios consistentes y se mineralizan a dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua. El proceso de fotocatalisis se organiza en fases, que incluyen la interacción de la luz con la superficie del catalizador, la oxidación de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, la interacción de radicales libres con el contaminante orgánico o inorgánico. La actividad fotocatalítica del TiO_2 limita la recombinación rápida de electrones y huecos en su superficie, y otros factores que afectan el proceso incluyen la intensidad de la luz, la naturaleza de los contaminantes orgánicos, la concentración de los contaminantes, la concentración del fotocatalizador, el pH y la temperatura de reacción (Muhammad Tahir et al., 2020).

2.15. Nanomateriales más usados para la remoción de metales pesados

Nanopartículas de óxido de hierro: las nanopartículas de óxido de hierro se han identificado como ideales debido a que posee superficies de adsorción únicas y avanzadas para la adsorción y eliminación de metales pesados (Bhateria & Singh, 2019). Las nanopartículas de óxido de hierro magnético (Fe_3O_4) de tamaño pequeño son consideradas ya que a medida que el tamaño de las partículas disminuye de 300 a 12 nm las capacidades de adsorción aumentan, siendo eficientes para la difusión de iones metálicos desde la solución hacia los sitios activos de la superficie del adsorbente. Además, se recomienda a las nanopartículas de Fe_3O_4 para la recuperación de iones de metales pesados de efluentes como una opción económicamente viable (Nassar, 2010).

Grafeno: el grafeno es un nanomaterial usado bajo esta técnica de remoción ya que posee excelentes propiedades físicas, químicas, ópticas y térmicas. Estructuralmente es una lámina de carbono de un solo átomo de grosor con enlaces sp^2 que le otorgan alta dispersión en solución acuosa debido a los grupos funcionales de oxígeno en su superficie, lo cual lo hace altamente

hidrofílico y adecuado para la purificación del agua. La remoción de contaminantes como metales tóxicos, se logra mediante la complejación de los grupos funcionales del oxígeno del grafeno con los iones metálicos catiónicos presentes en el agua (Tahoon et al., 2020).

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Características de la investigación

La investigación presentada en este trabajo tiene un enfoque experimental y además es de tipo cuantitativo debido a que se evalúan los efectos resultantes de la remoción de mercurio a través de la aplicación de nanopartículas de TiO_2 , lo cual implica la manipulación de diferentes variables como la masa del adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración del metal, pH y temperaturas. Esta investigación experimental es de naturaleza aplicada por los objetivos que persigue ya que se busca resolver la problemática de contaminación por mercurio.

3.2. Método experimental

Se evaluó la eficacia de remoción de mercurio por el proceso de fotocatalisis a través de diferentes masas de TiO_2 en las cuales se utilizaron masas de; 0.05, 0.175 y 0.25 g para determinar la masa adecuada de remoción. Luego, se estimó el tiempo de equilibrio haciendo pruebas a tiempos de 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos con la masa anteriormente encontrada. Se realizaron pruebas variando la concentración del metal (mercurio) a 1, 10, 20 y 40 ppm. Además, se estudió también la influencia del pH y la temperatura sobre la eficiencia de la remoción de mercurio.

3.3. Identificación de variables

3.3.1. Variables dependientes

Concentración de Hg en las muestras de agua

3.3.2. Variables independientes

Concentración de las NPs de TiO_2

Tiempo de contacto de las NPs de TiO_2 con el agua contaminada

pH de las muestras contaminadas con Hg para su remoción

Temperatura de las NPs de TiO_2 con el agua contaminada

3.4. Operacionalización de variables

Tabla 3-1: Operación de variables

VARIABLE	TIPO DE VARIABLE	CONCEPTO	INDICADOR	INSTRUMENTO
Concentración de mercurio en el agua contaminada in situ.	Dependiente	Cantidad de mercurio en las muestras de aguas de minería.	Partes por billón (ug/L)	Espectrofotómetro de absorción atómica
Cantidad de TiO_2 utilizada en la remoción de mercurio.	Independiente	Masa de dióxido de titanio utilizada para la remoción de mercurio.	Gramos (g), mg	Balanza analítica
Tiempo de contacto de las NPs de TiO_2 para la adsorción de mercurio	Independiente	Identificación del tiempo de equilibrio de la adsorción de mercurio en las muestras de agua contaminada.	Minutos (min)	Cronómetro
Concentración de mercurio presente en las muestras de agua contaminada in vitro.	Independiente	Cantidad de mercurio en las soluciones acuosas.	Partes por billón (ug/L)	Espectrofotómetro de absorción atómica
Phs utilizados en la adsorción de mercurio.	Independiente	Identificar si el pH corresponde un factor determinante en la remoción de mercurio.	pH	pH-metro
Adsorción de mercurio	Dependiente	Eficacia en porcentajes de la adsorción de mercurio al reaccionar con las NPs de TiO_2	Porcentajes (%)	Espectrofotómetro de absorción atómica
Temperaturas en la adsorción de mercurio	Independiente	Identificar si la temperatura afecta a la remoción de mercurio	Grados centígrados (°C)	Termómetro

Realizado por: Paucar, N., 2024.

3.5. Diseño de la investigación

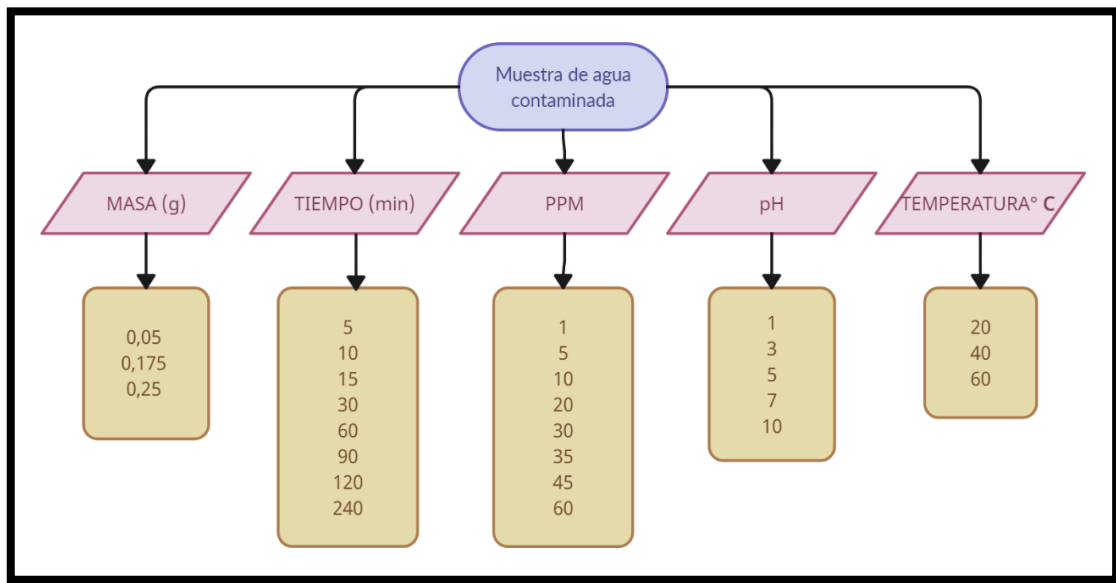


Ilustración 3-1: Diseño del tratamiento experimental para la adsorción de Hg por nanopartículas de dióxido de titanio

Realizado por: Paucar, N., 2024.

3.5.1. *Diseño del tratamiento experimental*

3.5.2. *Localización de la investigación*

La localización del presente trabajo se centra en el laboratorio de Química Instrumental de la Facultad de Ciencias de la ESPOCH, ubicada en la Panamericana Sur km 1 1/2 del Cantón Riobamba, provincia de Chimborazo.

3.6. Parte experimental

3.6.1. *Materiales*

- Vasos de precipitación
- Probeta de 100 ml
- Termómetro
- Agitador magnético
- Bureta
- Pipetas de 1, 5 y 10 ml
- Papel filtro

- Matraz Erlen Meyer
- Kitasato
- Embudo Buchner
- Frascos de ámbar
- Espátulas
- Crisol
- Vidrio reloj
- Tubos falcón
- Balón de aforo de 500 ml
- Pera de succión
- Vaso de precipitación de 600 ml
- Balones de aforo de 100 ml
- Micropipeta
- Papel aluminio

3.6.2. *Reactivos y sustancias*

- Agua desionizada
- Oxisulfato de titanio
- Alcohol etílico
- Hidróxido de amonio al 10 %
- Estándar de Mercurio
- Dióxido de titanio

3.6.3. *Equipos*

- Espectrofotómetro IR
- Microscopio electrónico de barrido.
- Balanza analítica
- Mufla
- Estufa de secado
- Bomba de vacío
- Plancha de agitación y calentamiento
- Espectrómetro de absorción atómica

3.7. Estudios de caracterización

La nanoestructura de las nanopartículas de TiO_2 fue caracterizada a diferentes magnificaciones con un microscopio electrónico de barrido. El espectro FTIR de las nanopartículas de TiO_2 fue analizado por medio del espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (JASCO FT/IR-4100). Por otra parte, para realizar el análisis de adsorción de Hg (II) por el TiO_2 se utilizó el espectrómetro de absorción atómica marca Thermo Scientific (ICE 3000 Series, Vapour system VP 100).

3.8. Síntesis de Dióxido de titanio

Para la síntesis de Dióxido de Titanio se utilizó el método de síntesis sol-gel, este método está basado en etapas, las cuales son; hidrolisis, condensación, secado y descomposición térmica. En la etapa de hidrolisis del material precursor se produce en un medio alcohólico o acuoso y se adiciona una base. Luego, en la etapa de condensación, el pH es un factor determinante debido a que influye en la estructura cristalina del TiO_2 . Al tener el precursor hidrolizado este es sometido a reacciones de condensación para formar el gel (Gupta & Tripathi, 2011). En la última etapa se da el lugar al tratamiento térmico que debe actuar a temperaturas mayores a 200 grados centígrados para controlar la morfología, cristalinidad y porosidad y además para eliminar la parte orgánica del precursor (agua) y el exceso de alcohol (You et al., 2005).

La síntesis de dióxido de titanio se divide en tres partes: preparación con los precursores (hidrolisis, condensación), lavado (eliminación de impurezas), filtración y secado (secado y descomposición térmica) que a continuación se describen de manera más detallada.



Ilustración 3-2: Dióxido de titanio sintetizado

Realizado por: Paucar, N., 2024.

3.8.1. Preparación del hidróxido de amonio al 10%

Para la preparación del hidróxido de amonio al 10 %, se tiene un volumen de hidróxido de amonio puro del cual se deberá sacar una cantidad equivalente a 50 ml en un vaso de precipitado para evitar que se contamine. En un balón de aforo de 500 ml de debe realizar una cama de agua para añadir los 50 ml de hidróxido de amonio puro, luego se afora con agua desionizada y se obtiene el hidróxido de amonio al 10%.

3.8.2. Preparación con los precursores (Hidrolisis-Condensación)

Para la síntesis de TiO_2 , se pesa 2,5 gramos de oxisulfato de titanio y se procede a mezclar en 300 ml de agua desionizada. Los 300 ml de agua desionizada se miden en una probeta para tener mayor precisión en la medición y se mezcla el oxisulfato con el agua en un matraz Erlen Meyer. Esta sustancia se coloca en una plancha de agitación con un nivel de agitación 3 durante 30 minutos. Luego de los 30 minutos en agitación, se añade la solución de hidróxido de amonio en forma de goteo con ayuda de una bureta y una abrazadera de bureta. Cabe recalcar que el hidróxido de amonio se añade a la solución de oxisulfato de titanio y agua desionizada mientras esta se mantiene en agitación y hasta que el pH aumente y alcance un pH de 8,5.

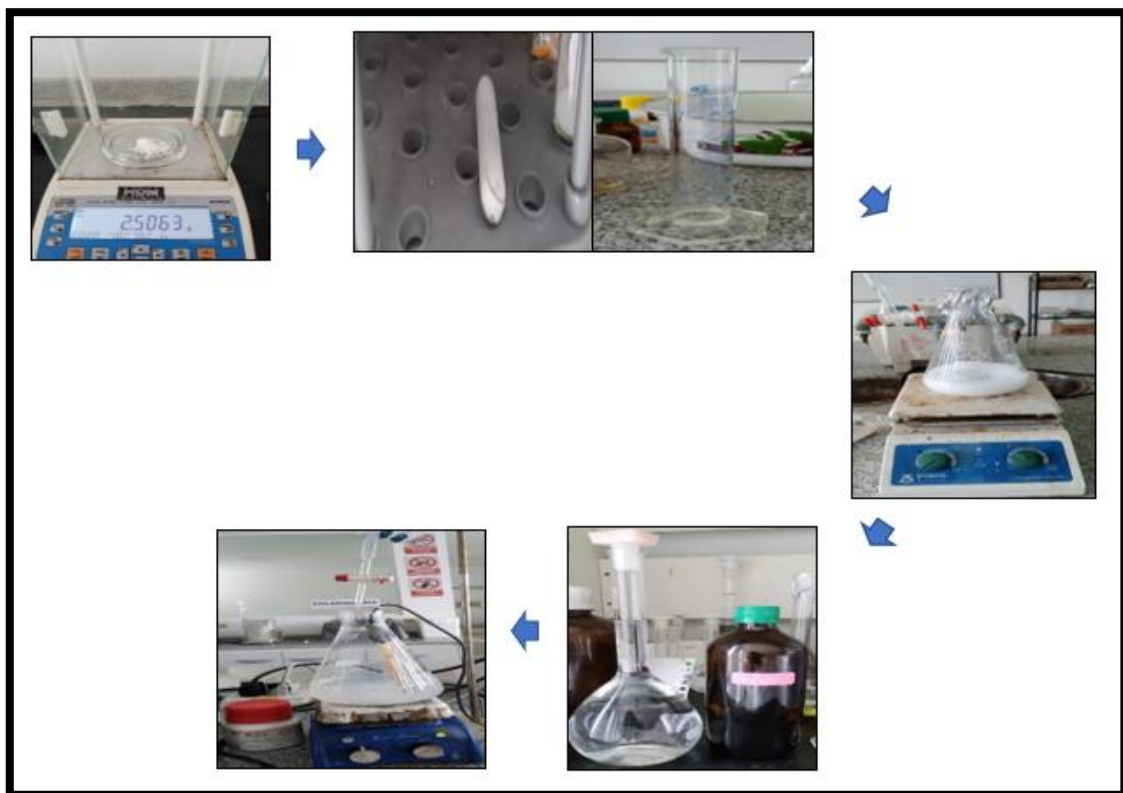


Ilustración 3-3: Preparación con los precursores para sintetizar dióxido de titanio

Realizado por: Paucar, N., 2024.

3.8.3. Lavado (Eliminación de impurezas)

Una vez alcanzado un pH de 8.5 se deja reposar la solución durante una hora. Luego, se retira el sobrenadante y se añade 100 ml de agua desionizada y 40 ml de alcohol etílico al 10 % con la ayuda de una probeta. Se procede a poner la solución en la plancha de calentamiento de forma que la solución alcance una temperatura de 80 grados centígrados y a la vez manteniendo una agitación constante 250 rpm, este proceso de calentamiento y agitación debe tener una duración de 1 hora.

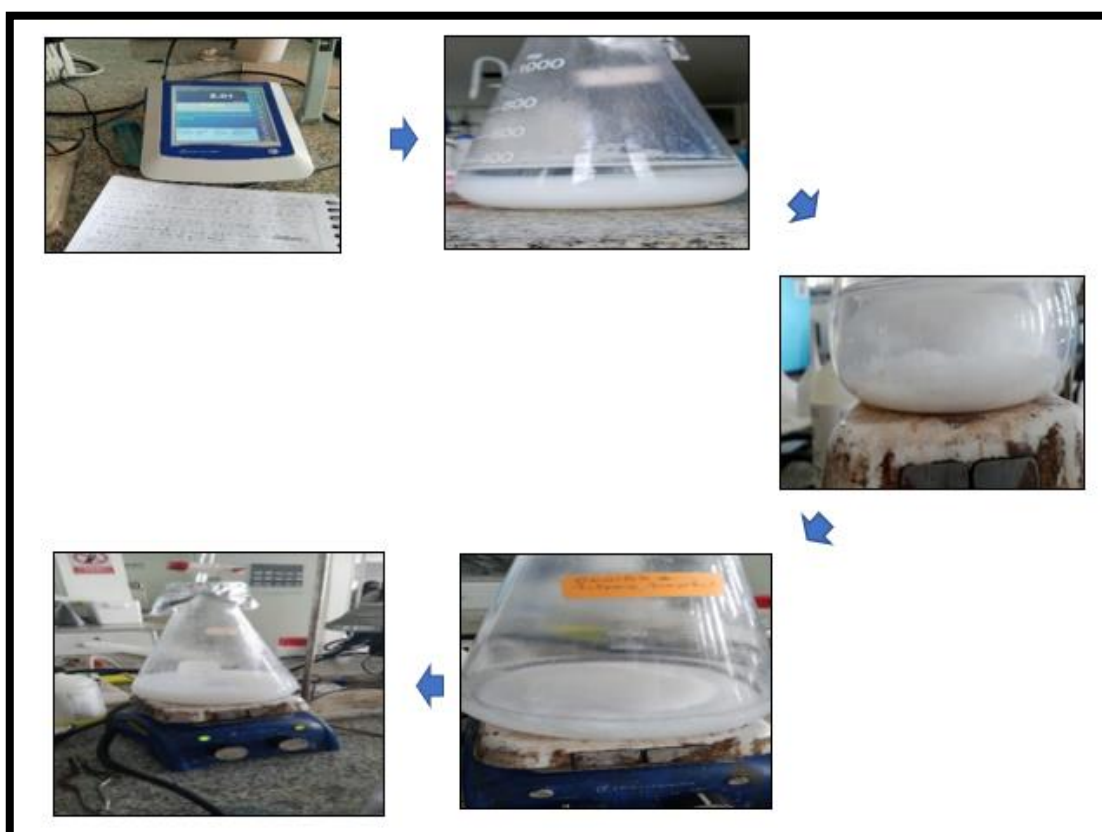


Ilustración 3-4: Proceso de lavado en la síntesis de dióxido de titanio.

Realizado por Paucar, N., 2024.

3.8.4. Filtración y secado (secado y descomposición térmica).

Luego de dejar reposar la solución durante 1 hora se procede a filtrar con ayuda de un embudo bushner, un Kitasato y una bomba de vacío para acelerar el proceso. Una vez filtrado, se procede a vaciar la masa blanquecina generada durante el proceso sobre un crisol para luego ser llevado a la mufla durante 30 minutos a una temperatura de 500°C. Luego de haber estado en la mufla se puede notar un material blanquecino amarillento en forma de cristal.



Ilustración 3-5: Preparación con los precursores para sintetizar dióxido de titanio

Realizado por: Paucar, N., 2024.

3.8.5. Preparación de estándares para lecturas de mercurio en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Para la preparación de agua acidulada se realiza una cama de agua desionizada en un balón de aforo de 500 ml y añadir 10 ml de ácido nítrico.

Se hace una cama de agua en un balón de aforo de 500 ml y añadir 2.5 gramos de hidróxido de sodio, remover hasta que el hidróxido de sodio se haya diluido. Luego se añade 8 gramos de borohidruro en el mismo balón de aforo y aforar.

Para la solución madre se toma 1 microlitro de estándar de mercurio con la ayuda de una micropipeta. Sobre 4 balones de aforo de 100 ml se coloca 1 ml, 2 ml, 3ml y 4 ml de la solución madre y luego aforar. Estos son los 4 estándares que se usan para la calibración del espectrofotómetro de absorción atómica.

3.8.6. *Proceso de remoción a través de fotocatalisis*

Para el proceso de remoción con TiO_2 a través del proceso de fotocatalisis se utilizó varias concentraciones. Las concentraciones usadas fueron 0,05 g, 0,175 g y 0.25 g. En el procedimiento para realizar el proceso de fotocatalisis se toma un balón de aforo de 500 ml en el cual se debe hacer una cama de agua con agua desionizada luego se añade 0,5 ml de mercurio y se afora hasta la mitad, se debe medir el pH y la conductividad de la solución. Luego, se debe pesar la concentración de TiO_2 respectivamente para cada prueba y adicionar esto a la solución anterior, se afora y por último medir el pH y conductividad luego de añadir el TiO_2 .

Una vez realizado este proceso la solución final debe ser vaciada en un vaso de precipitado de 500 ml la cual debe contener un agitador magnético. Esta solución se coloca sobre una plancha de agitación a nivel de revoluciones 3 y se debe colocar la lampara UV-A de 365 nm a una altura adecuada de forma que la luz incida sobre la solución en agitación. Es importante mantener cerrado este sistema de forma que solo la luz UV-A incida sobre la solución. Se saca alícuotas de 1 ml en los tiempos de 5,10, 15, 30, 60, 90, 120 y 240 min.

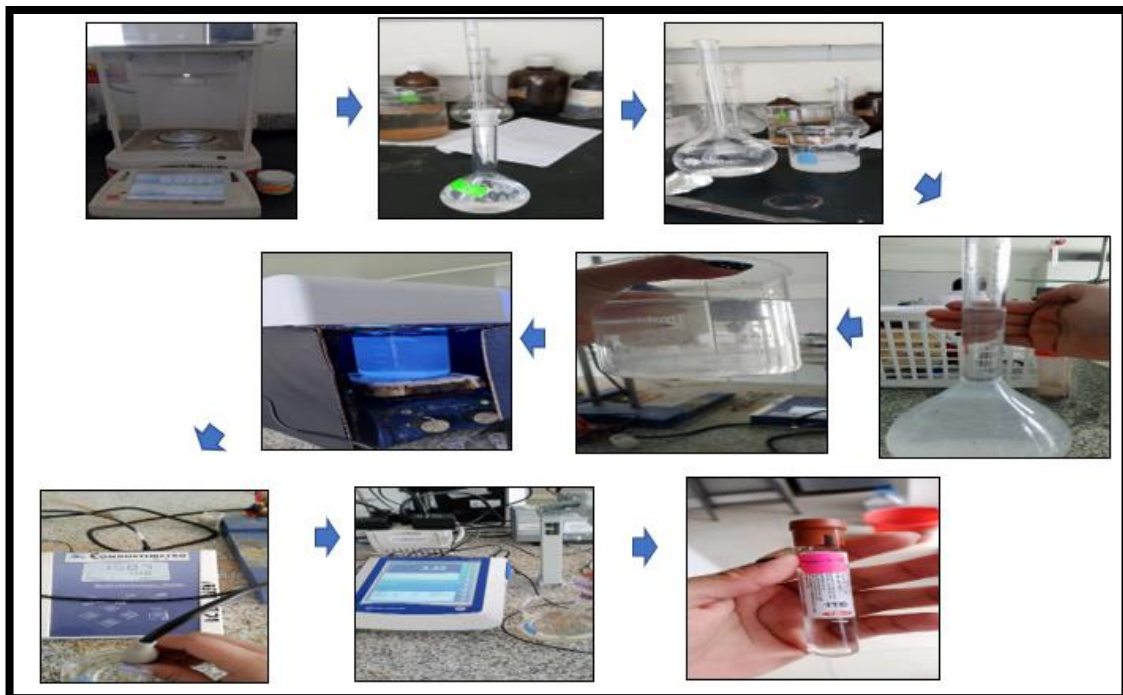


Ilustración 3-6: Proceso de remoción de Hg por fotocatalisis.

Realizado por: Paucar, N., 2024.

CAPÍTULO IV

4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

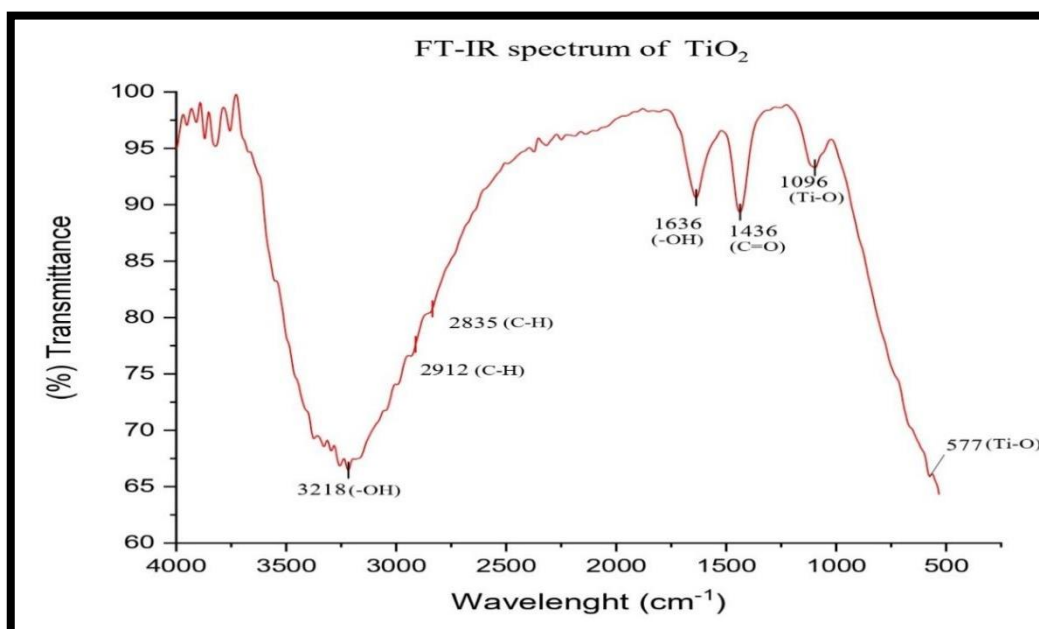


Ilustración 4-1: Caracterización Ftir de dióxido de titanio

Realizado por: Paucar, N., 2024.

4.1. Análisis FTIR de la muestra de dióxido de titanio (*TiO₂*)

La técnica de caracterización conocida como espectroscopia de transformada de Fourier en infrarrojo (FTIR) se emplea para obtener espectros infrarrojos que revelan información sobre la absorción, emisión y fotoconductividad de sólidos, líquidos y gases. En esta investigación de nanopartículas de *TiO₂* se utiliza el FTIR con la finalidad de analizar los posibles grupos funcionales presentes en las muestras sintetizadas.

En este trabajo de investigación se evidencia una banda asignada a la vibración de estiramiento Ti-O en 557 cm^{-1} que representa un pico característico de las NPs de *TiO₂* anatasa según la literatura de (Atif Irshad et al., 2021).

Se observa un pico en 3218 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo hidroxilo -OH. Además, el pico que aparece en 1636 cm^{-1} es atribuido a las vibraciones de flexión O-H del grupo OH. La presencia de grupos hidroxilo que provienen del agua adsorbida en la superficie de *TiO₂* según (Vetrivel et al., 2014). Además, a medida que aumenta el número de grupos hidroxilo en la superficie de las nanopartículas de *TiO₂*, los iones OH

aumentan, lo cual es responsable de una mayor portabilidad de electrones y por tanto, aumenta su actividad fotocatalítica (Irshad et al., 2020). Es decir que existe una mejora en la capacidad fotocatalítica, donde los electrones tienen un papel crucial y como resultado se tiene una mayor eficiencia en la capacidad de las nanopartículas para catalizar reacciones bajo influencia de la luz, como la degradación de contaminantes u otras transformaciones químicas.

Las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas muestran bandas de adsorción débiles correspondientes a modos vibratorios de especies orgánicas. Las bandas en 2900 y 2800 se atribuyen a la frecuencia característica de especies residuales que no fueron eliminadas completamente por el lavado con agua y etanol, a estos picos se asigna a las vibraciones de estiramiento C-H de grupos alcano. El pico existente en 1436 podría ser atribuido al grupo carboxilo (C=O), el grupo carboxilo también podría ser resultado de especies orgánicas residuales (Praveen et al., 2014).

En cuanto al pico obtenido en 1096 cm^{-1} en el espectro están asociados principalmente a vibraciones de Ti-O, lo cual evidencia la presencia de enlaces de O-Ti-O en las NPs de TiO_2 (Atif Irshad et al., 2021). Además, estudios previos según (Ambika & Sundrarajan, 2016; R. López & Gómez, 2012) respaldan esta asociación señalando que las vibraciones específicas en este rango están relacionadas con la estructura y composición de nanopartículas de TiO_2 . Se destaca que esta información proporciona detalles sobre los enlaces químicos presentes en las nanopartículas y contribuye a su caracterización de su estructura molecular.

4.2. Análisis SEM del tamaño de las nanopartículas de TiO_2

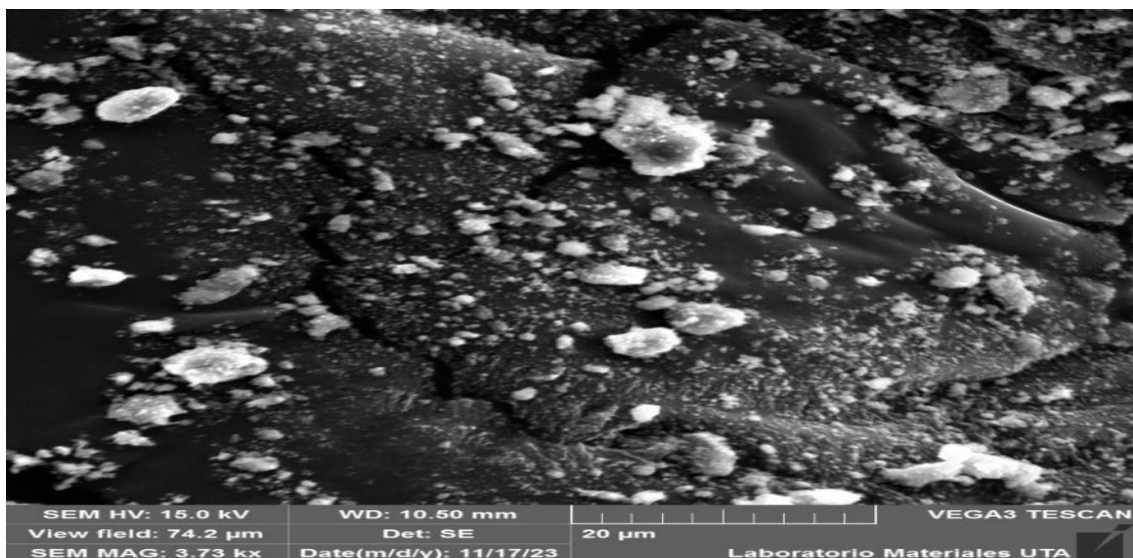


Ilustración 4-2: Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) a magnificación de 20 μm

Realizado por: Paucar, N., 2024.

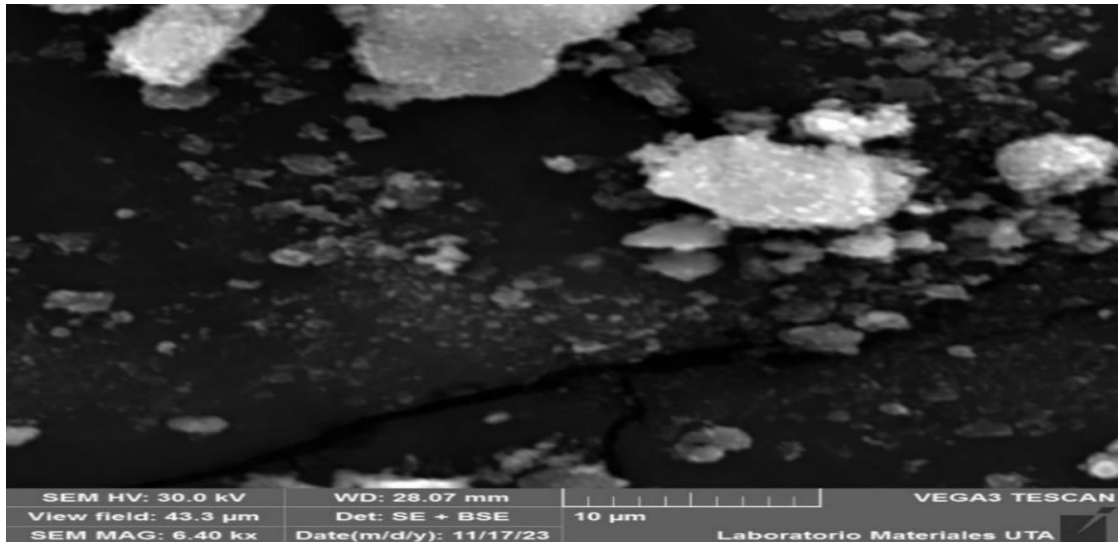


Ilustración 4-3: Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) a magnificación de 10 μm

Realizado por: Paucar, N., 2024.

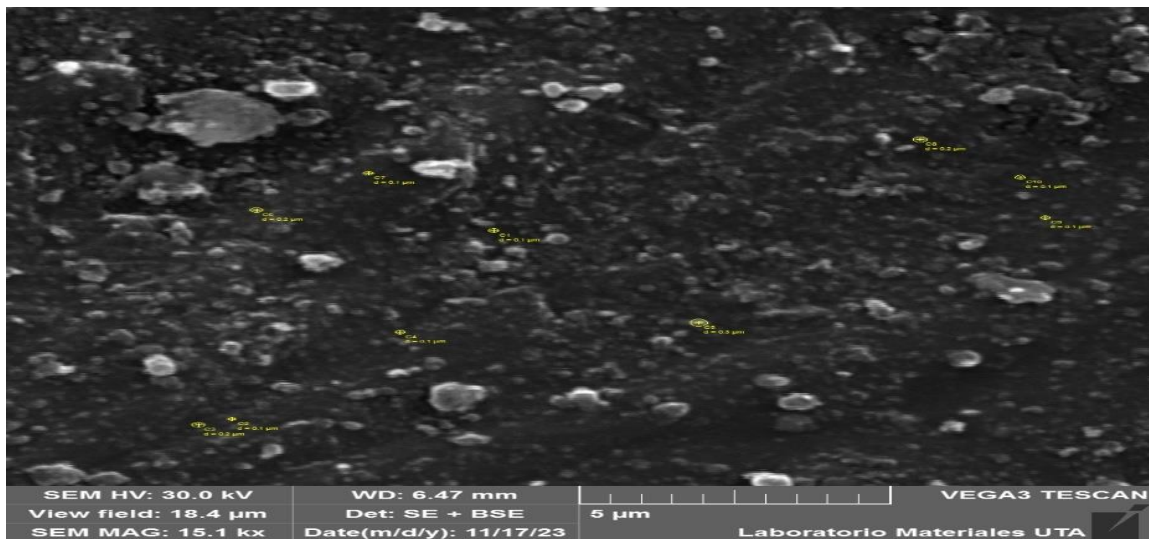


Ilustración 4-4: Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) a magnificación de 5 μm

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Utilizando microscopia electrónica de barrido, se analizó la estructura superficial de la muestra preparada de TiO_2 . Las figuras muestran micrografías SEM para diferentes magnificaciones. Se exhiben partículas grandes amorfas las cuales presentan una estructura desordenada. También se observan partículas más pequeñas de morfología esférica las cuales se encuentran aglomeradas. Al realizar 20 mediciones sobre la figura 15 con el programa ImageJ se observa que existen nanopartículas presentes en la muestra caracterizada. Estas nanopartículas medidas presentan un tamaño promedio de 88 nm y área promedio de 24420 nm^2 .

Tabla 4-1: Mediciones de las nanopartículas de TiO₂, en donde se muestra el diámetro y área superficial

Mediciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Promedio
Diámetro (nm)	99	84	77	58	97	86	94	94	91	92	80	78	94	87	86	97	99	82	93	85	87,65
Área superficial (nm ²)	30791	22167	18627	10568	29559	23235	27759	27759	26016	26591	20106	19113	27759	23779	23235	29559	30791	21124	27172	22698	24420

Realizado por: Paucar, N., 2024.

4.3. Análisis del proceso de adsorción del mercurio

4.3.1. Efecto de la masa

Para estimar el efecto de la masa del adsorbente sobre la remoción de Hg en las soluciones acuosas se efectuaron pruebas en donde se preparó soluciones a 1ppm (1000 $\mu\text{g/L}$) de concentración de mercurio en un volumen de 500 ml. A cada solución se le adicionó diferentes cantidades de adsorbente (NPs de TiO_2). Las cantidades de masa adicionadas fueron de 0.05 g, 0.175 g y 0.25 g y a cada solución con la concentración de mercurio mencionada se le aplicó el tratamiento de remoción a través de fotocátalisis, en el cual se tiene la solución en constante agitación y bajo radiación UV durante un tiempo de 2 horas.

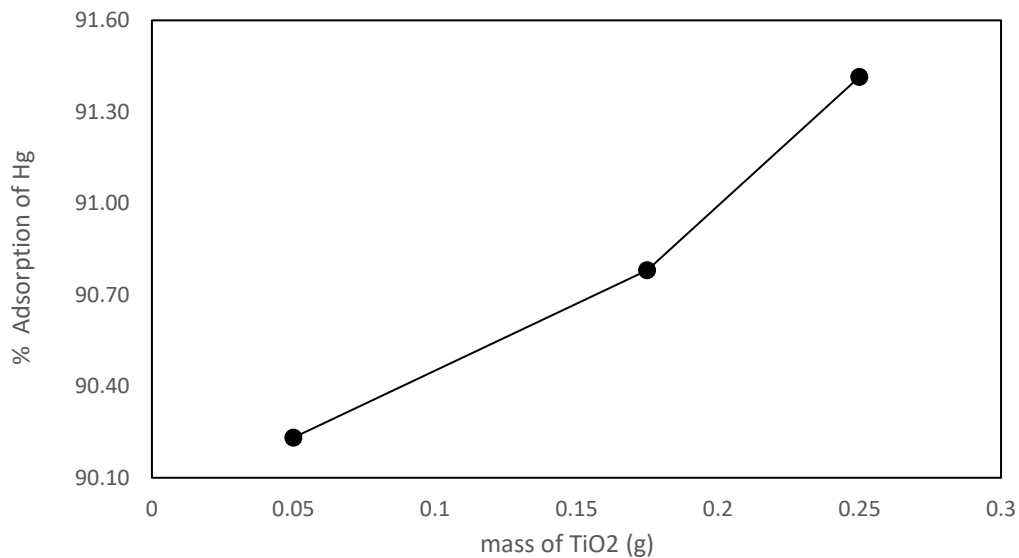


Ilustración 4-5: Efecto de la dosis del adsorbente sobre el porcentaje de adsorción evaluado en 0.05, 0.175 y 0.25 g de TiO_2 (condiciones: 1ppm de Hg)

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Para estimar la masa del adsorbente eficiente que se usa para la remoción de mercurio a través de fotocátalisis, se estimó masas de 0.05g, 0.175g, 0.25 g. Luego del proceso de remoción con fotocátalisis por un tiempo de 2 horas, se obtuvo los porcentajes de adsorción de mercurio, en donde se observa que para la masa mínima estimada (0,05g) se tiene un porcentaje de remoción de 90,23% y para la masa máxima estimada (0,25g) se tiene un porcentaje de adsorción de Hg de 92,42%. Se indica que no existe una diferencia significativa con respecto al porcentaje de adsorción, al considerar la masa mínima y máxima. Por lo cual, se estima que la cantidad apropiada de adsorbente para realizar la remoción de Hg (II) es de 0,05g debido a que es un valor óptimo para una máxima adsorción de Hg y además se requiere usar la mínima masa posible para el proceso de adsorción. Según la figura 16 se observa que el porcentaje de adsorción asciende a medida que la cantidad de adsorbente aumenta, lo cual se debe a un incremento de colisiones

entre los iones de Hg y las NPs de TiO₂ según (Khavidaki et al., 2017). Además, el trabajo de (Khavidaki et al., 2017) menciona que la masa eficiente para obtener la máxima adsorción de Hg es de 0,05 g de TiO₂ lo cual permite tener un precedente de que los resultados obtenidos en una investigación similar son reproducibles.

4.3.2. Efecto del tiempo de contacto

Al estimar la influencia que existe entre el tiempo sobre la remoción de Hg en soluciones acuosas, se efectuó una prueba en donde se preparó una solución a 1 ppm y a 10 ppm de Hg en un volumen de 500 ml con la masa optima del adsorbente de 0.05 g estimada anteriormente. Al aplicar el tratamiento de remoción con fotocatalisis, sobre la solución acuosa, se estimó realizar sobre un tiempo extendido de 4 horas con la finalidad de analizar la eficiencia de remoción conforme al tiempo. Durante el tiempo estimado de la remoción por fotocatalisis, se extrajeron alícuotas de 1 ml a 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos.

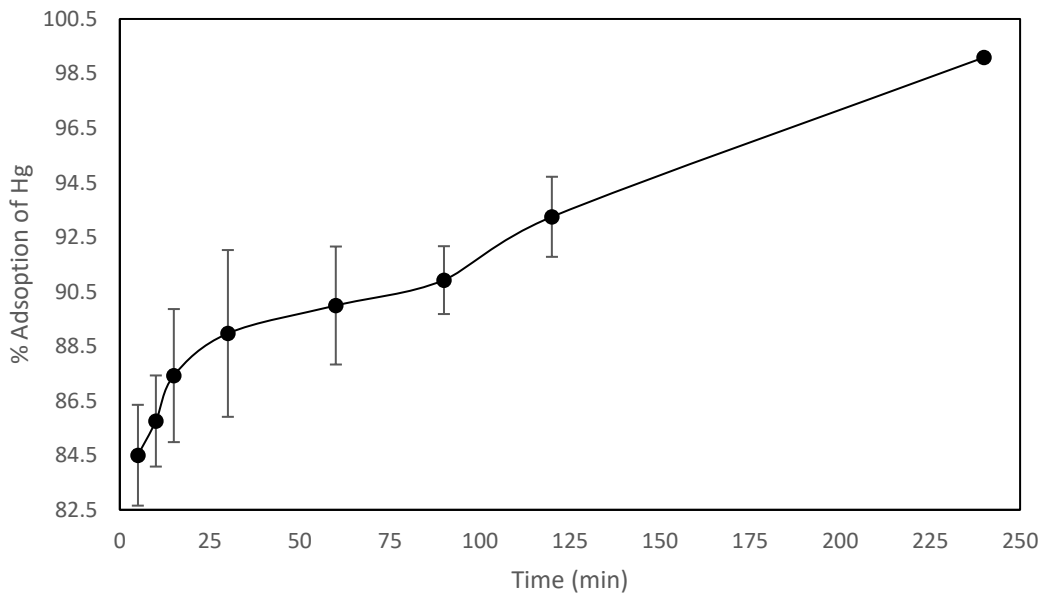


Ilustración 4-6: Efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de adsorción (Condiciones: 1ppm de Hg, dosis del adsorbente 0,05g)

Realizado por: Paucar, N., 2024.

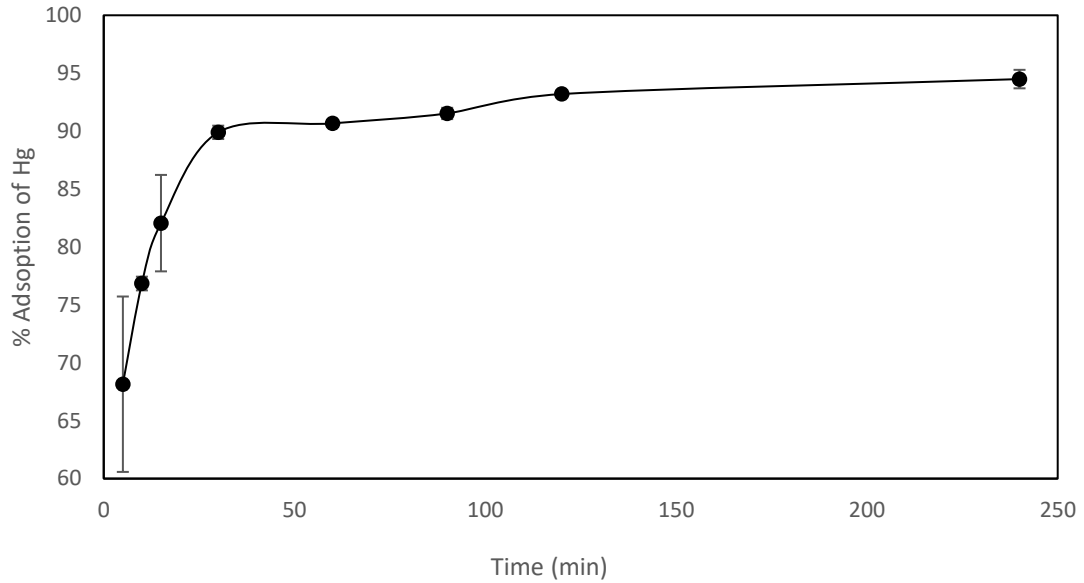


Ilustración 4-7: Efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de adsorción (Condiciones: 10 ppm de Hg, dosis del adsorbente 0,05g)

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Una vez que la reacción comienza, el proceso de adsorción y desorción de iones de Hg ocurren hasta que el equilibrio es alcanzado (Nghah & Fatinathan, 2010). Como se muestra en la figura 17 la capacidad de adsorción de Hg (II) aumenta conforme aumenta también el tiempo de contacto, esto ocurre hasta que se llega a un tiempo de 240 minutos, alcanzando una adsorción de 99,09%. Lo mismo ocurre en la figura 18 donde alcanza una adsorción máxima de 99,49% a los 240 minutos. Por tanto, se puede concluir que el sistema alcanza un tiempo de equilibrio de adsorción de iones de Hg (II) a los 240 minutos debido a que los iones de Hg tienen un mayor tiempo para que ocurra la adsorción sobre el adsorbente como menciona (Khavidaki et al., 2017). Por otra parte, un estudio similar indica que el tiempo de contacto de los iones de Hg sobre el adsorbente es directamente proporcional con el porcentaje de adsorción donde se llega a un tiempo de equilibrio donde al cabo de un tiempo no se tienen cambios significativos con respecto a porcentajes de adsorción como menciona (Ghasemi et al., 2012). Cabe recalcar que el tiempo de equilibrio estimado de 240 minutos se usa para todos los estudios de equilibrio siguientes en este trabajo.

4.4. Efecto de la concentración de Hg en la remoción

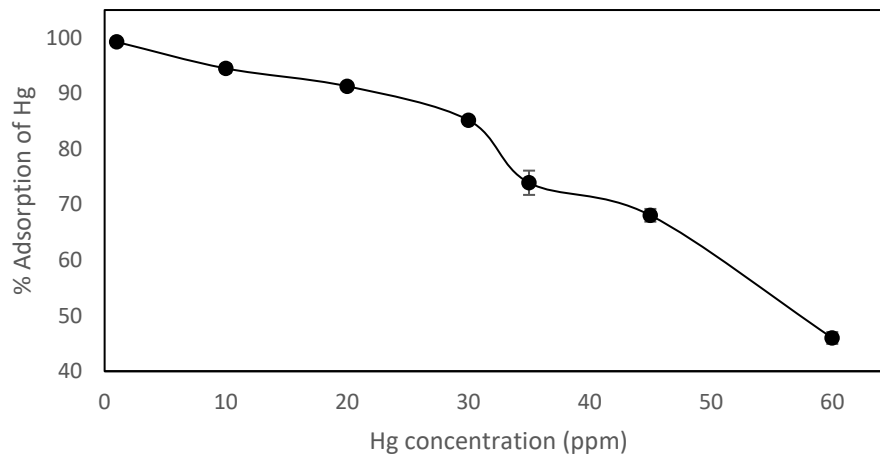


Ilustración 4-8: Efecto de la concentración inicial (ppm) de Hg sobre el porcentaje de adsorción (Condiciones: dosis del adsorbente 0.05g, tiempo: 240 minutos)

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Considerando un volumen de 500 ml, la masa eficiente del adsorbente (NPs de TiO_2) y el tiempo de equilibrio para la adsorción de Hg a través de fotocatalisis.

Al tener la concentración de Hg a 1 ppm sobre el volumen de 500 ml, se obtiene un porcentaje de 99,26 % lo cual representa un porcentaje alto de remoción. Por otra parte, se tiene que a medida que la concentración de Hg se incrementa a 10 ppm, aún se mantiene un porcentaje alto de remoción, aunque disminuido en un 5%. Es importante mencionar que, una adsorción que presente un porcentaje de remoción mayor al 70% es considerado un resultado favorable de remoción. Cuando la concentración inicial de Hg es aumentada en 60 veces, el porcentaje de remoción es de 45,98% lo cual representa una adsorción no muy eficiente. Cabe recalcar que el proceso de adsorción en este trabajo de investigación es sobre un sistema donde se tiene una solución de 500 ml y 0,05 g de TiO_2 .

Se observa en la figura 19 que, a medida que la concentración de Hg aumenta en la solución el porcentaje de adsorción de Hg disminuye. Con la gráfica se estima que se llega a un punto donde se tienen 45 ppm de Hg y la remoción deja de ser eficiente debido a las altas concentraciones. Resulta que, la concentración inicial del adsorbato (iones de Hg) es un factor determinante que puede afectar el porcentaje de adsorción. Esta tendencia se debe al incremento de los iones de Hg sobre el adsorbente, pues los sitios de adsorción se saturan rápidamente y la adsorción reduce su porcentaje (Khavidaki et al., 2017).

En un trabajo similar ocurre este mismo comportamiento, lo cual indica que la concentración inicial es un parámetro que afecta la adsorción de iones de Hg (Khavidaki et al., 2017)

4.5. Efecto del pH en la remoción

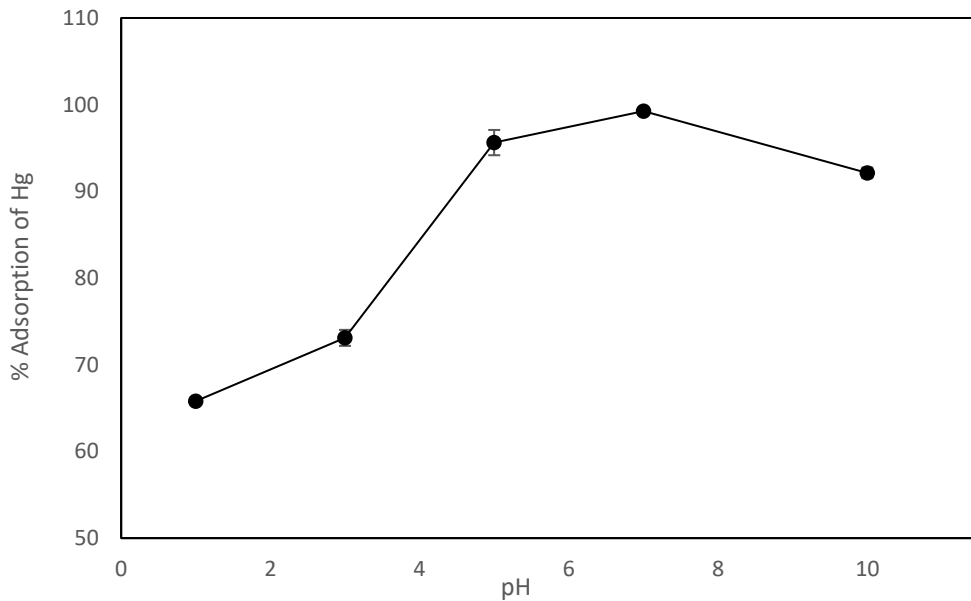


Ilustración 4-9: Efecto del pH sobre el porcentaje de adsorción de Hg (Condiciones: dosis del adsorbente 0.05g, tiempo:240 minutos, 1ppm de Hg)

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Para estimar el efecto del pH sobre la adsorción de mercurio se considera un volumen de solución de 500 ml, una masa del adsorbente de 0,05 g y 1 ppm de concentración de Hg. Al estimar la incidencia de pH se tomó alícuotas en pHs de: 1, 3, 5, 7 y 10. En este trabajo experimental, el pH de la solución fue ajustado en un rango de valores de 1 a 10 en donde se observa que la adsorción de iones de Hg (II) aumenta de 65,80% a 99,26% y luego ocurre una desorción que llega a 99,14%. Es decir que, el porcentaje de adsorción de iones de mercurio Hg (II) aumenta a medida que el pH aumenta de 1 a 7.

En la figura 20 se observa que en el medio ácido se tienen porcentajes de adsorción menores en comparación con el medio básico. Esto resulta debido a que, en un medio ácido hay un alto número de iones hidronio (H^+), que compiten con los iones de Hg (II) en la adsorción dentro de la superficie del adsorbente causando un decremento de adsorción. Por otro lado, en un medio básico, los iones hidronio se encuentran en menor cantidad por lo cual los iones que reaccionan mayoritariamente con el adsorbente son los iones de Hg (II), dando como resultado un mayor porcentaje de adsorción como menciona (Ghasemi et al., 2012).

Por otro lado, se observa que a valores de pH mayores a 7 la adsorción de iones de Hg (II) disminuye ligeramente, lo cual se atribuye a la formación de especies de hidroxilo como $[Hg(OH)]^+$ o $Hg(OH)_2$ dentro de la solución. Estas especies hidroxilo pueden competir con los iones de Hg en la superficie del TiO_2 lo que resulta una disminución en los iones de Hg adsorbidos (J. Zhang & Bishop, 2002). En consecuencia, el pH de la solución es uno de los mayores factores que influyen la capacidad de adsorción de compuestos que pueden ser ionizados, es decir que puede afectar la carga superficial del material e influir sobre la ionización de los compuestos presentes en la solución. Ácidos o especies alcalinas pueden cambiar la superficie química del adsorbente por la reacción con los grupos de la superficie, lo cual conduce a alteraciones significativas en la adsorción que depende del pH (K. P. Singh et al., 2008).

4.5.1. Efecto de la temperatura

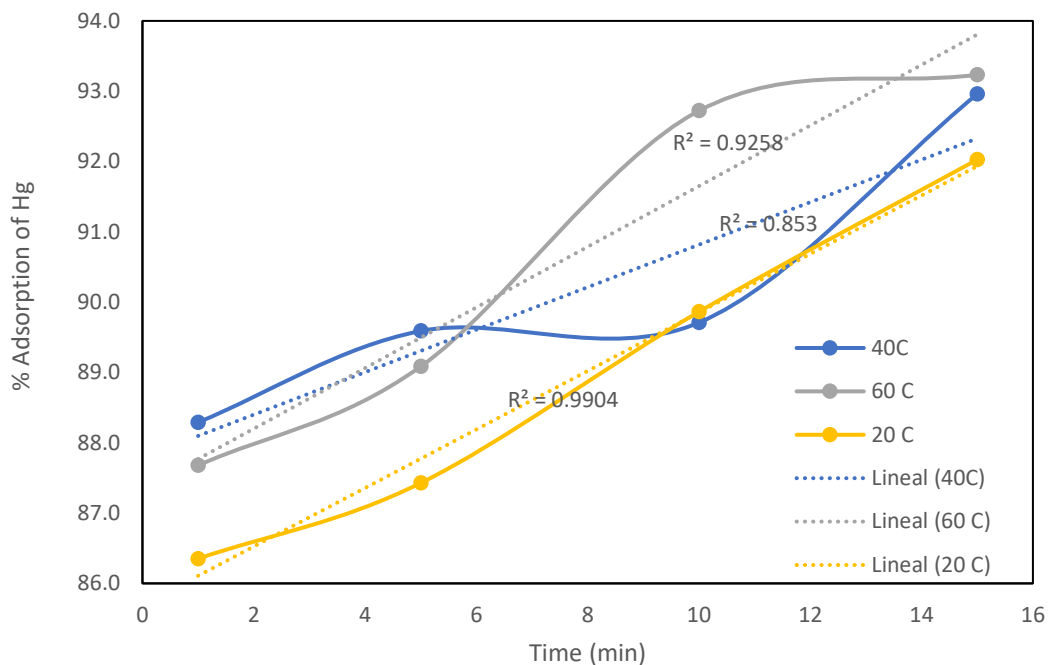


Ilustración 4-10: Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de adsorción de Hg (Condiciones: 1 ppm de Hg, dosis del adsorbente 0.05g)

Realizado por: Paucar, N., 2024.

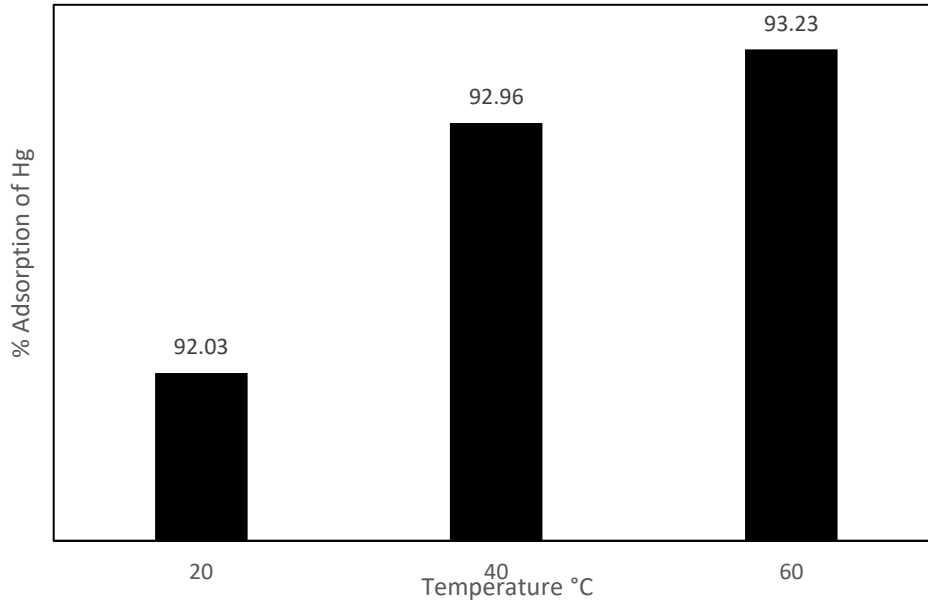


Ilustración 4-11: Porcentaje de adsorción de Hg a temperaturas de 20, 40 y 60 ° C

Realizado por: Paucar, N., 2024.

El efecto de la temperatura sobre la adsorción de iones de Hg (II) a través de TiO₂ fue probado a temperaturas de 20, 40 y 60 °C. Se tiene que la capacidad de adsorción aumenta de 92.03%, 92.96%, 93.23% respectivamente. Este pequeño cambio puede deberse a la alta frecuencia de las colisiones a estas temperaturas lo cual conduce a una ligera sorción (Bulgariu et al., 2008).

De manera general, en el sistema para la adsorción de iones de Hg a través de TiO₂ no se observa una influencia significativa de la temperatura al estudiar su efecto en un rango de 20-60 °C. Entonces, se establece que la variación de temperaturas en la adsorción del metal no representa un efecto significativo, por lo cual el factor temperatura no es determinante en la adsorción.

4.6. Isotermas de la variación de capacidad de adsorción

4.6.1. *Isotermas de Langmuir e Isotermas de Freundlich*

Para el estudio de la adsorción de un nanomaterial, se estudian modelos teóricos como las isotermas de adsorción en las cuales se establecen ajustes con los resultados experimentales obtenidos. Los modelos usados en este trabajo son: el modelo de isoterma de Langmuir y el modelo de Freundlich.

El modelo de Langmuir es utilizado en forma lineal para analizar los datos experimentales. En este modelo la variable q_m (mg/g) es la capacidad de adsorción máxima de la isoterma de Langmuir que tiene el nanomaterial (Khavidaki et al., 2017).

Ec: 1

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e}$$

Donde C_e (mg/L) es la concentración en equilibrio del adsorbato en la solución; q_e (mg/g) es la cantidad de Hg adsorbido por unidad de masa del adsorbente; K_L (L/mg) es la constante de la isoterma de Langmuir que está relacionada a la energía de sorción.

En la grafica $\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e da como resultado una línea recta en donde se indica la isoterma de adsorción de Langmuir. De la figura 23 la constante de isoterma de Langmuir K_L y q_m pueden ser calculados a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica respectivamente.

La isoterma de adsorción de Langmuir puede ser expresada en términos del factor de separación (R_L) la cual es una constante adimensional como menciona (Ghasemi et al., 2012b) dada por la fórmula:

Ec: 2

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de iones de mercurio y K_L es la constante isoterma de Langmuir. El valor de R_L establece si el tipo de isoterma resulta favorable ($0 < R_L < 1$), no favorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$) o irreversible ($R_L = 0$) como menciona (Ghasemi et al., 2012a).

Por otra parte, el modelo de Freundlich se usa para estudiar la intensidad de adsorción de los iones de Hg hacia el TiO₂. La forma lineal que representa este modelo está dado por la ecuación (3).

Ec: 3

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Donde K_f es la constante de Freundlich la cual es un indicador de la capacidad de sorción y n representa la intensidad de adsorción que caracteriza la afinidad del ion metálico hacia el adsorbente.

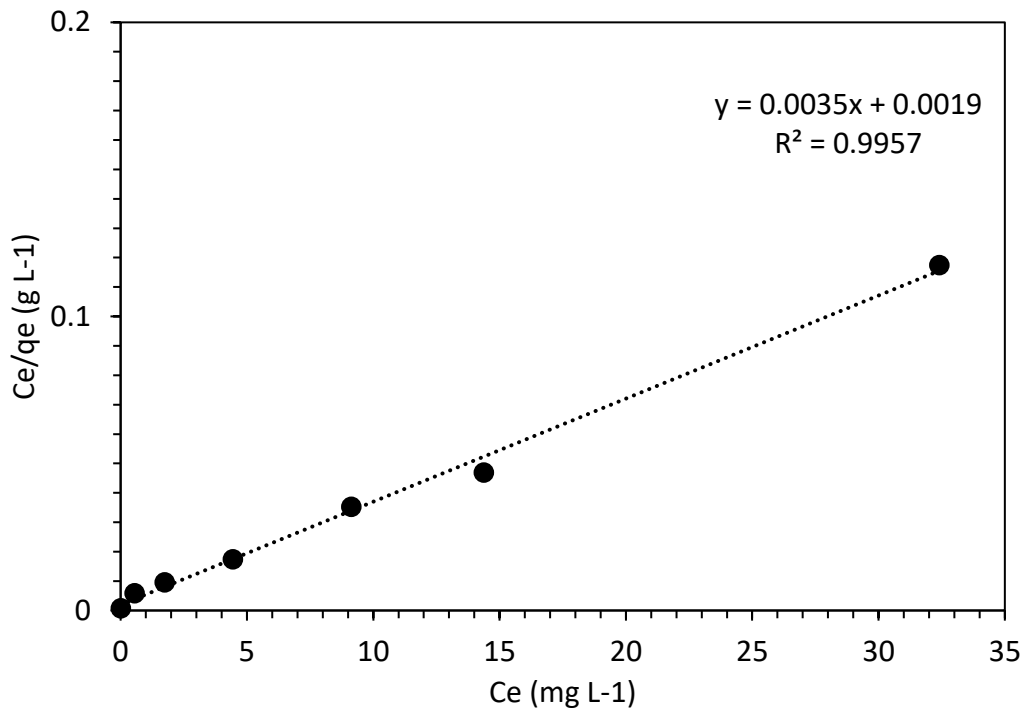


Ilustración 4-12: Isoterma de adsorción de Langmuir para Hg (II) sobre nanopartículas de TiO₂

Realizado por: Paucar, N., 2024.

La grafica de $\log q_e$ vs $\log C_e$ da como resultado una línea recta que indica la isoterma de adsorción de Freundlich. De la figura 24 las constantes de Freundlich K_f y n se pueden determinar a partir de la intersección y pendiente(Bulgariu et al., 2008).

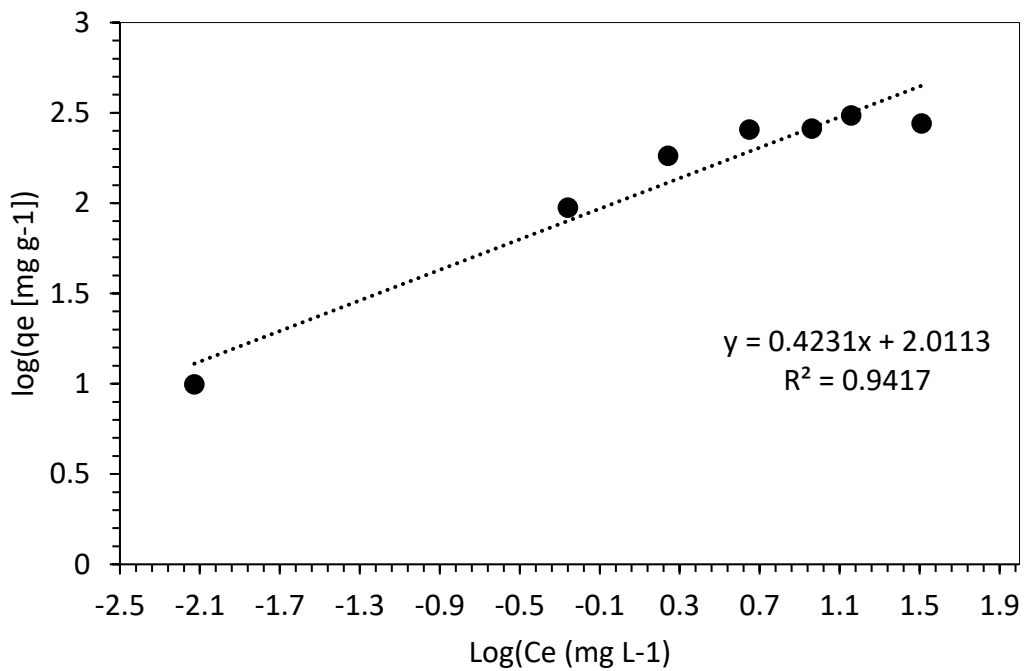


Ilustración 4-13: Isoterma de adsorción de Freundlich para Hg (II) sobre nanopartículas de TiO₂

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Las figuras 23 y 24, muestran la variación de la capacidad de adsorción del TiO₂ con respecto a la concentración del adsorbato (iones de Hg) las cuales se encuentran ajustadas a las isothermas de Freundlich y Langmuir. Se muestra, además, la ecuación de regresión lineal para ambos modelos de isothermas y su correspondiente coeficiente de correlación.

Se observa que el modelo de Langmuir es el que tiene mayor ajuste debido a que su coeficiente de correlación es de $R^2 = 0,996$ y la capacidad de adsorción q_m es de 285,71 (mg/g) y la constante de Langmuir K_L es de 1,84 (L/mg)

Tabla 4-2: Valores de las constantes del modelo de Langmuir para la adsorción de Hg (II) por TiO₂

Modelo	Qm (mg/g)	Kl (L/mg)	R^2
Langmuir	285,71	1,84	0,996

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Tabla 4-3: Valores de las constantes del modelo de Freundlich para la adsorción

Modelo	Kf	n	R^2
Freundlich	102,64	2,36	0,942

Realizado por: Paucar, N., 2024.

La isoterma de Langmuir puede ser expresada en función del factor de separación. En la figura 25 se muestra que el factor de separación se encuentra en un rango de $0 < R_L < 1$, lo cual indica que la adsorción de mercurio por las NPs de TiO₂ es considerado un proceso de adsorción favorable.

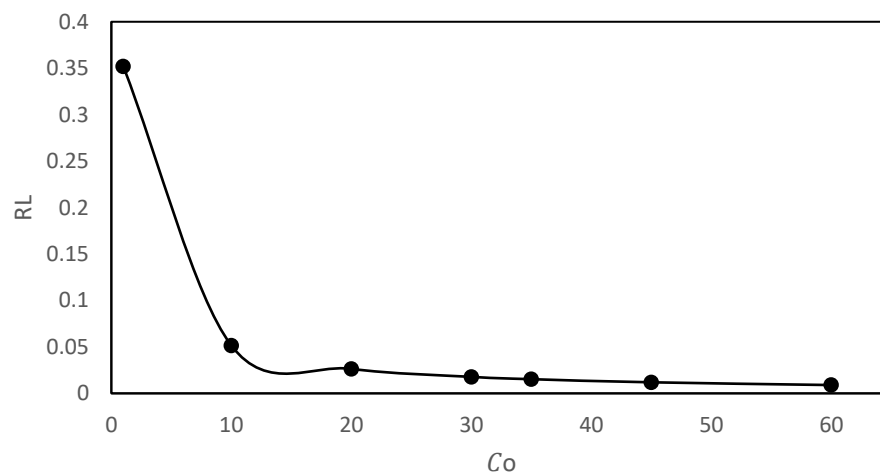


Ilustración 4-14: Factor de separación para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO₂

Realizado por: Paucar, N., 2024.

4.7. Ajuste a modelos cinéticos

El estudio de la cinética de adsorción identifica la capacidad de adsorción del adsorbente conforme el tiempo. Este estudio se usa para establecer los mecanismos de adsorción que ocurren en un sistema. Los modelos cinéticos más usados para describir el comportamiento cinético de la adsorción son: cinética de adsorción de Pseudo-primer orden y cinética de adsorción de Pseudo segundo orden (Tubón, 2021).

La ecuación de pseudo-primer orden esta expresada por la ecuación (4):

Ec: 4

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 * t$$

En donde q_e y q_t corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t en (mg/g), k_1 (min^{-1}) representa la constante de velocidad de pseudo-primer orden, t es el tiempo de adsorción (min)(Valdivia, 2022).

El modelo de pseudo-segundo orden establece que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos en el adsorbente. Así que, la velocidad de adsorción del adsorbente está controlada por medio de adsorción química. La ecuación que representa este modelo es la siguiente:

Ec: 5

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

En donde, k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g/mg} \times \text{min}$), t es el tiempo de adsorción (min)(M. Zambrano & Pérez, 2023).

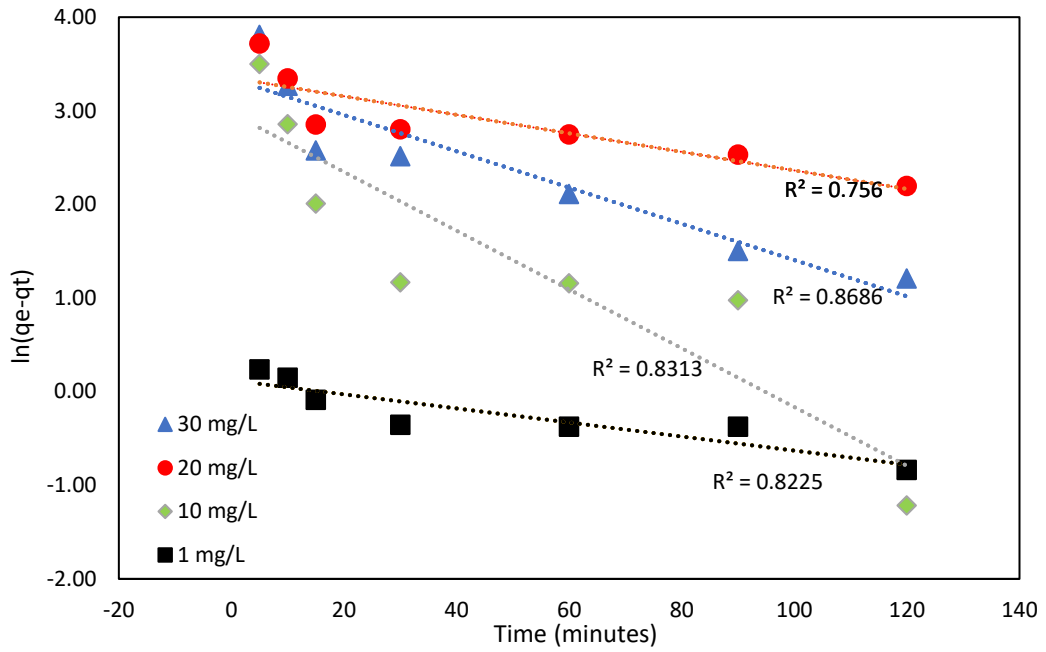


Ilustración 4-15: Cinética de pseudo-primero orden para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO₂

Realizado por: Paucar, N., 2024.

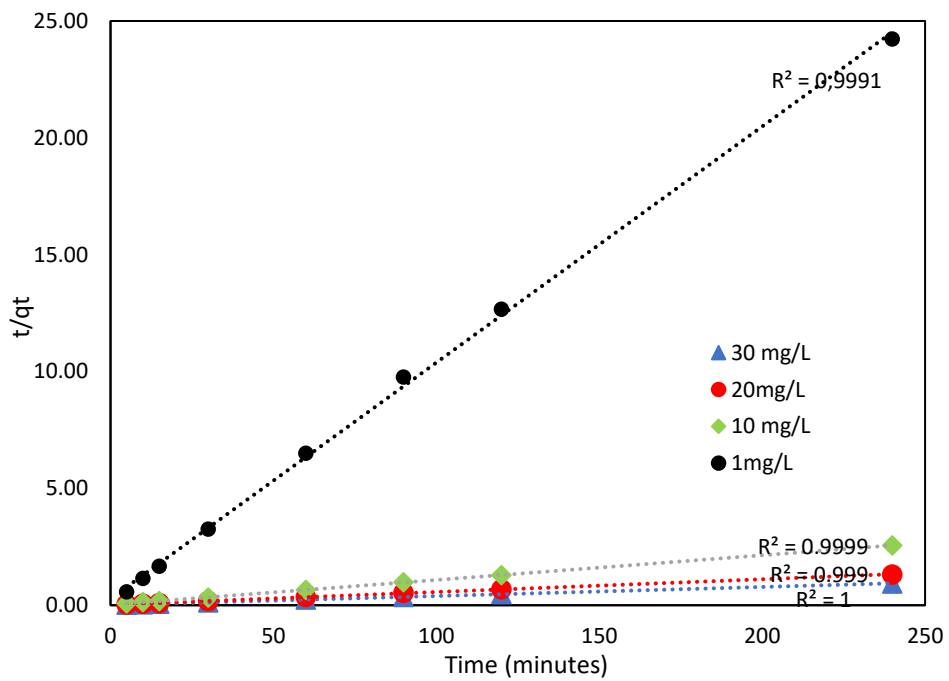


Ilustración 4-16: Cinética de pseudo-segundo orden para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO₂

Realizado por: Paucar, N., 2024.

El estudio cinético evalúa el tiempo de contacto del adsorbente con el porcentaje de adsorción de iones de Hg. Así, el modelo que mejor describió la cinética del proceso de adsorción es el modelo cinético de pseudo segundo orden debido a que su coeficiente de correlación es $R^2 = 0.99$. A partir de la figura 27 y con la ecuación de regresión lineal se puede calcular los valores de q_e y k_2 para las diferentes concentraciones de iones de Hg.

Tabla 4-4: Parámetros de la cinética de pseudo-segundo orden para la adsorción de Hg (II) por nanopartículas de TiO₂.

Concentración de Hg (ppm)	m (pendiente)	b (ordenada)	q_e	k_2
1 ppm	0,101	0,2798	9,90	0,036
10 ppm	0,0106	0,0235	94,34	0,005
20 ppm	0,0055	0,0185	181,82	0,002
30 ppm	0,0039	0,0058	256,41	0,001

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Al tener en cuenta que el modelo de pseudo-segundo orden establece que la velocidad de reacción es controlada por quimisorción, se puede denotar que el mecanismo de adsorción de iones Hg por TiO₂ está determinado por un fenómeno químico en donde existe un intercambio de iones entre adsorbente (TiO₂) y el adsorbato (iones de Hg) como menciona (Whitaker et al., 2020).

4.8. Determinación de los parámetros termodinámicos

De manera general, se tiene que para estudiar una reacción se inicia con un estudio termodinámico que determina si una reacción es factible o no. Este estudio indica el uso de parámetros termodinámicos como; la variación de la energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0), la variación de entalpía (ΔH^0), y la variación de entropía (ΔS^0). La ΔG^0 está determinada por la siguiente ecuación:

Ec: 6

$$\Delta G^0 = -RTL \ln K_c$$

En donde K_c puede ser calculado por $K_c = \frac{q_e}{C_e}$, T es la temperatura absoluta; $R \left(\frac{kJ}{mol} K \right)$ es la constante de los gases y $K_c \left(\frac{L}{mol} \right)$ es la constante de equilibrio termodinámico.

La entalpía y entropía estándar son definidas por la siguiente ecuación:

Ec: 7

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

En donde la entalpia y entropía puede ser calculada de la grafica $\ln K_c$ vs $\frac{1}{T}$ con la ecuación de la regresión lineal considerando la pendiente y su intercepto (Bulgariu et al., 2008).

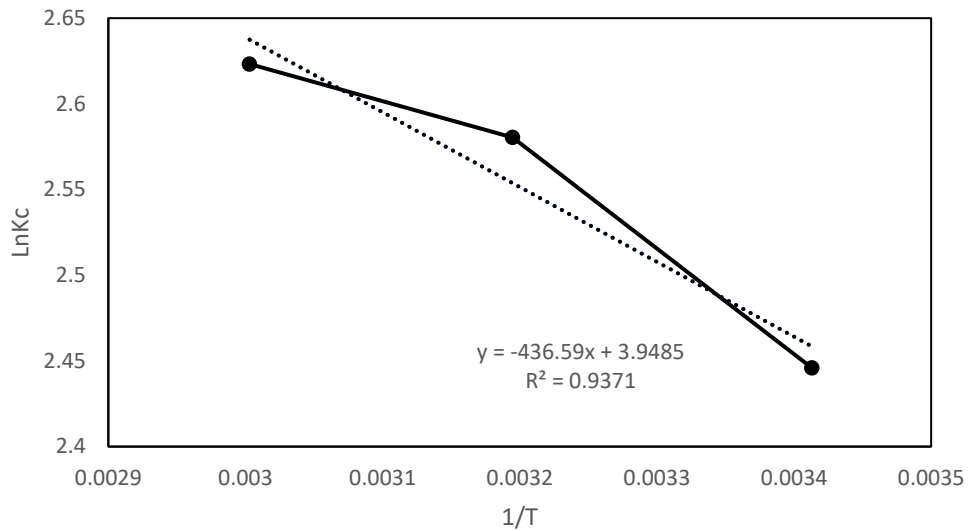


Ilustración 4-17: Gráfico $\ln K_c$ vs $1/T$ de los parámetros termodinámicos para la adsorción de Hg (II) por nanopartículas de TiO₂

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Tabla 4-5: Parámetros termodinámicos para la adsorción de iones de Hg (II) por nanopartículas de TiO₂

T(K)	$\ln K_c$	$\Delta G^0(kJ/mol)$	$\Delta H^0(kJ/mol)$	$\Delta S^0(J/mol.K)$
293	2,446	-5,96	3,63	32,83
313	2,580	-6,71		
333	2,623	-7,26		

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Se observa que los valores de $\Delta G^0(kJ/mol)$ para la adsorción de Hg a través de TiO₂ se encuentran en un rango de -5,96 a -7,26 kJ/mol lo cual sugiere un proceso de adsorción física que está asociada con las interacciones electrostáticas entre los iones de Hg y la superficie del adsorbente. Por otro lado, los valores negativos de ΔG^0 indican que es una reacción de naturaleza espontánea, el valor positivo de ΔH confirma que es una reacción endotérmica y ΔS muestra un aumento general de entropía en el sistema (Ghasemi et al., 2012).

4.9. Prueba de normalidad Shapiro-Wilk

Tabla 4-6: Análisis descriptivo para las cinéticas de adsorción para 1, 10, 20 y 30 ppm de Hg(II)

Estadísticos descriptivos							
	N	Mínimo	Máximo	Media		Desviación Estándar	Varianza
	Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico	Error Estándar	Estadístico	Estadístico
PPM_30	8	70,46	85,55	80,8325	1,76110	4,98115	24,812
PPM_20	8	70,74	91,35	82,5538	2,20408	6,23408	38,864
PPM_10	8	60,58	93,69	85,2675	4,04523	11,44163	130,911
PPM_1	8	86,35	99,05	91,7200	1,42592	4,03311	16,266
N válido (por lista)	8						

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Tabla 4-7: Resultados de la prueba de normalidad para datos de la cinética de adsorción a 1, 10, 20 y 30 ppm de Hg.

Pruebas de normalidad						
	Kolmogórov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
PPM_30	0,276	8	0,073	0,847	8	0,088
PPM_20	0,257	8	0,127	0,939	8	0,596
PPM_10	0,300	8	0,032	0,755	8	0,009
PPM_1	0,206	8	,200*	0,950	8	0,708

*. Esto es un límite inferior de la significación verdadera.
a. Corrección de significación de Lilliefors

Realizado por: Paucar, N., 2024.

Tras observar que el tamaño de la muestra es menor que 50 se emplea la prueba de normalidad de Shapiro Wilk. En la tabla 8, se puede observar que el valor de significancia (p) está por encima de 0,05 lo cual significa que las variables siguen una distribución normal ya que el $p\text{-valor} > \alpha$ (0,05)

Entonces al analizar las cinéticas de adsorción a diferentes concentraciones de iones de Hg adsorbido por el TiO₂ en soluciones acuosas se obtiene un p-valor (sig) $> 0,05$ de forma que se acepta la hipótesis nula planteada en esta metodología estadística, lo que significa que los valores de las variables analizadas siguen una distribución normal o distribución de Gauss, donde la mayoría de los valores se agrupan alrededor de la media siendo la distribución simétrica respecto a la media. Con este estudio se establece que mediante las cinéticas de adsorción se puede evidenciar que existen diferencias significativas con respecto a la absorción de iones de Hg por el TiO₂ a diferente ppm de Hg en la solución acuosa.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Se implementó un método de síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio TiO₂ a partir de oxisulfato de titanio $Ti(SO_4)_2$ a través del método sol gel. Se estableció que un parámetro importante para la síntesis de este nanomaterial es la temperatura de calcinación, debido a que se encontró que a una temperatura de 500 C durante 30 minutos es suficiente para obtener material con dimensiones en el rango de las nanopartículas. Por otra parte, los resultados obtenidos confirman que las NPs de TiO₂ pueden remover iones de Hg (II) de soluciones acuosas.

De las caracterizaciones por FTIR y SEM se reveló la obtención de TiO₂ por los enlaces representativos que aparecen en el espectro infrarrojo y además se evidenció la presencia de nanopartículas con un diámetro promedio de 87,65 nm.

De las pruebas realizadas para remover Hg, se encontró que la adsorción de iones de Hg (II) por parte de NPs de TiO₂ son fuertemente dependientes de parámetros como la dosis del adsorbente (masa del TiO₂), tiempo de contacto, concentración de iones de Hg (II) y pH. Se observó que la temperatura no es un factor que afecta significativamente al porcentaje de adsorción. Se establece que las condiciones óptimas para remover Hg (II) son: dosis del adsorbente de 0.05 g, tiempo de contacto 240 min. Por otra parte, se determina que a un pH de 5 y 7 se obtienen adsorciones por encima del 95% lo cual resulta altamente efectivo. Y además, la concentración (ppm) de Hg (II) sobre la solución acuosa es un factor determinante para la adsorción, ya que se observó que a medida que la concentración de Hg (II) aumenta en la solución, la capacidad de adsorción de las NPs de TiO₂ disminuye considerablemente.

De acuerdo con el análisis de las isothermas de Freundlich y Langmuir se encontró que los datos de adsorción de Hg (II) por TiO₂ se ajustan al modelo de Freundlich donde se indica que la capacidad máxima de adsorción q_m del nanomaterial es de 285,71 (mg/g) y que la constante de Langmuir K_L es de 1,84 (L/mg), además el factor de separación esta entre $0 < R_L < 1$, por lo que se considera un proceso de adsorción favorable. El estudio cinético revela que el modelo de cinética de adsorción del Hg (II) por las NPs de TiO₂ corresponde al modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo cual denota que la velocidad de la reacción es controlada por quimisorción y que el mecanismo de adsorción de iones de Hg (II) por TiO₂ está determinado por un fenómeno químico. Del estudio de los parámetros termodinámicos se encuentra que la reacción de adsorción

es endotérmica. Por otra parte, del análisis estadístico se encuentra que los valores de las variables estudiadas en este trabajo siguen una distribución normal.

5.2. Recomendaciones

Debido a que se observó una disminución de adsorción de Hg por el TiO₂ a medida que la concentración de Hg (II) aumenta en la solución acuosa se recomienda hacer pruebas aumentando la dosificación de TiO₂ para explorar de mejor manera el límite de adsorción a una mayor masa de TiO₂.

Se puede establecer un estudio más exhaustivo evaluando parámetros como el efecto del tamaño de las nanopartículas de TiO₂ sobre la adsorción de Hg (II) con la finalidad de analizar la interacción de los iones Hg (II) con el área superficial de las nanopartículas.

BIBLIOGRAFÍA

1. **ABBASIZADEH, S., KESHTKAR, A. R., & MOUSAVIAN, M. A.** Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by a novel cast PVA/TiO₂ nanohybrid adsorbent functionalized with amine groups. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1656–1664. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.08.013>
2. **AMBIKA, S., & SUNDRARAJAN, M.** [EMIM] BF₄ ionic liquid-mediated synthesis of TiO₂ nanoparticles using Vitex negundo Linn extract and its antibacterial activity. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 986–992. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.06.079>
3. **ATIF IRSHAD, M., NAWAZ, R., ZIA UR REHMAN, M., ADREES, M., RIZWAN, M., ALI, S., AHMAD, S., & TASLEEM, S.** Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 212, 111978. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111978>
4. **BALALI-MOOD, M., NASERI, K., TAHERGORABI, Z., KHAZDAIR, M. R., & SADEGHI, M.** Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, 12, 643972. <https://doi.org/10.3389/FPHAR.2021.643972/BIBTEX>
5. **BASU, N., HORVAT, M., EVERS, D. C., ZASTENSKAYA, I., WEIHE, P., & TEMPOWSKI, J.** A state-of-the-science review of mercury biomarkers in human populations worldwide between 2000 and 2018. *Environmental Health Perspectives*, 126(10). <https://doi.org/10.1289/EHP3904>
6. **BETANCUR, C., HERNÁNDEZ, V., & ROBINSON, B.** Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*. <http://scielo.sld.cu/pdf/ibi/v35n4/ibi09416.pdf>
7. **BHATERIA, R., & SINGH, R.** A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100845. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100845>
8. **BULGARIU, L., RĂȚOI, M., BULGARIU, D., & MACOVEANU, M.** *Equilibrium Study of Pb(II) and Hg(II) Sorption from Aqueous Solutions by Moss Peat*. 7(5), 511–516. <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>
9. **CHEN, X., & MAO, S.** *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959 | 10.1021/cr0500535. 7. <https://sci-hub.ru/10.1021/cr0500535>
10. **COVALIU-MIERLĂ, C. I., PĂUNESCU, O., & IOVU, H.** Recent Advances in Membranes Used for Nanofiltration to Remove Heavy Metals from Wastewater: A Review. *Membranes 2023*, Vol. 13, Page 643, 13(7), 643. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13070643>
11. **GAMMOUDI, I., BLANC, L., MOROTÉ, F., GRAUBY-HEYWANG, C., BOISSIÈRE, C., KALFAT, R., REBIÈRE, D., COHEN-BOUHACINA, T., & DEJOURS, C.** High sensitive

mesoporous TiO₂-coated love wave device for heavy metal detection. *Biosensors & Bioelectronics*, 57, 162–170. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2013.12.024>

12. **GARCÍA, G.** *Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente*. <https://ocw.unican.es/pluginfile.php/868/course/section/485/Contaminacion%2520de%2520agua.pdf>
13. **GARCÍA, M.** *Biología y Geología*. https://www.researchgate.net/profile/Manuel-Rodriguez-80/publication/263925744_La_hidrosfera_El_ciclo_del_agua_La_contaminacion_del_agua_Metodos_de_analisis_y_depuracion_El_problema_de_la_escasez_del_agua/links/5486d67c0cf2ef34478c2e1e/La-hidrosfera-El-ciclo-del-agua-La-contaminacion-del-agua-Metodos-de-analisis-y-depuracion-El-problema-de-la-escasez-del-agua.pdf
14. **GARCÍA RODRÍGUEZ, M.** *La hidrosfera. El ciclo del agua. La contaminación del agua, métodos de análisis, el problema de la escasez.* (pp. 12–14). https://www.researchgate.net/profile/Manuel-Rodriguez-80/publication/263925744_La_hidrosfera_El_ciclo_del_agua_La_contaminacion_del_agua_Metodos_de_analisis_y_depuracion_El_problema_de_la_escasez_del_agua/links/5486d67c0cf2ef34478c2e1e/La-hidrosfera-El-ciclo-del-agua-La-contaminacion-del-agua-Metodos-de-analisis-y-depuracion-El-problema-de-la-escasez-del-agua.pdf
15. **GHA SEMI, Z., SEIF, A., AHMADI, T. S., ZARGAR, B., RASHIDI, F., & ROUZBAHANI, G. M. (2012a).** Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Hg(II) by nano-TiO₂ from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 23(2), 148–156. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2011.01.004>
16. **GHA SEMI, Z., SEIF, A., AHMADI, T. S., ZARGAR, B., RASHIDI, F., & ROUZBAHANI, G. M. (2012b).** Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Hg(II) by nano-TiO₂ from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 23(2), 148–156. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2011.01.004>
17. **GIBB, H., & O'LEARY, K. G.** Mercury exposure and health impacts among individuals in the artisanal and small-scale gold mining community: A comprehensive review. *Environmental Health Perspectives*, 122(7), 667–672. <https://doi.org/10.1289/EHP.1307864>
18. **GULDIN, S.** *Inorganic Nanoarchitectures by Organic Self-Assembly*. . <https://sci-hub.se/10.1007/978-3-319-00312-2>
19. **GUPTA, S. M., & TRIPATHI, M.** A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, 10(2) | 10.2478/S11532-011-0155-y. <https://sci-hub.se/10.2478/S11532-011-0155-y>
20. **HASANZADEH KAFSHGARI, M., & GOLDMANN, W. H.** *Insights into Theranostic Properties of Titanium Dioxide for Nanomedicine*. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0362-1>

21. **INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT).** *Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales*. Madrid. <https://www.icms.us-csic.es/sites/icms.us-csic.es/files/SST%20con%20nanomateriales.pdf>
22. **IRSHAD, M. A., NAWAZ, R., ZIA UR REHMAN, M., IMRAN, M., AHMAD, J., AHMAD, S., INAM, A., RAZZAQ, A., RIZWAN, M., & ALI, S.** Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles by chemical and green methods and their antifungal activities against wheat rust. *Chemosphere*, 258. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127352>
23. **KHAVIDAKI, D., MOHAMMADI, M., & AFSHAR, E.** Removal of Hg (I) and Hg (II) Ions from Aqueous Solutions, Using TiO₂ Nanoparticles. *Pollution*, 3(3), 505–516. <https://doi.org/10.7508/pj.2017.03.014>
24. **KHULBE, K. C., & MATSUURA, T.** Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied Water Science* 2018 8:1, 8(1), 1–30. <https://doi.org/10.1007/S13201-018-0661-6>
25. **KOLAHALAM, L. A., KASI VISWANATH, I. V., DIWAKAR, B. S., GOVINDH, B., REDDY, V., & MURTHY, Y. L. N.** Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2182–2190. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.07.371>
26. **LI, R., WU, H., DING, J., FU, W., GAN, L., & LI, Y.** Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants *OPEN*. <https://doi.org/10.1038/srep46545>
27. **LINSINGER, THOMAS, ROEBBEN, GERT., GILLILAND, DOUGLAS., CALZOLAI, LUIGI., ROSSI, F., GIBSON, PETER., KLEIN, CHRISTOPH., & INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS.** *Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term “nanomaterial.”* 6–7. <https://doi.org/10.2787/63995>
28. **LIZARRAGA, R.** *Tratamientos avanzados para aguas residuales industriales – una revisión*. <https://revistas.udistrital.edu.co/index.php/bsa/article/view/9396/10617>
29. **LÓPEZ, M. E.** *Tratamiento biológico de aguas residuales aplicable a la industria avícola*.
30. **LÓPEZ, R., & GÓMEZ, R.** Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/S10971-011-2582-9>
31. **LÓPEZ-JIMÉNEZ, C. L., URIBE-GUEVARA, J., & CUESTA-RAMÍREZ, J. J.** Impacto percibido en la salud de los mineros artesanales del municipio de Quinchía (Colombia) por el uso de mercurio y cianuro en el proceso de amalgamamiento de oro. *Revista de Salud Pública*, 21(3), 368–375. <https://doi.org/10.15446/RSAP.V21N3.81048>
32. **M, O., & KHAN M, S.** Heavy Metals: Biological Importance and Detoxification Strategies. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 07(02). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000334>

33. MALEKI, A., HAYATI, B., NAJAFI, F., GHARIBI, F., & JOO, S. W. Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids*, PA(224), 95–104. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.09.060>
34. MORA, I. B. (2013a). *Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D*.
35. MORA, I. B. (2013b). *Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D*.
36. MUHAMMAD Tahir, MUHAMMAD Rafique, MUHAMMAD Shaid Rafique, TAZMIA Nawaz, MRIZWAN, & MUHAMMAD Tanveer. *Photocatalytic nanomaterials for degradation of organic pollutants and heavy metals*. . <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821192-2.00008-5>
37. NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 538–546. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.08.069>
38. NGAH, W. S. W., & FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*, 91(4), 958–969. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2009.12.003>
39. OHSHIMA, E., OGINO, H., NIKURA, I., MAEDA, K., SATO, M., ITO, M., & FUKUDA, T. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth*, 260(1–2), 166–170. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2003.08.019>
40. OMS. *Mercurio - OPS/OMS | Organización Panamericana de la Salud*. <https://www.paho.org/es/temas/mercurio>
41. PATRICIA BETANCUR HENAO, C., HERNÁNDEZ MONTES, V., & BUITRAGO SIERRA, R. Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio Nanoparticles for antibacterial materials and titanium dioxide applications. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 35(4). <http://scielo.sld.cu>
42. PERNIA, B., & CORNEJO, X. *Impactos de la contaminación sobre los manglares de Ecuador*. <https://www.researchgate.net/publication/337424161>
43. PINTADO, F. *Bol. Grupo Español Carbón*. <http://www.nanoglowa.com>
44. POHL, A. Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(10), 1–17. <https://doi.org/10.1007/S11270-020-04863-W/TABLES/2>
45. POKROPIVNY, V. V., & SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering C*, 27(5-8 SPEC. ISS.), 990–993. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2006.09.023>
46. PRAVEEN, P., VIRUTHAGIRI, G., MUGUNDAN, S., & SHANMUGAM, N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via

- sol-gel route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 622–629. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2013.09.037>
47. PRICE, M. *Agua subterránea*.
48. RACOVITA, A. D. Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(9). <https://doi.org/10.3390/IJERPH19095681>
49. RAMÍREZ, A. V. Intoxicación ocupacional por mercurio Mercury occupational poisoning. *An Fac Med*, 69(1), 46–51.
50. RENU, K., CHAKRABORTY, R., MYAKALA, H., KOTI, R., FAMUREWA, A. C., MADHYASTHA, H., VELLINGIRI, B., GEORGE, A., & VALSALA GOPALAKRISHNAN, A. Molecular mechanism of heavy metals (Lead, Chromium, Arsenic, Mercury, Nickel and Cadmium) - induced hepatotoxicity – A review. *Chemosphere*, 271, 129735. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.129735>
51. RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ-ALBA, A., LETÓN, P., ROBERTO, G., GARCÍA, R., DORADO, M., SUSANA, V., FERNÁNDEZ, V., & SANZ GARCÍA, J. M. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. www.madrimasd.org
52. RODRÍGUEZ, J., CANDAL, R., SOLÍS, J., ESTRADA, W., & BLESAS, M. *El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones*. https://www.researchgate.net/publication/284150205_El_fotocatalizador_Sintesis_propiedades_y_limitaciones
53. SALAS-SALGADO, G. *Contaminación del agua*. 2, 1–10. www.ecorfan.org/spain
54. SAMBYAL, S., SHARMA, R., MANDYAL, P., BALOU, S., GHOLAMI, P., FANG, B., SHANDILYA, P., & PRIYE, A. Advancement in two-dimensional carbonaceous nanomaterials for photocatalytic water detoxification and energy conversion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109517. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109517>
55. SHAKHAWAT CHOWDHURY, JAFAR MAZUMDER, OMAR AL-ATTAS, & TAHIR HUSAIN. *Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries*. <https://sci-hub.se/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>
56. SHEORAN, A. S., & SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19(2), 105–116. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2005.08.006>
57. SINGH, K. P., MALIK, A., SINHA, S., & OJHA, P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 626–641. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.05.017>
58. SINGH, K. R., NAYAK, V., SRI, S., SINGH, J., SOLANKI, P. R., & SINGH, R. P. Introduction: zero-dimensional carbon nanomaterials. *Zero-Dimensional Carbon Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-4048-9CH1>

59. SOE, P. S., KYAW, W. T., ARIZONO, K., ISHIBASHI, Y., & AGUSA, T. Mercury Pollution from Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Myanmar and Other Southeast Asian Countries. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2022, Vol. 19, Page 6290, 19(10), 6290. <https://doi.org/10.3390/IJERPH19106290>
60. TAHOON, M. A., SIDDEEG, S. M., ALSAIARI, N. S., MNIF, W., & BEN REBAH, F. Effective Heavy Metals Removal from Water Using Nanomaterials: A Review. *Processes* 2020, Vol. 8, Page 645, 8(6), 645. <https://doi.org/10.3390/PR8060645>
61. TEJAS, R., KIDO, J., ROLDAN, G., & SALAS, M. Contaminación del agua. *Revista de ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2, 1–10. www.ecorfan.org/spain
62. TUBÓN, K. Estudio termodinámico de la adsorción de colorantes catiónicos en óxido de grafeno reducido. <http://dspace.esoch.edu.ec/handle/123456789/15351>
63. VALDIVIA, R. Cinética y Mecanismos de Adsorción de Plomo (II) Usando Zeolita Gis-NaP Obtenida a Partir de Residuos de Ladrillo Kinetics and Adsorption Mechanisms of Lead (II) Using Gis-NaP Zeolite Obtained from Brick Waste. *Revista Politécnica*, 50(1). <https://doi.org/10.33333/rp.vol50n2.07>
64. VETRIVEL, V., RAJENDRAN, K., & KALAISELVI, V. Synthesis and characterization of Pure Titanium dioxide nanoparticles by Sol-gel method. *International Journal of ChemTech Research CODEN*, 7(3), 1090–1097.
65. WHITAKER, S., VILLABONA-ORTÍZ, A., TEJADA-TOVAR, C. N., & ORTEGA-TORO, R. Modelling of the adsorption kinetics of chromium (vi) using waste biomaterials modelado de la cinética de adsorción del cromo (vi) utilizando biomateriales de residuos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(1), 401–408. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA650>
66. YANG, J., HOU, B., WANG, J., TIAN, B., BI, J., WANG, N., LI, X., & HUANG, X. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
67. YOU, X., CHEN, F., & ZHANG, J. Effects of Calcination on the Physical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Powders Prepared by Sol–Gel Template Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 34(2), 181–187. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-1358-5>
68. ZAMBRANO, G., & ZAMBRANO, G. Efecto de la nanoestructura sobre las propiedades térmicas y magnéticas de nanomateriales tipo 2D y 0D. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 44(170), 153–168. <https://doi.org/10.18257/RACCEFYN.916>
69. ZAMBRANO, M., & PÉREZ, M. Elaboración de carbón activado a partir de endocarpio de coco para la remoción de anaranjado de metilo en fase acuosa Activated carbon elaboration from coconut shell for removal of methyl orange in aqueous phase. *Rev. Int. Contam. Ambie*, 39, 59–70. <https://doi.org/10.20937/RICA.54514>

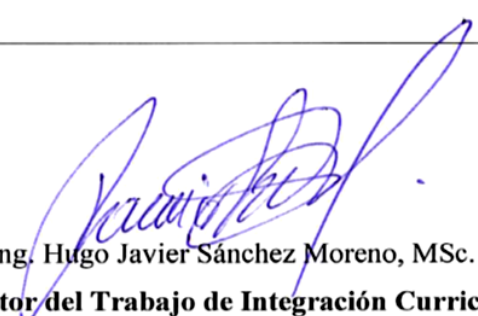
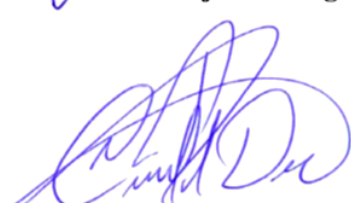
- 70. ZHANG, J., & BISHOP, P. L.** Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon and Portland cement. *Journal of Hazardous Materials*, 92(2), 199–212. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00019-5)
- 71. ZHANG, Y., WANG, B., CHENG, Q., LI, X., & LI, Z.** Removal of Toxic Heavy Metal Ions (Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Co, Hg, and Cd) from Waste Batteries or Lithium Cells Using Nanosized Metal Oxides: A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(12), 7231–7254. <https://doi.org/10.1166/JNN.2020.18748>
- 72. ZHAO, Y., HONG, H., GONG, Q., & JI, L.** 1D nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/101836>





ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
CERTIFICADO DE CUMPLIMIENTO DE LA GUÍA PARA
NORMALIZACIÓN DE TRABAJOS DE FIN DE GRADO

Fecha de entrega: 08/07/2024

INFORMACIÓN DEL AUTOR
Nombres – Apellidos: Nathaly Samantha Paucar Carrillo
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Física
Título a optar: Física
 Ing. Hugo Javier Sánchez Moreno, MSc. Director del Trabajo de Integración Curricular
 Biof. Diana Carolina Coello Fiallos. PhD. Asesora del Trabajo de Integración Curricular