



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Maestría en Ciencias de la Energía

**Desarrollo de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico para degradar contaminantes con energía solar**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:  
Maestra en Ciencias de la Energía

Presenta: Ing. Amb. Daniela Kristell Calvo Ramos

Dirigido por: Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Co-dirigido por: Dra. Marina Vega González

CU, Santiago de Querétaro, Qro. 21 de Octubre, 2016



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Química  
Maestría en Ciencias de la Energía

Con Tema de Tesis:

**Desarrollo de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico para degradar contaminantes con energía solar**

Presenta:

Ing. Amb. Daniela Kristell Calvo Ramos

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Dra. Marina Vega González

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández  
Presidente

Dra. Marina Vega González  
Secretario

M. en C. María Carolina Muñoz Torres  
Vocal

Dr. José Santos Cruz  
Suplente

Dra. María Lucero Gómez Herrera  
Suplente

M.S.P. Sergio Pacheco Hernández  
Director de la Facultad de Química

Mayén Hdez S.A.  
Firma

  
Firma  
Firma  
Firma  
Firma  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Septiembre del 2016

**Cuanto mayor es la lucha  
más glorioso el triunfo**

## RESUMEN

Los semiconductores son materiales muy utilizados en diversos campos de la investigación, en particular el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor que se utiliza en celdas solares, en pilas, en pinturas para la degradación de contaminantes en el aire y como material para procesos avanzados de oxidación en fotocatalisis. En este trabajo, se realizó la síntesis sonoquímica de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en medio acuoso. Se estudió la influencia de adicionar diferentes ácidos (por separado) como agentes catalizadores; tales como ácido fluorhídrico (HF), ácido bromhídrico (HBr), ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Los resultados más sobresalientes se obtuvieron con la síntesis de HF a una concentración de 0.5 moles, 3 horas de reacción y una temperatura de 60 °C. Mediante difracción de rayos X, se confirmó la obtención de polvo cristalino en fase anatasa con un tamaño aproximado de cristal de 50 nm; sin ningún tratamiento térmico adicional. Por reflectancia difusa y el modelo de Kubelka-Mulk, se calculó el ancho banda prohibida el cuál fue de 3.2 eV. Con la técnica BET se obtuvo un área superficial específica de 187.46  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro de poro de 3.61 nm. A partir de mediciones Raman e IR, se determinó que los polvos no presentaron impurezas o residuos de los reactivos de síntesis. En la evaluación fotocatalítica con azul de metileno en solución acuosa, en el reactor con lámpara UV-254 nm, se observó una degradación alrededor del 99% en 70 min. Con el prototipo y la luz solar se obtuvo una degradación alrededor del 97% en 180 min. En la fotooxidación del  $\text{As}^{3+}$  los mejores resultados se obtuvieron utilizando 0.1 gramos de  $\text{TiO}_2$  en 150 mL, lográndose una oxidación de  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  del 99% en 4 horas en el reactor con lámpara, y de 94% en 6 horas para el prototipo con luz solar. En los experimentos de la influencia que tiene la luz en el proceso de fotooxidación de  $\text{As}^{3+}$  se obtuvo una adsorción de ~95% de As total en 4 horas con luz y del 50% de As total sin la presencia de luz. Con respecto a los experimentos de la influencia de la luz en la adsorción de  $\text{As}^{5+}$  no se detectó presencia de As en ambos experimentos (con luz y sin luz), para demostrar que el As se encontraba adsorbido en el arsénico se hicieron mediciones elementales EDS al  $\text{TiO}_2$ .

**Palabras clave: (Semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , fotocatalisis)**

## SUMMARY

Semiconductors are widely used in various fields of research, particularly, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) materials are semiconductors used in solar cells, batteries, paints for degradation of pollutants in the air and as a material for processes advanced oxidation catalysis. In this work, the sonochemical synthesis of nanoparticles of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) was performed in aqueous medium. The influence of different acids (analyzed separately) as catalysts were studied; hydrofluoric acid (HF), hydrobromic acid (HBr), hydrochloric acid (HCl) and nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ). The most outstanding results were obtained with the synthesis of HF at a concentration of 0.5 mol, 3 hours of reaction and a temperature of  $60^\circ \text{C}$ . Through XRD, anatase phase crystalline powder with an approximate crystal size of 50 nm was confirmed, no additional heat treatment was used. By diffuse reflectance and the model of Kubelka-Mulk, the bandgap was 3.2 eV. With BET technique, the specific surface area of  $187.46 \text{ m}^2/\text{g}$  and a pore diameter of 3.61 nm were obtained. From Raman and IR measurements, it was determined that the powders do not showed impurities or residues of the synthesis. In the photocatalytic evaluation methylene blue, in aqueous solution in the reactor with 254 nm UV-lamp, degradation of 99% was observed in 70 min. With the prototype and sunlight, degradation around 97% in 180 min was obtained. In the photooxidation of  $\text{As}^{3+}$ , the best results were obtained with a concentration of 0.67 grams  $\text{TiO}_2$  per liter of solution, achieving an oxidation from  $\text{As}^{3+}$  to  $\text{As}^{5+}$  of 99% in 4 hours in the reactor with lamp, and 94% in 6 hours for the prototype with sunlight. In the experiments the influence of light in the photooxidation process  $\text{As}^{3+}$  adsorption of ~ 95% of total As in 4 hours light and 50% of total As the absence of light was obtained. With respect to the experiments the influence of light on the adsorption  $\text{As}^{5+}$  no presence of As were detected in both experiments (with light and without light), to show that As was adsorbed arsenic elementary midiciones EDS made to  $\text{TiO}_2$ .

**Key words: (Semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , photocatalysis)**

## **PERTINENCIA**

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante el periodo de maestría.

A la Dra. Marina Vega González, por formar parte de mi comité y la confianza proporcionada para trabajar en su laboratorio.

Al Dr. José Santos Cruz, por formar parte de mi comité, apoyarme en el proyecto, por la beca que me otorgó y el estar al pendiente de mis estudios.

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz de la Facultad de Química de la UNAM CU, por su apoyo con la determinación de la especiación de arsénico.

A la M. en C. Ma. Carolina Muñoz Torres, por formar parte de mi comité y ayudarme en la revisión del proyecto.

A la Dra. Ma. Lucero Gómez Herrera, por formar parte de mi comité y ayudarme en la revisión del proyecto.

Al Dr. Enrique Campos González de la Facultad de Química de la UAQ, por el apoyo con las mediciones de microscopia electrónica de transmisión.

A los auxiliares técnicos Daniel Quiroz Vivanco de la Facultad de Química de la UNAM CU, por el apoyo con las mediciones de especiación de arsénico; y Ma. de Lourdes Palma Tirado del Instituto de Neurobiología de la UNAM campus Juriquilla, por el apoyo en las mediciones de TEM.

Al laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la UAQ.

Al laboratorio de Geoquímica de fluidos corticales del Centro de Geociencias de la UNAM campus Juriquilla.

Al laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Sandra A. Mayén Hernández, por ser mi directora de tesis y por apoyarme en todas las decisiones que se llevaron a cabo en este proyecto.

A mi directora de tesis la Dra. Sandra A. Mayén Hernández y a todos mis sinodales que me ayudaron a plasmar mi trabajo: Dra. Marina Vega González, Dr. José Santos Cruz, Dra. Ma. Carolina Muñoz Torres y a la Dra. María Lucero Gómez Herrera.

A mis papás, por su apoyo incondicional y que a pesar de la distancia han estado conmigo en cada una de las etapas de mi vida.

A mi abuelita, a mi Tía Araceli y a mi Tía Heidy, por siempre confiar en mí y apoyarme cuando más lo necesité.

A mis compañeros de la maestría.

A la M. en C. Cynthia del C. Cordova Molina, por estar siempre a mi lado y apoyarme en todo.

Al Ing. Bruno R. Flores Hernández, porque siempre estuvo ahí para ayudarme en el proyecto.

Al Fis. Miguel Vega Hernández, por ayudarme en matemáticas avanzadas.

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

SUMMARY

PERTINENCIA

AGRADECIMIENTOS

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. El dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	3
2.1.1. Características	3
2.2. Síntesis	5
2.2.1. Sonoquímica	6
2.2.1.1. Presión acústica e intensidad	7
2.2.1.2. Cavitación acústica	8
2.3. Fotocatálisis heterogénea	9
2.3.1. Principio de la fotocatálisis heterogénea	9
2.3.2. Factores que influyen en la fotocatálisis	11
2.3.3. Descontaminación fotocatalítica del agua	11
2.3.3.1. Contaminantes orgánicos	12
2.3.3.2. Contaminantes inorgánicos	12
2.4. Colorantes como elementos contaminantes	12
2.4.1. Azul de metileno (AM)	13
2.4.2. Degradación de azul de metileno por fotocatálisis heterogénea	13
2.5. Arsénico	14
2.5.1. Arsénico como elemento contaminante	15
2.5.2. Especies de arsénico en agua	15
2.5.3. Oxidación de As <sup>3+</sup> a As <sup>5+</sup> por fotocatálisis heterogénea	17
2.6. Técnicas de caracterización y cuantificación	18
2.6.1. Difracción de rayos X (DRX)	18
2.6.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	19
2.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	20
2.6.4. Espectroscopia Raman	21
2.6.5. Espectroscopia ultravioleta – visible (UV-Vis)	22



2.6.6. Espectroscopia infrarroja (IR)	23
2.6.7. Medición de porosidad y área superficial (BET)	24
2.6.8. Espectroscopia de absorción atómica - generador de hidruros (AA - GH)	27
3. OBJETIVOS	29
3.1. General	29
3.2. Específicos	29
4. METODOLOGÍA	30
4.1. Materiales y reactivos	30
4.2. Equipos	31
4.3. Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	31
4.4. Caracterización del TiO <sub>2</sub>	32
4.4.1. Difracción de rayos X (DRX)	32
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	33
4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	33
4.4.4. Espectroscopia infrarroja (IR)	33
4.4.5. Espectroscopia Raman	33
4.4.6. Espectroscopía de reflectancia difusa	34
4.4.7. Área superficial específica y volumen poral (BET)	34
4.5. Experimentos de degradación fotocatalítica con azul de metileno (AM)	34
4.5.1. Fotoreactor con lámpara UV-254 nm	34
4.5.2. Prototipo con luz solar	36
4.5.3. Espectroscopia ultravioleta – visible (UV-Vis)	37
4.6. Experimentos de oxidación fotocatalítica de As <sup>3+</sup>	38
4.6.1. Fotoreactor con lámpara UV-254 nm	38
4.6.2. Prototipo con luz solar	39
4.6.3. Espectroscopia de absorción atómica acoplado a generador de hidruros	40
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
5.1. Caracterización del TiO <sub>2</sub>	43
5.1.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub>	43
5.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	43
5.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	45
5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	46
5.1.5. Espectroscopia infrarroja (IR)	47
5.1.6. Espectroscopia Raman	48

5.1.7. Espectroscopia de reflectancia difusa	49
5.1.8. Área superficial específica y volumen de poro (BET)	51
5.2. Experimentos de degradación fotocatalítica con azul de metileno	52
5.2.1. Fotoreactor con lámpara UV-252 nm	52
5.2.2. Prototipo con luz solar	53
5.3. Experimentos de fotooxidación catalítica de $As^{3+}$	55
5.3.1. Otros experimentos	58
6. CONCLUSIONES	65
7. PERSPECTIVAS	67
8. BIBLIOGRAFÍA	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> . De izquierda a derecha rutilo, anatasa y brookita	4
2	Diagrama de bandas de energía de una partícula de TiO <sub>2</sub>	10
3	Estructura molecular del azul de metileno	14
4	Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico	16
5	Modelo de átomos unidos por muelles	22
6	Tipos de isothermas de adsorción	26
7	Reactor para los experimentos de degradación del AM	35
8	Prototipo solar implementado para la degradación de AM	37
9	Calibración del equipo con AM	38
10	Reactor para oxidación de As <sup>3+</sup>	39
11	Prototipo solar implementado para la oxidación de As <sup>3+</sup>	40
12	Difractogramas de las muestras S4, S8, S12 y S16, obtenidas a una 60°C sin ningún tratamiento térmico posterior	44
13	Imágenes MEB de la muestra S16. A) 200X, B) 1800X	46
14	Imágenes de MET de la muestra S16, la barra mide: A) 50 nm, B) 20 nm	46
15	Imagen MET de alta resolución de la muestra S16, la barra mide 10 nm. A) Distancia interplanar, B) Patrón de difracción de las áreas selectas (PDAS)	47
16	Espectro IR de la muestra con HF	48
17	Espectro Raman de la muestra S16	49
18	A) Espectro de reflectancia difusa de la muestra S16 y B) ajuste lineal para la determinación de E <sub>g</sub> a partir del modelo de Kubelka-Munk	50

19	Degradación del AM en función del tiempo de exposición	53
20	Degradación del AM en función del tiempo con la muestra S16 y luz solar	54
21	Degradación del AM en función del tiempo con polvo comercial y luz solar	55
22	Concentración final de $\text{As}^{3+}$ y $\text{As}^{5+}$ en la solución acuosa	57
23	Concentración final de $\text{As}^{3+}$ y $\text{As}^{5+}$ bajo diferentes condiciones.	60
24	Determinación elemental puntual y de área EDS: A) 1000X, B) 1000X, C) 1800X, D) 5000X	63
25	Espectro EDS, presencia de arsénico y titanio	63

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita	4
2	Síntesis de polvo de TiO <sub>2</sub> a diferentes condiciones	32
3	Comparación de parámetros BET de la muestra S16 y del polvo Aldrich	51
4	Condiciones de los experimentos para la fotooxidación de As <sup>3+</sup>	56
5	Condiciones de los experimentos para la fotooxidación de As <sup>3+</sup> bajo la influencia de la luz.	59
6	Condiciones de los experimentos para la fotooxidación de As <sup>5+</sup> bajo la influencia de la luz.	61
7	Resultados de especiación de arsénico.	61
8	Análisis elemental por EDS del polvo S16.	62

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se busca utilizar tecnologías energéticamente sustentables como lo son la energía eólica, solar, geotérmica, hidroeléctrica, biomasa y mareomotriz. Pero algunas de estas energías son intermitentes debido a que necesitan de ciertas condiciones climáticas para generar energía, por lo que su integración a la red eléctrica supone un gran reto.

La importancia de estas energías verdes es la generación de energía eléctrica pero también un tema importante es el ahorro de energía eléctrica como un ejemplo muy conocido son los focos ahorradores que consumen aproximadamente 1/3 de un foco incandescente.

Es por eso que desde hace algunos años se ha aumentado el estudio y aplicación de materiales semiconductores para generación de energía, mejora de procesos o materiales que sean ahorradores de energía.

Un semiconductor muy utilizado en celdas solares y como material fotocatalítico para el ahorro de energía es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad (Ochoa *et al.*, 2010).

El  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico, ha sido obtenido en forma de polvos utilizando diversos métodos, entre ellos: síntesis química en fase vapor (Akurati *et al.*, 2006), síntesis hidrotérmica (Ochoa *et al.*, 2008), precipitación controlada (Clauser, 1976), sol-gel (Monreal *et al.*, 2005), precursor polimérico (Pechini) (Ochoa *et al.*, 2008), sonoquímica (Suryanarayanan *et al.*, 2005), entre otros. Este último método es de interés para el presente trabajo y consiste en el rompimiento y formación de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 10 kHz y 20 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica (Gonzalez, 2009).

De acuerdo a las teorías para la formación de nanopartículas por sonoquímica; el evento fundamental que ocurre durante la síntesis es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido (Weissmann y Errico, 2007). Estas burbujas son de tamaño

nanométrico. Los vapores del soluto se difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de ésta tiene lugar (Gonzalez, 2009).

En el presente trabajo se obtuvieron polvos de  $\text{TiO}_2$ , mediante síntesis sonoquímica. Dentro de los estudios que se realizaron a los polvos, se encuentra la determinación del desempeño fotocatalítico mediante el fotoblanqueado de azul de metileno, así como la fotoremoción de arsénico (III) en medios acuosos. Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesario a parte del catalizador (en este caso el polvo de  $\text{TiO}_2$ , óxido semiconductor) una fuente de luz. Se utilizaron como fuentes de luz, una lámpara germicida y luz solar. Con la luz germicida se realizaron pruebas a nivel laboratorio mientras que para emplear luz solar fue necesario diseñar un reactor piloto. En ambos casos las pruebas fueron satisfactorias.

En la evaluación fotocatalítica con AM en el reactor con lámpara UV-254 nm, se observó una degradación alrededor del 99% en 70 min. Con el prototipo diseñado (reactor) y la luz solar se obtuvo una degradación de alrededor del 97% en 180 min.

En la fotooxidación del  $\text{As}^{3+}$  se logró la oxidación de  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  del 99% en 4 horas en el reactor con lámpara y de 94% en 6 horas para el prototipo con luz solar.

En materia de energía este tipo de proyectos son muy importantes, ya que son una alternativa al empleo de energía eléctrica haciendo uso de un recurso inagotable y que se encuentra al alcance de todos, el Sol.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

Los semiconductores están desempeñando un papel fundamental para el ahorro y generación de energía a través de diversas aplicaciones. Una de las aplicaciones más importantes es en los paneles solares donde los semiconductores son capaces de transformar la luz en energía eléctrica.

Los semiconductores han sido ampliamente utilizados en la industria electrónica, sin embargo su uso se ha permeado a otros campos de la ciencia como lo es la química; donde se les ha utilizado como catalizadores en diversas síntesis y en particular como fotocatalizadores en aplicaciones de tratamiento de efluentes contaminados. Uno de los semiconductores más utilizados en último rubro, es el dióxido de titanio IV (TiO<sub>2</sub>) debido a sus propiedades fisicoquímicas.

El titanio es el primer elemento del bloque “d” de los elementos de transición y posee cuatro electrones de valencia, 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> en su última capa. El estado de oxidación más estable y común es Ti<sup>4+</sup> y los compuestos cuyo estado de oxidación es menor (I, II y III) son muy fácilmente oxidados a Ti<sup>4+</sup> por el aire, el agua u otros reactivos (Cotton y Wilkinson, 2000).

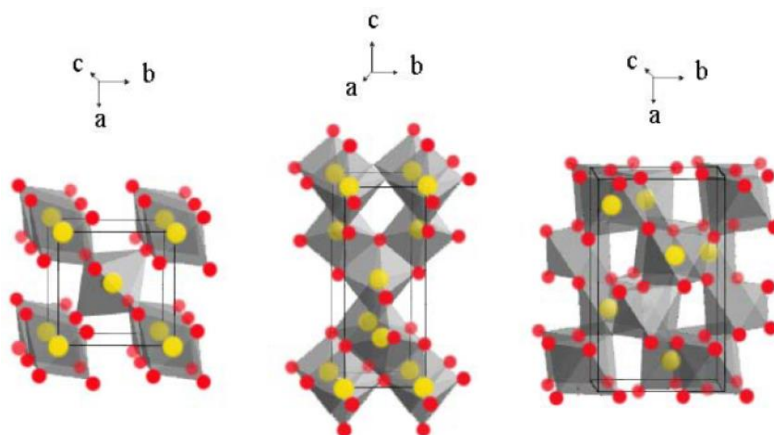
El dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>, es un compuesto de gran interés tecnológico (Ochoa *et al.*, 2010), ofrece ventajas como bajo costo, debido a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante) (Hashimoto *et al.*, 2005). Esto hace al óxido de titanio una sustancia común en la naturaleza. El TiO<sub>2</sub> posee una elevada estabilidad termodinámica, por lo que es un material resistente a medios corrosivos y permanece inerte ante casi todos los ácidos y las bases fuertes (Zhu y Zäch, 2009).

#### 2.1.1. Características

El TiO<sub>2</sub> presenta tres formas polimórficas, representadas en la Figura 1: rutilo (estable a altas temperaturas y posee estructura tetragonal), anatasa (estable a bajas



temperaturas y posee estructura tetragonal) y brookita (se encuentra en minerales y posee estructura ortorrómbica) (Herrmann, 1999).



**Figura 1.** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ . De izquierda a derecha rutilo, anatasa y brookita (Vera, 2011).

Las dos fases más importantes para la fotocatalisis son la anatasa y el rutilo. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica (Banerjee, 2011), debido a un área específica superior (Xu *et al.*, 2011), un ancho de banda de 3.2 eV (Pascual *et al.*, 1978; Tang *et al.*, 1993) y diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores (Xu *et al.*, 2011). En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de las estructuras cristalinas.

**Tabla 1.** Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita (Garcia, 2009).

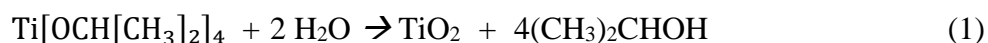
Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
<b>Celda unitaria</b>			
<b>a</b> (Å)	3.7842	4.593	5.4558
<b>b</b> (Å)	3.7842	4.593	9.1819
<b>c</b> (Å)	9.5146	2.959	5.1429
<b>Volumen</b> (Å <sup>3</sup> )	136.25	62.422	257.631
<b>Fase cristalina</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica

Las características semiconductoras del TiO<sub>2</sub> permiten que éste sea utilizado en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. A pesar de que la separación entre la banda de valencia y de conducción, conocida como brecha entre bandas o ancho de banda prohibida es grande (3.2 eV) para generar muchos electrones de carga por excitación térmica, estos electrones pueden ser generados fácilmente por la absorción de fotones con energía igual o mayor a 3.2 eV, que corresponde a la luz ultravioleta con longitud de onda de  $\lambda \geq 380$  nm (Arami *et al.*, 2007).

El TiO<sub>2</sub>, es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV, es anfótero y muy estable químicamente. Por las características mencionadas es el fotocatalizador más empleado y actualmente se utiliza para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua (Vargas *et al.*, 2011).

## 2.2. Síntesis

El TiO<sub>2</sub> puede ser obtenido a partir de la reacción de isopropóxido de titanio más agua, como se muestra en la Ecuación 1 (Hanaor *et al.*, 2012)



Para llevar a cabo esta reacción en los últimos años se han desarrollado métodos para la síntesis, funcionalización y dopaje de distintos compuestos de dióxido de titanio. Fundamentalmente se busca obtener dióxido de titanio mesoporoso (poros de 2 a 50 nm), debido a que presenta una mayor área superficial, mejor adsorción y una mayor actividad catalítica que el dióxido de titanio no poroso (Yue y Gao, 2000; Zhao *et al.*, 2007).

Entre los métodos o técnicas para la síntesis de TiO<sub>2</sub> en polvos están: método por sol-gel, síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada y sonoquímica, entre otros (Soto *et al.*, 2014). Es de interés para este trabajo por su sencillez, está última técnica, por lo que se profundizará más es sus principios básicos a continuación.

### 2.2.1. Sonoquímica

Numerosos métodos para la síntesis de nanopartículas han sido diseñados. Sin embargo, la mayoría de estos consisten en procedimientos largos, complicados y/o tecnológicamente demandantes. Para superar estas limitantes, numerosas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de métodos de síntesis rápidos, ecoamigables y económicos; siendo el método sonoquímico uno de los más importantes (Mănoiu y Aloman, 2010; Zhu *et al.*, 2010; Darroudi *et al.*, 2012; Yadav *et al.*, 2008; Pholnak *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2011; Ranjbar y Morsali, 2011; Banerjee *et al.*, 2012).

El método de sonoquímica ha sido de gran importancia en el área de ciencia de materiales iniciando con la preparación de productos amorfos (Matsumoto *et al.*, 2001), la incorporación de nanomateriales en materiales mesoporosos (Suryanarayanan *et al.*, 2005) y el depósito de nanopartículas en cerámicos y superficies poliméricas (Rodríguez *et al.*, 2007).

El principio de la sonoquímica es el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica (Gonzalez, 2009). El evento fundamental que ocurre durante la síntesis es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido (Weissmann y Errico, 2007). Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto se difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de ésta tiene lugar (Gonzalez, 2009).

Durante el colapso se generan temperaturas extremas de intervalos entre 5000 a 10000 K (Gonzalez, 2009) lo que es suficiente para que se dé el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto. El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nanosegundo (Colussi y Hoffmann, 1999). También se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento (1011 K/s) que obstruye a la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurre en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amorfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este método de síntesis materiales nanoestructurados, cuya formación no ha sido aún bien entendida (Gonzalez, 2009).

### 2.2.1.1. Presión acústica e intensidad

La frecuencia acústica del ultrasonido comprende el intervalo de 20 kHz a cientos de MHz. Los reactores sonoquímicos son típicamente operados entre 20 kHz a 2MHz (Suslick *et al.*, 1986). La presión local,  $P_T$ , impartida al medio por el frente de ondas está dada por la Ecuación 2:

$$P_T = P_h + P_a \quad (2)$$

donde  $P_h$  es la presión hidrostática de la solución y  $P_a$  es la presión acústica aplicada.

Bajo ondas acústicas o sinusoidales, la presión local puede ser representada por la Ecuación 3:

$$P_T = +P_a(t) = P_h + P_a \text{sen}(2\pi ft) \quad (3)$$

donde  $f$  ( $s^{-1}$ ) es la frecuencia de la onda.  $P_a$  es la amplitud de la presión acústica y  $t$  es el tiempo. La magnitud de la presión acústica está relacionada con la intensidad acústica,  $I$ , que es el promedio de la energía impartida a la solución por unidad de área, por unidad de tiempo.

De los factores que influyen en la propagación de sonido a través del líquido se tiene a la conductividad térmica y a la viscosidad. Para ondas de baja intensidad bajo condiciones isotérmicas es inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia acústica debido a las pérdidas por fricción en la solución (El'piner, 1964). Por lo tanto, para desarrollar presiones similares es necesario incrementar la frecuencia de las ondas de ultrasonido.

Debido a que los líquidos no son perfectamente elásticos, estos sucesivos ciclos de compresión y expansión permiten un movimiento traslacional no uniforme de las moléculas individuales dentro de la solución, lo cual incrementa la velocidad de transporte. Cuando la potencia se incrementa, generalmente se observa un incremento en la eficiencia de mezclado.

Asimismo, cuando esta presión se aplica por arriba de una intensidad crítica, la irradiación ultrasónica puede también inducir una oxidación y otras reacciones químicas. Sin embargo, este fenómeno no es similar a la radiación UV o radiación  $\gamma$ , en cuyo caso las

reacciones químicas ocurren por interacción directa entre los fotones y las moléculas. El ultrasonido induce reacciones como resultado de un proceso indirecto conocido como cavitación acústica.

### 2.2.1.2. Cavitación acústica

El primer reporte de este fenómeno fue hecho por Lord Rayleigh en el año de 1917. La cavitación acústica se define como el fenómeno de formación, crecimiento y colapso de pequeñas burbujas dentro del líquido (Shafi *et al.*, 2001). Se ha propuesto que cuando la amplitud de la onda de presión llega a ser lo suficientemente grande, la presión negativa desarrollada durante la fase de compresión del ciclo acústico, es posible sobrepasar las fuerzas intermoleculares incrementando la distancia molecular entre las moléculas del solvente lo que produce una cavidad. La cavitación es comúnmente observada en medios líquidos con presiones acústicas de varias atmósferas. Debido a que las presiones de compresión se ajustan muy bien a los valores de la fuerza de tensión del agua (500 – 1300 atmósferas) (Wang *et al.*, 2001), la mayoría de las teorías sugieren que pequeños núcleos de gas o trazas de alguna impureza sirven como sitios de nucleación para la cavitación (Wang *et al.*, 2001).

Durante la porción remanente de la fase de compresión del ciclo acústico ( $P_T \leq P_h$ ), el radio de la burbuja inicial,  $R_0$ , se expandirá a un radio máximo,  $R_{max}$ , debido a que el gas adicional del solvente se difunde dentro de la cavidad. En general, una mayor fuerza acústica y una menor frecuencia acústica incrementarán la  $R_{max}$ . Esto es debido al incremento en el tiempo y en la magnitud de la caída de presión en el ciclo de compresión. Esta expansión es también dependiente de la densidad del líquido y de la presión hidrostática. Una estimación del radio máximo está dada por la Ecuación 4 (Cheeke, 2002).

$$R_{max} = \frac{4}{3w} (P_A - P_h) \left( \frac{2}{\rho P_A} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 + \frac{2(P_A - P_h)}{3P_h} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

Cuando la fase compresión del ciclo acústico es restituida, este proceso es reversible y los gases se difunden fuera de la burbuja y su radio comienza un proceso de implosión.

## **2.3. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea es una técnica que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con  $O_{16}$ ,  $O_{17}$  y  $O_{18}$ ) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. (Herrmann, 2005).

Utilizada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de las nuevas “Tecnologías Avanzadas de Oxidación” para los tratamientos de purificación de aire y agua.

La fotocatálisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas.

### **2.3.1. Principio de la fotocatálisis heterogénea**

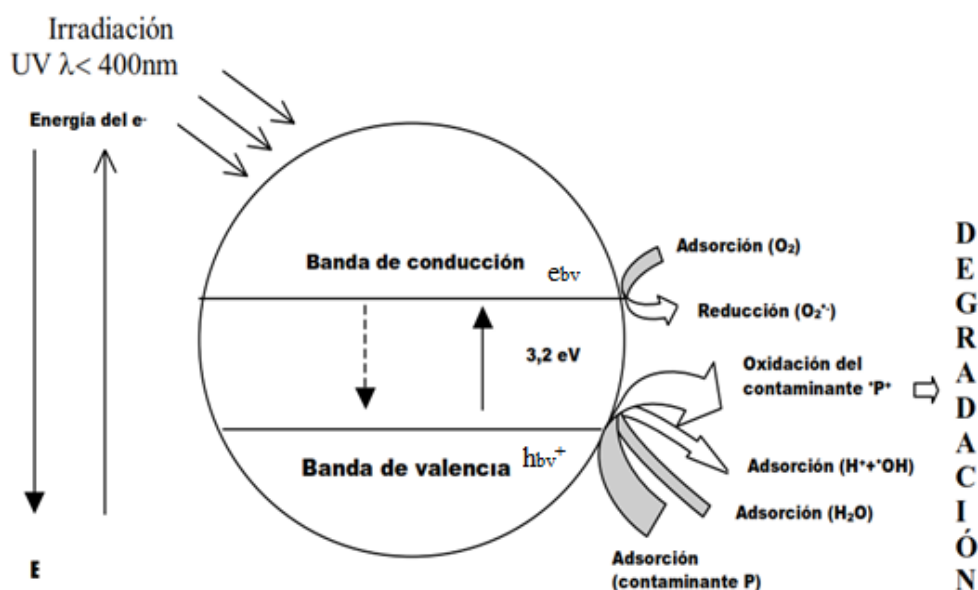
Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, que pueden ser ultravioleta (UV) o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuáles son capaces de transmitir los electrones al semiconductor (Jaramillo y Taborda, 2006).

Los materiales semiconductores poseen una estructura de bandas en la que la banda de más alto valor de energía de electrones se denomina banda de valencia (BV) y la banda desocupada de menor energía se denomina banda de conducción (BC). Estas dos bandas se encuentran separadas por una región desprovista de niveles electrónicos, de manera que la diferencia de energía entre ellas se denomina ancho de banda prohibida ( $E_g$ ).

Cuando un fotón de energía igual a la energía  $E_g$  es absorbido por el material semiconductor, se promueve la transición de un electrón de la BV a la BC, generándose como consecuencia un hueco ( $h^+$ ) o deficiencia de carga negativa en la BV por cada electrón promocionado.

De esta forma se crean pares electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) que pueden recombinarse en unos pocos nanosegundos, tanto en el seno como en la superficie del material semiconductor, disipando la energía absorbida en forma de calor, o pueden migrar hacia la superficie del material semiconductor reaccionando con especies adsorbidas en la superficie del mismo, como se observa en la Figura 2. Estas especies pueden ser tanto dadores como aceptores de electrones, produciéndose en función de la naturaleza de las mismas, reacciones redox de carácter anódico o catódico respectivamente.

Las especies adsorbidas pueden verse reducidas fotocatalíticamente por los electrones de la BC si tienen potenciales redox más positivos (aceptor de electrones) que el potencial de la BC. Asimismo, pueden ser oxidadas por los huecos si su potencial redox es más negativo (dador de electrones) que el potencial de la banda de valencia.



**Figura 2.** Diagrama de bandas de energía de una partícula de  $TiO_2$  (Herrmann, 2005).

### 2.3.2. Factores que influyen en la fotocatalisis

Existen diversos parámetros que influyen en la fotocatalisis y que son determinantes para la eficiencia del proceso: A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

- **pH.** Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Gálvez *et al.*, 2005).
- **Características del catalizador.** La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química (Gálvez *et al.*, 2005).
- **Temperatura.** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón (Gálvez *et al.*, 2005).
- **Intensidad de la radiación.** La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso. A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco (Chandal *et al.*, 2001).
- **Diseño del reactor.** Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también desempeñan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo (Gálvez *et al.*, 2005).

### 2.3.3. Descontaminación fotocatalítica del agua

La descontaminación fotocatalítica del agua también puede emplearse para la recuperación o la detoxificación de contaminantes inorgánicos.



### **2.3.3.1. Contaminantes orgánicos**

Es posible convertir diferentes aniones tóxicos en compuestos inofensivos o menos dañinos mediante un proceso de oxidación utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador (Herrmann, 1999).

Por ejemplo, el nitrito se oxida a nitrato; el sulfuro, el sulfito y el tiosulfato se convierten en sulfato, mientras que el cianuro se convierte en isocianato, en nitrógeno o en nitrato. En general, el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo. También es una tecnología que se puede aplicar para la degradación de herbicidas y plaguicidas como antrazina, prometon, propetrina, etc. Y de colorantes como azul de metileno, naranja de metilo, rojo congo, etc. (Herrmann, 1999).

### **2.3.3.2. Contaminantes inorgánicos**

Desde los inicios de la fotocatálisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales (principalmente los metales nobles, caros y tóxicos) fue visualizada como una de las potenciales aplicaciones más útiles de la tecnología. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas a su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles menos tóxicas (Ollis *et al.*, 1991; Litter, 1999; Litter, 2004). Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos.

Por ello, el tratamiento fotocatalítico podría ofrecer una solución a la contaminación causada por estas especies químicas. En la literatura existen numerosas referencias a la remoción fotocatalítica de  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ , metales nobles como la plata, el platino, el paladio, el oro, mercurio, cobre y uranio (Litter, 2005).

## **2.4. Colorantes como elementos contaminantes**

Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre. Por su complejidad estructural, las plantas de tratamiento de agua convencionales remueven solo

un bajo porcentaje de los colorantes sintéticos, en su mayoría son vertidos sin ser tratados. (Bautista, 2011).

Los colorantes azoicos se utilizan en grandes cantidades en las industrias textil y alimentaria, y su vertido en aguas residuales, incluso en bajas concentraciones, produce una intensa coloración que tiene un fuerte impacto ambiental, no sólo por su contaminación visual sino también por su toxicidad. De ahí la relevancia de su tratamiento y eliminación de las aguas previo al vertido de las industrias, buscando su decoloración y si es posible, su completa mineralización (Bautista, 2011).

#### **2.4.1. Azul de metileno (AM)**

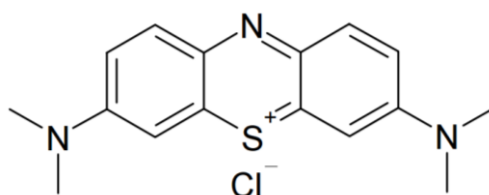
Este colorante tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol. Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM), como son los detergentes, prueba rutinaria en esta clase de laboratorios, también se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido directo, para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina, el índigo y el palo Campeche (Bautista, 2011).

El azul de metileno es un colorante muy utilizado como referencia en investigaciones sobre degradación.

#### **2.4.2. Degradación de azul de metileno por fotocátalisis heterogénea**

Lo primero en tomar en cuenta y debe estar claro son las reacciones que llevan a la degradación del contaminante orgánico, en este caso AM. En la Figura 3, se muestra su estructura molecular, la cual puede variar en virtud de la presencia de radiación UV, por esto puede dar lugar a la aparición de muchas especies fotogeneradas al interior del sistema. Además, aunque pueden producirse muchas especies reactivas, y por lo tanto, muchas reacciones, la importancia de cada especie o de una reacción particular está íntimamente relacionada con los diversos factores que afectan las reacciones fotocatalíticas, como el flujo

de radiación UV, el medio de la reacción, la masa del catalizador, o el estado de agregación del mismo, entre otros (Penagos, 2013).



**Figura 3.** Estructura molecular del azul de metileno (Moreno *et al.*, 2012).

Cuando la degradación se realiza en medio acuoso, la literatura demuestra que se logra la casi total mineralización del contaminante orgánico, es decir, que casi todo el carbono, el nitrógeno y el azufre presentes en la molécula se convierten en especies inorgánicas, o por lo menos, en sustancias orgánicas no contaminantes (Penagos, 2013).

De todas las especies oxigenadas reactivas que se han propuesto en la literatura que ocurren en la degradación de contaminantes orgánicos, se cree que la importancia del radical  $\bullet\text{OH}$  en la degradación depende estrechamente de la molécula a ser degradada al tiempo que pueden existir mecanismos de degradación diferentes para cada contaminante de acuerdo con las condiciones experimentales, bajo las cuales se realice la degradación fotocatalítica como se muestra en la Ecuación 5 (Penagos, 2013).



PD = Productos de degradación como colorantes, pesticidas, contaminantes inorgánicos, etc.

## 2.5. Arsénico

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74.922 uma) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y en la biósfera (aprox. 0.0005 % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos

industriales como la minería y la fundición de metales, o el uso en biosidas y en preservadores de la madera (Bundschuh *et al.*, 2008).

### **2.5.1. Arsénico como elemento contaminante**

Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales, y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo (Nicolli *et al.*, 1989; Korte y Quintus, 2009; Smedley y Kinniburgh, 2002).

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Las concentraciones más altas se localizan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwán, Vietnam y Estados Unidos (Bundschuh *et al.*, 2008).

El As es extremadamente tóxico para plantas, animales y seres humanos y es responsable de una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que en el hombre culmina en lesiones y cáncer de piel (Albores *et al.*, 1997).

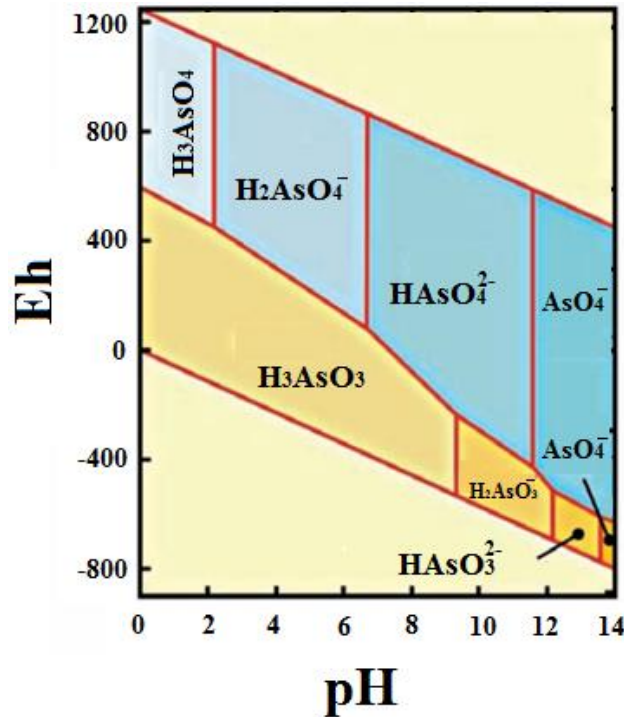
### **2.5.2. Especies de arsénico en agua**

En aguas naturales, el As se presenta en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As (III) y As (V) y con menos frecuencia, As (0) y As (-III). El As (V) aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ), mientras que el As (III) aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y sus correspondientes derivados protolíticos, dependiendo del pH ( $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) (Levy, 2013).

El estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. En la Figura 4 se muestra un diagrama de Pourbaix de potencial vs pH, donde se indican las especies estables de As (Burriel *et al.*, 2008). Las líneas punteadas delimitan la zona de estabilidad del agua.

El intervalo de pH de importancia en aguas naturales está aproximadamente entre pH 4 y 8. De esta forma, queda delimitado un paralelogramo (área a rayas), dentro del cual se hallan las especies de As (III) y As (V) de mayor importancia en aguas naturales.

Por todo lo anterior el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad, es unas 60 veces más tóxico que el As (V).



**Figura 4.** Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico (Litter *et al.*, 2009).

La adsorción, movilidad y toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación. A pH neutros (6-7) el As<sup>5+</sup> es fácil de adsorber, mientras que a pH muy alcalinos (10-12) el As<sup>3+</sup> es más fácil de adsorber. Con respecto a la movilidad el As<sup>5+</sup> es menos móvil debido a que es adsorbido químicamente por óxidos de hierro y aluminio, aluminosilicatos, y en menor grado, por silicatos laminares; el As<sup>3+</sup> no se puede adsorber a estos compuestos.

El  $\text{As}^{3+}$  es 60 veces más tóxico que el  $\text{As}^{5+}$  debido a que presenta propiedades calcófilas, y forma rápidamente compuestos muy estables con el azufre, que son más tóxicos.

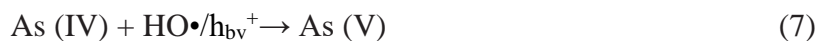
Por lo general, en aguas superficiales, el As (V) predomina sobre el As (III). En aguas subterráneas, pueden encontrarse ambos estados de oxidación, ya que las concentraciones de As (III) y As (V) dependen de las condiciones redox y de la actividad biológica (Bundschuh *et al.*, 2008).

### 2.5.3. Oxidación de $\text{As}^{3+}$ a $\text{As}^{5+}$ por fotocatalisis heterogénea

Las tecnologías convencionales para el tratamiento del As incluyen un paso de oxidación para oxidar todo el  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$ , usando oxidantes como cloro, hipoclorito, permanganato,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  sólido e incluso oxidación microbiana (Litter *et al.*, 2010). Pero estos agentes tardan horas en oxidar todo a  $\text{As}^{5+}$ , además que los costos energéticos son elevados.

Es por esto que la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  es un método de tratamiento viable debido a que en cuestión de minutos se lleva a cabo toda la oxidación de  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  con luz solar.

De acuerdo a la Ecuación 6 y 7 la oxidación de  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  ocurre principalmente a través de  $\text{HO}\cdot$  o huecos electrónicos (Litter *et al.*, 2010).



Sin embargo, la sola oxidación no elimina el arsénico de la solución, sino que debe ser combinada con un proceso de remoción como la adsorción, la cual se va a encargar de adsorber el  $\text{As}^{5+}$ .

La importancia de esta tecnología es su implementación en localidades aisladas, dispersas y con pocos medios económicos, que son las más afectadas por este tipo de

contaminación y es determinante la búsqueda de un tratamiento económico y eficiente para obtener un agua de calidad.

## **2.6. Técnicas de caracterización y cuantificación**

### **2.6.1. Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X (DRX) permite la identificación y caracterización, cualitativa, de las fases cristalinas en una muestra. En este sentido, la disposición tridimensional ordenada de los átomos de un cristal da lugar a unas distancias periódicas entre sus átomos, este ordenamiento permite observar al cristal como una red de difracción, y mediante radiación electromagnética de longitud de onda del mismo orden que la distancia entre los átomos del cristal, se puede observar sus picos de difracción mediante rayos X (Olleros, 2013).

La producción de rayos X se lleva a cabo en un tubo en el que un filamento, cátodo, emite electrones que son dirigidos hacia el ánodo, en el ánodo hay una placa que puede ser de cobre, hierro o magnesio, en la cual colisionan los electrones y son emitidos rayos X en todas direcciones. Para que los rayos X tengan una dirección concreta, existe una apertura en una posición específica para que los rayos X incidan en la muestra.

La difracción se produce cuando al incidir un haz de rayos X sobre un conjunto de planos atómicos paralelos, las ondas reflejadas procedentes de los distintos planos interfieren entre sí. De este modo, la ley de Bragg relaciona la distancia entre dos planos atómicos sucesivos en un cristal y el ángulo de dispersión de la radiación que genera interferencia constructiva (condición de difracción) por medio de la Ecuación 8 (Olleros, 2013).

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (8)$$

donde  $d$  la distancia interplanar, ángulo de incidencia  $\theta$ ,  $n$  un número entero que representa el orden de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos X.

El patrón de difracción (difractograma) de un cristal consiste en una serie de líneas o picos de difracción a distintos valores de  $2\theta$  que corresponde a los espaciados de cada una

de las familias de planos de la muestra. Las líneas de difracción constituyen un patrón específico para cada estructura cristalina y permite, por tanto, identificar cada sustancia de acuerdo a un patrón de difracción de referencia, recogidos en distintas bases de datos como la perteneciente al International Centre for Diffraction Data (ICDD). Por ello también es posible la identificación de muestras polifásicas a partir de la confrontación del difractograma con los patrones existentes de las fases cristalinas puras.

Por otro lado, la difracción de rayos X permite estimar el tamaño del dominio cristalino. Cuando el tamaño del cristal es muy pequeño (orden nanométrico) los picos de un difractograma se ensanchan, y a medida que el cristal aumenta de tamaño se produce un estrechamiento paulatino de los picos del difractograma. La ecuación de Scherrer permite estimar las dimensiones del de cristal de acuerdo a la Ecuación 9 (Olleros, 2013).

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

donde  $\beta$  es la anchura a media altura (FWHM) del pico seleccionado,  $k$  es un factor que depende de la morfología de la partícula que generalmente toma el valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales, y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X, que para el Cu corresponde a 1.5406 Å.

### **2.6.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) proporciona información sobre la estructura y morfología de una muestra a nivel micrométrico, y permite caracterizar el tamaño de partícula, el estado de agregación o la morfología de una muestra (Olleros, 2013).

La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los MEB sólo requieren que estas sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de



los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital.

En un microscopio electrónico de barrido, un haz delgado de electrones acelerados, (energías desde cientos de eV hasta decenas de keV) pasa a través de las lentes condensadoras y objetivas, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada dando lugar a la re-emisión de electrones secundarios que son recolectados mediante un detector. El resultado es una imagen topográfica tridimensional de la superficie (Olleros, 2013). Actualmente los equipos llegan a tener una resolución que se sitúa de los 0.4 a 20 nm.

### **2.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

La microscopía electrónica de transmisión (MET) tiene tres modos de medición: el microscopio electrónico de transmisión de campo claro (BFTEM), microscopio electrónico de transmisión de campo oscuro (DFTEM) y microscopio electrónico de transmisión modo escaneo (STEM); y con la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-HR) se puede obtener la difracción de electrones de área selecta (SAED).

Todas estas mediciones nos permiten obtener información estructural y morfológica a nivel nanométrico y atómico, proporcionando a su vez una valiosa información sobre la estructura cristalina de los nanocristales, así como de la exposición de las caras expuestas en éstos.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Para la preparación de las muestras en polvo sólo hay que dispersar una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico que no la afecte, habitualmente dicloroetanol o acetona. También se puede utilizar agua si no hay alternativa. A continuación se busca la máxima dispersión sumergiendo la solución en un baño de ultrasonidos y al cabo de un tiempo, ya se puede depositar una gota sobre una rejilla filmada con carbono para ser observada directamente una vez se haya secado.

En esta técnica, un haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra, los electrones que atraviesan la muestra (transmitidos y difractados) son recogidos y focalizados para formar la primera imagen intermedia ampliada, que es aumentada con las lentes proyectoras. La imagen final es recogida en una pantalla fluorescente que puede ser recogida por una película fotográfica, o por una cámara digital (Ollerros, 2013).

Por otro lado, es posible obtener diagramas de difracción del haz de electrones a nivel muy localizado en una muestra, para ello se determina el área a difractar mediante una apertura y se adquiere el diagrama en el área seleccionada: Difracción de Electrones de Área Seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction – SAED*) (Ollerros, 2013).

#### **2.6.4. Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman nos permite obtener información molecular en tan sólo unos cuantos segundos, consiguiendo identificar el material por comparación con otros espectros conocidos. El análisis de materiales con espectroscopia Raman se fundamenta en la gestión de la información contenida en un haz de luz dispersada por el material cuando éste es incidido con luz monocromática, es decir, un láser. Aunque un porcentaje muy elevado es dispersado elásticamente, uno muy pequeño lo hace inelásticamente y sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de la estructura química del material y totalmente independiente de la frecuencia de la luz incidente (Trigo, 2011).

Es una técnica que se realiza directamente sobre el material, sin necesidad de prepararlo para la medida y sin que éste experimente ninguna modificación tanto permanente como temporal, es decir, se trata de una técnica no invasiva.

Si hacemos incidir un haz de luz monocromática (láser) rojo de helio-neón ( $\lambda = 785$  nm), verde de argón ( $\lambda = 514.5$  nm) y azul ( $\lambda = 488$  nm) sobre el material que se quiere estudiar, la mayor parte de este haz de luz se dispersa y presenta la misma frecuencia que la onda incidente, lo que se conoce como radiación elástica. Ésta no aporta ningún tipo de información molecular. Otra pequeña parte de la luz es dispersada de forma inelástica y

devuelve frecuencias propias de cada molécula que compone el material, lo que se conoce como efecto Raman (Trigo, 2011).

Las variaciones de frecuencia que se observan en este fenómeno se deben a ciertas variaciones de energía entre los enlaces moleculares. Intuitivamente, cada uno de estos enlaces se puede entender como un muelle que une dos masas como se muestra en la Figura 5 y que al excitarlo con luz monocromática produce un movimiento (vibracional y rotacional) a una frecuencia propia de cada enlace. A cada uno de estos movimientos le corresponde un determinado valor de la energía molecular (Trigo, 2011).



**Figura 5.** Modelo de átomos unidos por muelles (Trigo, 2011).

### **2.6.5. Espectroscopia ultravioleta – visible (UV-Vis)**

La espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) estudia las interacciones entre la muestra y la radiación en el intervalo UV-Vis. En el caso del  $\text{TiO}_2$ , esta técnica permite observar la transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la absorción de energía correspondiente a esta región del espectro electromagnético.

En este sentido, los espectros de UV-Vis de sólidos en polvo miden la reflectancia difusa ( $R$ ), definida como la fracción de la radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. En las medidas de reflectancia difusa la esfera integradora (esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante) dirige al detector la luz reflejada por la muestra.

Por otro lado, a partir de los espectros UV-Visible se puede estimar cuantitativamente la energía del ancho de banda prohibida de un material semiconductor. Para ello, se emplea la relación que existe entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ). De este modo, si se define el coeficiente de absorción como lo muestra la Ecuación 10:

$$\alpha = -\ln R \quad (10)$$

donde  $R$  es la reflectancia medida respecto a la unidad, este coeficiente,  $\alpha$ , viene dado por la Ecuación 11:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (11)$$

donde  $B$  es la constante de absorción,  $h$  la energía del fotón,  $n$  es un índice que toma valores  $n=1/2$  o  $n=2$  según se trate de una transición directa o indirecta respectivamente, y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

### 2.6.6. Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y posiblemente, el acoplamiento vibracional.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ . según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la tabla se muestran los límites aproximados de cada una de ellas (Skoog *et al.*, 2008).

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros (Skoog *et al.*, 2008).

Para interactuar con la radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación (Skoog *et al.*, 2008).

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados (Skoog *et al.*, 2008).

### **2.6.7. Medición de porosidad y área superficial (BET)**

La caracterización de un material incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante (Gregg y Sing, 1982).

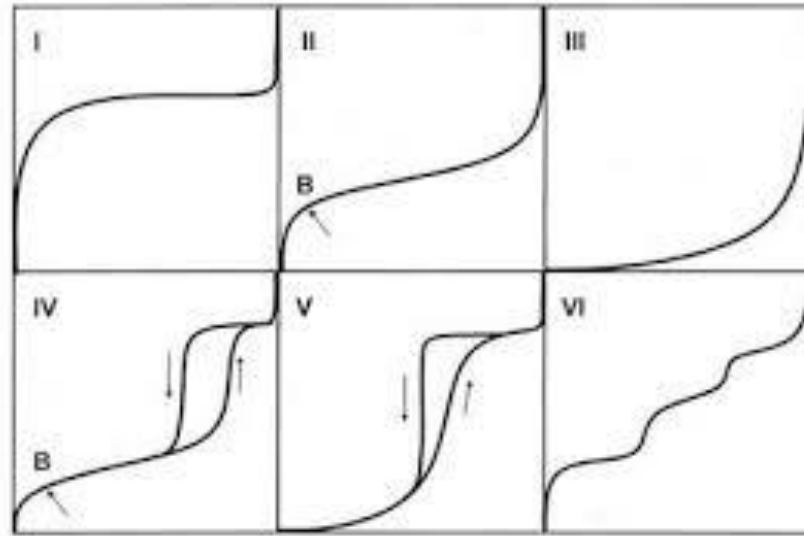
La técnica BET utiliza el principio de la adsorción física de gas inerte (nitrógeno) para variar la relación entre la presión parcial del nitrógeno y su presión de vapor a la temperatura del nitrógeno líquido. Procedimientos de cálculos adecuados también permiten determinar la distribución de los poros en el campo de la mesoporosidad. Un tratamiento generalizado de la isoterma de adsorción física de Langmuir, la ecuación BET permite el cálculo de la “mono capa” de la superficie.

La cantidad de gas adsorbido ( $n_a$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P_o$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante ( $T$ ) que viene dado por la Ecuación 12:

$$\frac{n_a}{m_s} = f (P/P_o)_T \quad (12)$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_o$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P_o$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma (CEDEX, 2014).

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 6.



**Figura 6.** Tipos de isothermas de adsorción (CEDEX, 2014).

- La isoterma tipo I: Es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudo horizontal (“plateau”) en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- La isoterma tipo II: Es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B, descrito con detalle más adelante, determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.
- La isoterma tipo III: Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente.
- La isoterma tipo IV: Es característica de sólidos mesoporosos. La mayor parte de las isothermas de los materiales geológicos susceptibles de ser estudiados en el Laboratorio de Geotecnia del CEDEX pertenecen a este tipo. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

- La isoterma tipo V: Al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso.
- La isoterma tipo VI: Es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme (CEDEX, 2014).

### **2.6.8. Espectroscopia de absorción atómica - generador de hidruros (AA - GH)**

La espectrometría de absorción atómica es un medio sensible para la identificación cuantitativa de más de sesenta metales o elementos metaloides. Las líneas de resonancia para los elementos no metálicos se localizan por lo general a longitudes de onda más cortas que 200 nm, de modo que se evita su determinación mediante espectrofotómetros convenientes, sin vacío (Skoog, 2008).

Para muchos elementos, los límites de detección para espectroscopia de absorción atómica con atomización de llama están en el intervalo de 1 a 20  $\mu\text{g/L}$ , o 0.001 a 0.020 ppm. En algunos casos se encuentran límites de detección fuera de estos intervalos (Skoog, 2008).

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se mezcla con los gases de nebulización y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar en el orden de ppb o ultratrazas elementos como As, Se, Hg, Sn, Sb, Ge, Bi y Te, que tienen la propiedad de formar el hidruro correspondiente.



La muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor, tal como una solución de cinc y ácido clorhídrico, cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ) o borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Esta reacción produce H atómico que reacciona con el As, Se, Hg, Sn, Pb, Sb, Ge, Bi y Te en la solución para formar hidruros volátiles. El borohidruro de sodio es el reductor más utilizado.

Los hidruros volátiles como la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) son arrastrados por un gas portador como nitrógeno a una celda de cuarzo, que es calentada por una llama de aire-acetileno a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito. Cuando los gases pasan a través de este tubo calentado, ocurre una descomposición térmica, y se liberan los átomos del elemento como se observa en la Ecuación 13.



Al pasar la luz emitida por la lámpara a través del conjunto de átomos, la absorción crece a medida que éstos se producen, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda de absorción. Se puede registrar el máximo de absorción, que corresponde a la altura de pico, o el área bajo la curva, para relacionarlas con la concentración del analito.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. General**

Obtener TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en fase anatasa mediante síntesis sonoquímica para su aplicación como material fotocatalítico, en presencia de luz solar, en la degradación de colorantes orgánicos y la remoción de As<sup>3+</sup> de medios acuosos.

#### **3.2. Específicos**

- Obtener polvos de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado en fase anatasa por el método sonoquímico modificando variables como tipo y cantidad de catalizador, temperatura y tiempo en el baño ultrasónico.
- Caracterizar estructuralmente los diferentes polvos obtenidos por difracción de rayos X, método BET, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.
- Caracterizar ópticamente los diferentes polvos obtenidos por espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja y UV-Vis de reflectancia difusa.
- Determinar el potencial fotocatalítico mediante la degradación del colorante azul de metileno en solución acuosa utilizando un reactor con lámpara germicida y un reactor prototipo con luz solar.
- Probar los polvos con mayor actividad fotocatalítica en la oxidación de As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup> en solución acuosa utilizando un reactor con lámpara germicida y el prototipo con luz solar.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Materiales y reactivos

- Ácido bromhídrico (HBr)
- Ácido clorhídrico (HCl)
- Ácido fluorhídrico (HF)
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Alcohol etílico
- Azul de metileno
- Bomba de recirculación
- Celdas de cuarzo
- Dióxido de titanio en polvo marca Aldrich
- Espátula
- Gas nitrógeno
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Isopropóxido de titanio (IV)
- Matraz volumétrico
- Mezcla crómica
- Micropipetas
- Mortero
- Pinzas de tres dedos
- Probeta
- Puntas para micropipeta
- Recipientes de plástico de polietileno de alta densidad de 250mL y 1000mL
- Soporte universal
- Trióxido de arsénico
- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitados

## 4.2. Equipos

- Baño ultrasónico marca Auto Science
- Difractómetro de rayos X marca Rigaku
- Equipo de reflectancia difusa marca Ocean optics de fibra óptica
- Equipo para medición BET marca Quantachrome
- Espectrofotómetro de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros, marca Varian
- Espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific
- Espectrómetro Raman marca Dilor
- Espectroscopio infrarrojo marca Bruker
- Fotoreactor con lámpara germicida (G23, 254 nm)
- Microscopio electrónico de barrido marca Hiachi
- Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL

## 4.3. Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Se determinaron las condiciones óptimas de síntesis llevando a cabo diferentes experimentos, por cada mol de isopropóxido de titanio se usaron 0.1 y 0.5 moles de ácido. El precursor del TiO<sub>2</sub> es el isopropóxido de titanio el cuál se vierte en etanol debido a que el isopropóxido de titanio en contacto con el aire se cristaliza rápidamente, y como catalizador se hace uso de ácidos para favorecer la reacción.

A continuación en la Tabla 2 se muestran las 16 síntesis bajo diferentes condiciones que se llevaron a cabo.

De manera general los pasos a seguir durante las síntesis de los polvos son:

- a) Se mezclaron los volúmenes de etanol e isopropóxido dentro de la cámara de atmósfera inerte.

- b) La solución del punto a) se vertió en otra solución preparada con agua desionizada y el volumen de ácido que se va usar (HF, HBr, HCl y HNO<sub>3</sub>).
- c) La solución final se dejó en el ultrasonido por tres horas a una frecuencia 40 kHz a una temperatura de 60 °C.
- d) La suspensión obtenida se dejó reposar una hora, posteriormente se evaporó el disolvente a 80 °C hasta obtener el polvo.

**Tabla 2.** Síntesis de polvo de TiO<sub>2</sub> a diferentes condiciones.

Muestra	Ácido empleado	Volumen etanol (mL)	Moles de ácido por mol de isopropóxido	Frecuencia del baño sónico (KHz)	Tiempo en baño sónico (h)	Tem p. (°C)
S1	HNO <sub>3</sub>	3	0.1	40	1	40
S2					3	
S3			0.5		1	60
S4					3	
S5	HCl		0.1		1	40
S6					3	
S7			0.5		1	60
S8					3	
S9	HBr		0.1		1	40
S10					3	
S11			0.5		1	60
S12					3	
S13	HF		0.1		1	40
S14					3	
S15			0.5		1	60
S16					3	

#### 4.4. Caracterización del TiO<sub>2</sub>

##### 4.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Las mediciones se realizaron en el equipo marca Rigaku MiniFlex con un blanco de cobre de  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ . Las condiciones de operación fueron las siguientes: ángulo inicial de 15, ángulo final de 80, velocidad de barrido de 2° por minuto e incrementos de 0.02°. Se midieron y analizaron las 16 síntesis que se muestran en la Tabla 2.

Para el cálculo del tamaño de cristal fue utilizada la Ecuación 14 de Debye-Sherrer

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

donde:  $k$  es el factor de forma de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda característica del Cu ( $\lambda = 0.15405$  nm) y  $\beta$  es el ancho del pico de rayos-X difractado a la mitad de su altura.

#### **4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Las mediciones se realizaron en el equipo marca Hiachi TM-1000, con un voltaje de aceleración de 15 kv y una distancia de trabajo de 15 mm, empleando electrones retrodispersados para obtener un contraste superficial, lo que permitió el análisis morfológico y observar el tamaño de las partículas.

#### **4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

Las mediciones se realizaron en un equipo marca JEOL JEM-2010 LaB6, con un voltaje de aceleración de 200 kV. Mediante el análisis de MET se determinó la morfología y los planos cristalinos del polvo.

#### **4.4.4. Espectroscopia infrarroja (IR)**

La medición se realizó en un equipo marca Bruker Tensor 27. Con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , en un intervalo de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . La muestra fue medida en modo transmisión en pastillas de KBr (Se elaboró una pastilla con 0.13 gr de KBr (blanco) y otra pastilla con 0.13 gr de KBr más 0.003 gr de  $\text{TiO}_2$ ).

Se elaboró una pastilla con 0.13 gr de KBr (blanco) y otra pastilla con 0.13 gr de KBr más 0.003 gr de  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.4.5. Espectroscopia Raman**

La medición se realizó en un equipo marca Dilar Labram II. Con un láser de argón de 488 nm, un objetivo de 50x, una rejilla de 1800 r/mm, slit de 200  $\mu\text{m}$ , láser azul y un tiempo de integración de 5 segundos. Con esta técnica se identificó la pureza del material.

#### 4.4.6. Espectroscopia de reflectancia difusa

La medición se realizó en un equipo marca Ocean optics de fibra óptica. Con un tiempo de integración de 2.2 segundos y blanco de alúmina. El espectro se midió en modo de transmisión y se calculó el valor del ancho de banda prohibida a partir del modelo de Kubelka-Munk con la Ecuación 15:

$$K = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (15)$$

donde  $K$  es el espectro de absorción y  $R_{\infty}$  es la reflectancia. Con esta técnica únicamente se analizó la muestra S16.

#### 4.4.7. Área superficial específica y volumen de poro (BET)

La medición se realizó en un equipo marca Quantachrome. Con gas nitrógeno a 77.4 K. Las mediciones fueron realizadas con presiones relativas ( $P/P_0$ ) entre 0.1 y 1.0. Donde  $P$  indica la presión de equilibrio sobre la cantidad de gas y el sólido y  $P_0$  es la presión del gas requerido para la saturación a la temperatura experimental.

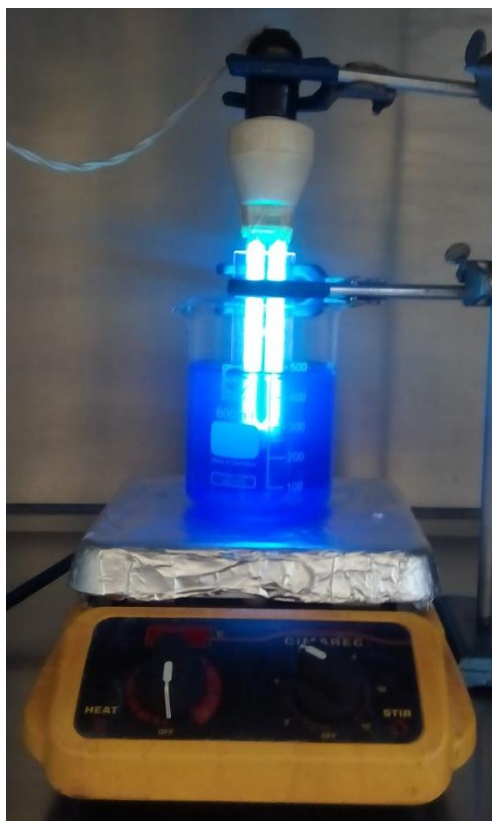
### 4.5. Experimentos de degradación fotocatalítica con azul de metileno (AM)

#### 4.5.1. Fotoreactor con lámpara UV

Se utilizó el siguiente arreglo: una parrilla con agitación magnética donde se sitúa un vaso de precipitado donde se vertió la solución de AM inicial y el polvo de  $\text{TiO}_2$ . En el interior del vaso de precipitado se coloca un tubo de cuarzo con el fin de que la lámpara no tenga contacto con la solución de AM; como lo muestra la Figura 7.

- a) Se pesaron 0.1 g de polvo de  $\text{TiO}_2$ .
- b) Se vertieron 400 mL de solución acuosa de AM a una concentración de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  y el  $\text{TiO}_2$ .
- c) Se agitó por 30 min cubriendo el sistema de la luz ambiente.
- d) Se obtuvo una alícuota inicial de 2.5 mL.
- e) Se activó la lámpara y se fueron sacando alícuotas cada 10 minutos.

f) Se midió la absorbancia del AM residual en un espectrofotómetro UV-Vis, en un intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm.



**Figura 7.** Reactor para los experimentos de degradación del AM.

### **Influencia de la lámpara sobre el AM sin polvo.**

Se utilizó una lámpara de 254 nm o aproximadamente 4.8 eV de energía, por lo que es importante conocer el efecto de dicha lámpara directamente sobre la molécula de AM.

Para determinar la influencia de la luz directamente sobre la molécula del AM, se realizó el siguiente experimento. Se colocó la solución inicial (sin polvo de  $\text{TiO}_2$ ) en presencia de la luz de la lámpara, se tomaron alícuotas cada 10 minutos y se determinó la concentración remanente del AM.



## **Adsorción del AM en el polvo sin luz**

Para corroborar qué tanto se adsorbió del AM en la superficie de la muestra S16, se colocó en 400 mL de la solución inicial de AM 0.1 g del polvo y se puso a agitar sin luz, cada 10 minutos se tomaron alícuotas y se determinó la concentración remanente.

### **4.5.2. Prototipo con luz solar**

Se diseñó un prototipo con el siguiente arreglo: tubo de cuarzo, bomba de recirculación, tapas de bronce a medida y recipiente con capacidad de 5 L donde se pone la solución de AM y el polvo de  $\text{TiO}_2$  y se hace recircular por el tubo de cuarzo; como lo muestra la Figura 8.

- a) Se pesaron 2 g de polvo de  $\text{TiO}_2$ .
- b) Se vertieron 4 L de solución acuosa de AM a una concentración de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en el recipiente.
- c) Se prendió la bomba y se pone en recirculación la solución hasta un flujo constante, después de eso se adiciona el polvo de  $\text{TiO}_2$  y se deja hasta formar una dispersión homogénea.
- d) Se obtuvo una alícuota inicial de 2.5 mL.
- e) Se tomaron alícuotas cada 30 minutos.
- f) Se midió la absorbancia del AM residual en un espectrofotómetro UV-Vis, en un intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm.

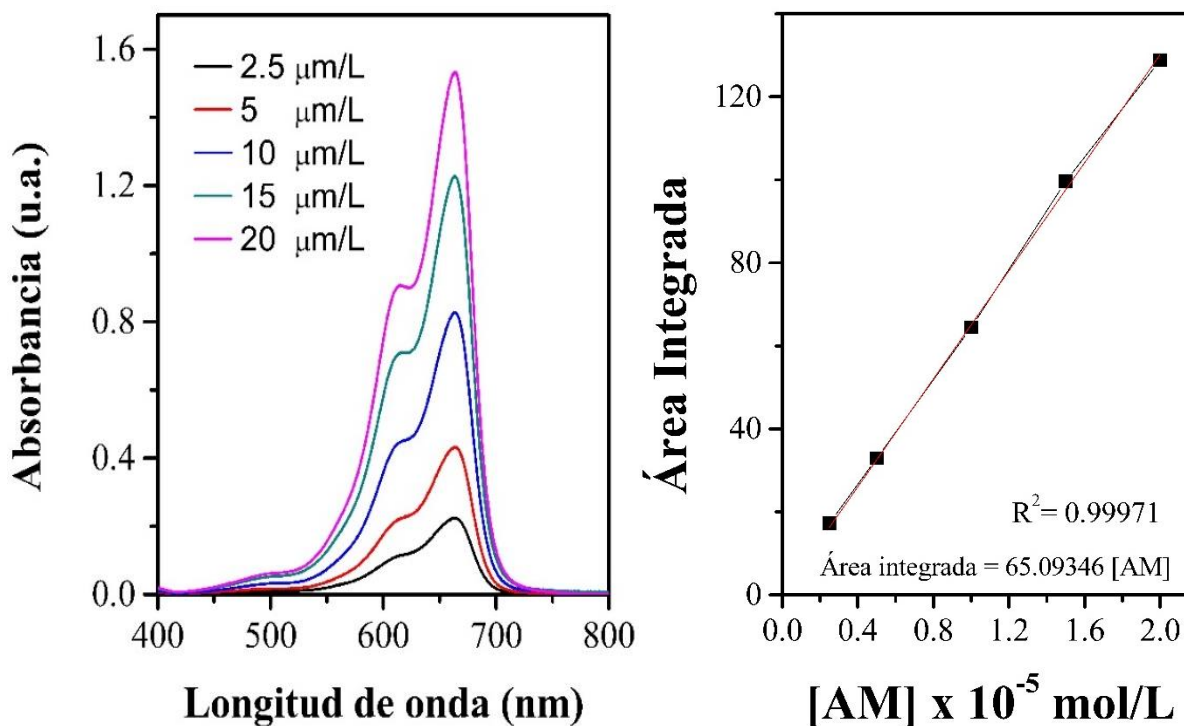


**Figura 8.** Prototipo solar implementado para la degradación de AM.

#### **4.5.3. Espectroscopia ultravioleta – visible (UV-Vis)**

La degradación con respecto al tiempo del AM se midió en forma de absorbancia en un equipo marca Thermo Genesys 10S UV-Vis Spectrophotometer. Con un barrido de 400-800 nm. Con estas mediciones se obtuvo la concentración remanente del AM la cuál fue medida inmediatamente después de sacar la alícuota y centrifugar la muestra.

Previamente el equipo se calibró con la solución de AM como se muestra en la Figura 9. Para la elaboración de la curva de calibración del azul de metileno, se prepararon soluciones a concentraciones de 2.5, 5, 10, 15 y 20 mg/L.



**Figura 9.** Calibración del equipo con AM.

#### 4.6. Experimentos de oxidación fotocatalítica de As<sup>3+</sup>

##### 4.6.1. Fotoreactor con lámpara

Se utilizó el siguiente arreglo: una parrilla con agitación magnética donde se sitúa un vaso de precipitado donde se vierte la solución de As<sup>3+</sup> y el polvo de TiO<sub>2</sub>, en el interior del vaso de precipitado se coloca un tubo de cuarzo con el fin que la lámpara no tenga contacto con la solución de AM; como lo muestra la Figura 10.

- Se pesaron dos muestras de 0.1 y 0.3 g de polvo de TiO<sub>2</sub>.
- Se vertió en dos vasos 150 mL de solución acuosa de As<sup>3+</sup> a una concentración de 1 mg•L<sup>-1</sup> y el TiO<sub>2</sub> pesado.
- El primer vaso se agitó por 60 min cubriendo el sistema de la luz ambiente.
- Se obtuvo una alícuota inicial de 150 mL.

e) El segundo vaso se dejó con la lámpara y se tomó una alícuota de 150 mL después de 240 minutos.



**Figura 10.** Reactor para oxidación de  $\text{As}^{3+}$ .

#### 4.6.2. Prototipo con luz solar

Se diseñó un prototipo con el siguiente arreglo: tubo de cuarzo, bomba de recirculación, tapas de bronce a medida y recipiente con capacidad de 5 L donde se verte la solución de  $\text{As}^{3+}$  y el polvo de  $\text{TiO}_2$  y se hace recircular por el tubo de cuarzo; como lo muestra la Figura 11.

- Se pesaron 2 g de polvo de  $\text{TiO}_2$ .
- Se vertieron 3 L de solución acuosa  $\text{As}^{3+}$  a una concentración de  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  en el recipiente.

- c) Se prendió la bomba y se pone en recirculación la solución hasta un flujo constante, después de eso se adiciona el polvo de  $\text{TiO}_2$  y se deja hasta formar una disolución homogénea.
- d) Se obtuvo una alícuota inicial de 150 mL.
- e) Se tomó una alícuota de 150 mL después de 5 horas expuesto al sol.



**Figura 11.** Prototipo solar implementado para la oxidación de  $\text{As}^{3+}$ .

#### **4.6.3. Espectroscopia de absorción atómica acoplado a generador de hidruros**

Se instaló un generador de hidruros marca VARIAN modelo VGA-77 acoplado a un espectrofotómetro de absorción atómica AA spectra 110A.

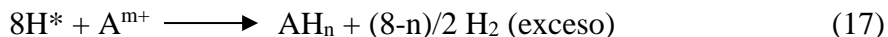
##### Condiciones para la preparación de reactivos

- Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico.
- Para la curva de calibración de As (III) se prepararon disoluciones a partir de un estándar de  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

- Para la curva de calibración de As (total) se prepararon disoluciones a partir de un estándar de Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>, con un tratamiento de pre-reducción consistente en KI al 1.7% y ácido ascórbico al 1.7%.
- En ambas curvas se utilizaron en las mismas concentraciones los siguientes reactivos.
- NaBH<sub>4</sub> (0.17%) esta disolución se estabiliza con NaOH. Se descompone lentamente durante su almacenaje, por lo que deberá ser preparada al momento de utilizarse.
- HCl 5M. Existen algunas calidades de HCl que contiene As como impurezas. Se pondrá especial atención en que el HCl sea grado analítico (EPA, 1986).

La técnica de GH-AAS consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrofotómetro de AA (Morand *et al.*, 1996).

La generación del hidruro, en el presente trabajo se consigue, tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>), en medio ácido (HCl) para favorecer la reacción como se muestra en la ecuación 16 y 17 (Morand *et al.*, 1996).



donde H\* es el hidrógeno nascente, “A” es el elemento formador de hidruro y “m” su estado de oxidación (que puede o no coincidir con “n”, el índice de coordinación).

Una vez formados los hidruros, extremadamente volátiles a temperatura ambiente, son arrastrados por el flujo de gas inerte (nitrógeno) hacia el haz de luz del espectrofotómetro de absorción atómica y fluye a través de la celda de cuarzo.

La celda se calienta por la flama aire-acetileno para disociar los hidruros obteniéndose así el elemento libre y en estado basal como se muestra en la Ecuación 18.



Este método en el caso del análisis de As permite formar la arsina mediante la reacción de As (III) con el borohidruro y el ácido lo que permite la cuantificación de arsénico trivalente. Para obtener el As total es necesario adicionar KI, que actúa como catalizador de la reacción de reducción de As (V) a As (III) para la posterior formación de la arsina que de otro modo tiene una cinética más lenta y no se lleva a cabo. Por diferencia entre el valor obtenido de As total (muestras con KI) y de As (III) se obtiene la cantidad de As (V) presente en las muestras.

## **5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **5.1. Caracterización del TiO<sub>2</sub>**

#### **5.1.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub>**

Se sintetizaron 16 muestras bajo diferentes condiciones, de las cuales únicamente la muestra S16 cumplió con las dos características que se deseaban: que se encontrara en fase anatasa y que tuviera un desempeño fotocatalítico sobresaliente. Hay que destacar que ninguna muestra fue tratada térmicamente después de la síntesis; por lo que algunas muestras como la S4, S8 y S12, presentaron evidencia de que la fase anatasa empezaba a formarse. Estas últimas muestras presentaron un desempeño fotocatalítico bajo. Las 12 muestras restantes resultaron amorfas y su desempeño fotocatalítico fue nulo.

Para tener un mejor entendimiento del desempeño fotocatalítico que presentó la muestra S16, se caracterizó mediante las técnicas MEB, MET, IR, Raman, UV-Vis reflectancia difusa y BET. Los resultados sirvieron para establecer las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas y su correlación con la actividad fotocatalítica.

Debido a las excelentes propiedades catalíticas de la muestra S16, fue que se decidió emplear ésta, en la fotooxidación de As<sup>3+</sup> en medio acuoso. Se realizó un número limitado de experimentos con arsénico a fin de evitar la generación de residuos tóxicos.

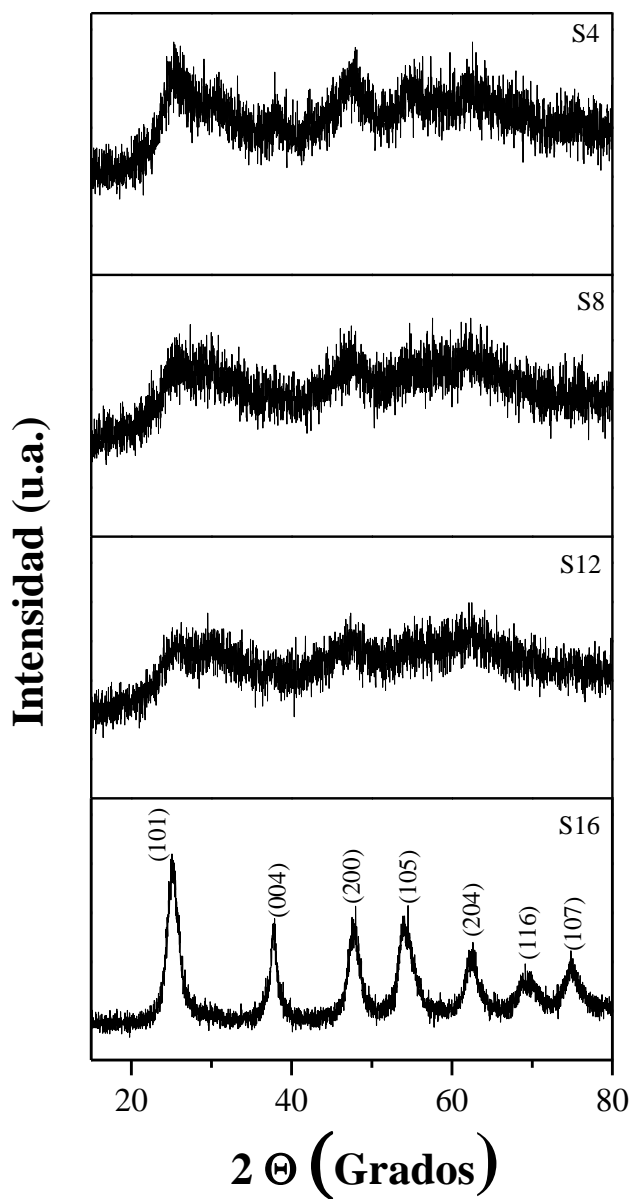
#### **5.1.2. Difracción de rayos X (DRX)**

Se realizaron las mediciones de las muestras: S4 (HNO<sub>3</sub>), S8 (HCl), S12 (HBr), y S16 (HF). Como se puede observar en la Figura 12, el único polvo que presentó cristalinidad fue la muestra S16. El HF empleado, aparte de ser un agente estabilizante del pH de la solución, promueve el crecimiento cristalino del TiO<sub>2</sub> durante la síntesis, sin necesidad de un tratamiento térmico posterior a su obtención.

Para poder establecer el tipo de estructura cristalina se comparó el difractograma con la carta cristalográfica ICCD PDF 73-1764, para la fase tetragonal tipo anatasa. Con los otros catalizadores se observa que los polvos apenas empiezan a formar la fase anatasa. Cabe



resaltar que a ninguna de las muestras se le realizó un tratamiento térmico posterior a su preparación (60°C).



**Figura 12.** Difractogramas de las muestras S4, S8, S12 y S16, obtenidas a una 60°C sin ningún tratamiento térmico posterior.

Se analizaron los planos cristalinos de la muestra S16 y podemos concluir que no se encontró presencia de alguna de las fases rutilo y brookita, únicamente los picos

característicos de la anatasa (101), (004), (200), (105), (204), (116) y (107); el plano más intenso es el (101) que de acuerdo a la literatura es el plano encargado de la actividad fotocatalítica (Albuquerque *et al.*, 2014; Romito, 2010) y es termodinámicamente el más estable. La muestra S16 presenta un difractograma con picos anchos que nos indican que el polvo tiene un tamaño nanométrico (<50 nm).

Se calculó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Zielinska, 2001). De acuerdo a esta ecuación, aproximadamente el tamaño de cristal es de ~ 50 nm, que se puede considerar como un tamaño de cristal pequeño.

Es importante que únicamente a partir de la síntesis sonoquímica se forma el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, sin la necesidad de un proceso térmico posterior, el cual requiere del uso de más energía eléctrica. Algunos autores citan temperaturas alrededor de 500°C para asegurar la formación de la fase anatasa (Mendoza *et al.*, 2004). Además el tamaño de cristal que se obtuvo para este material se encuentra en el intervalo de 20 y 50 nm que favorece la actividad fotocatalítica y el área superficial (Yue y Gao, 2000; Zhao *et al.*, 2007).

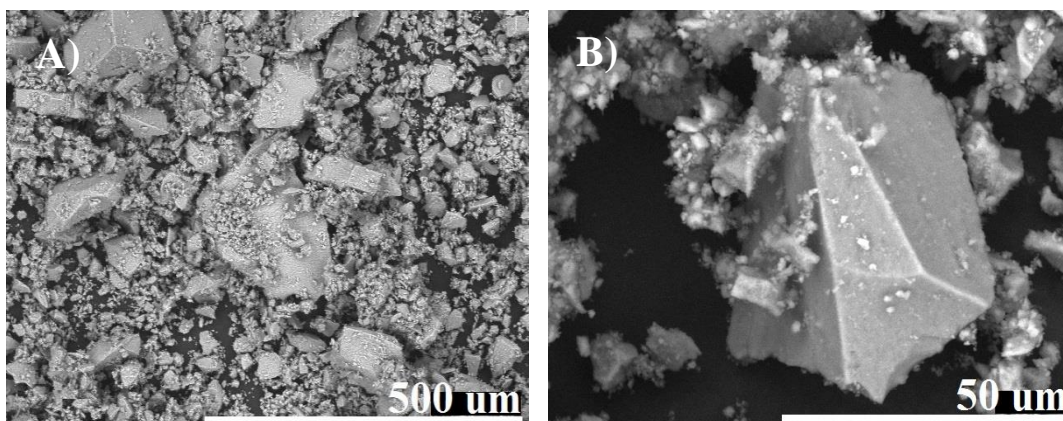
### **5.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La caracterización se centró en la muestra S16, debido a que fue la única que presentó cristalinidad además un buen desempeño fotocatalítico.

Para establecer la homogeneidad y morfología del polvo, se realizaron mediciones de MEB. Como se observa en la Figura 13, básicamente hay dos tipos de partículas, unas muy finas, menores a 5 micras que tienden a agregarse y otras de mayor tamaño, alrededor de 50 micras.

Los agregados grandes presentan caras planas y lisas sin ninguna geometría en particular y los pequeños se aprecian de forma casi esférica.

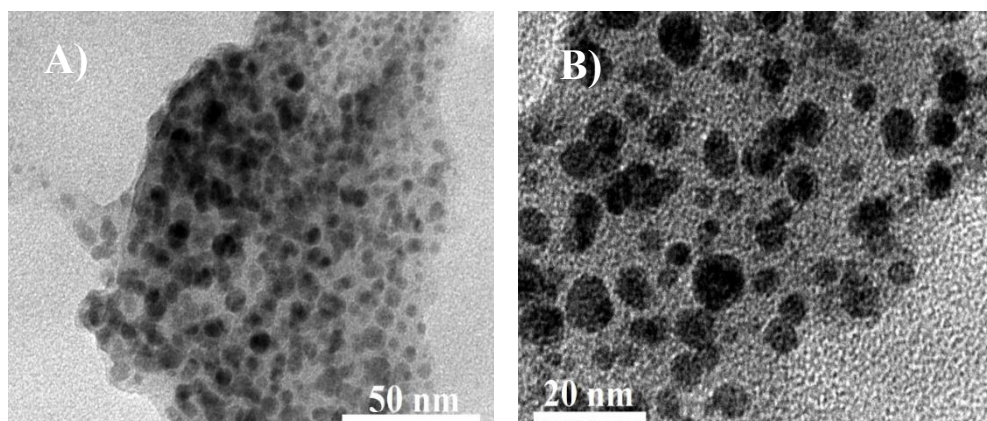
Para tener un tamaño uniforme se recomienda realizar una molienda mecánica y posteriormente tamizar la muestra.



**Figura 13.** Imágenes MEB de la muestra S16. A) 200X, B) 1800X.

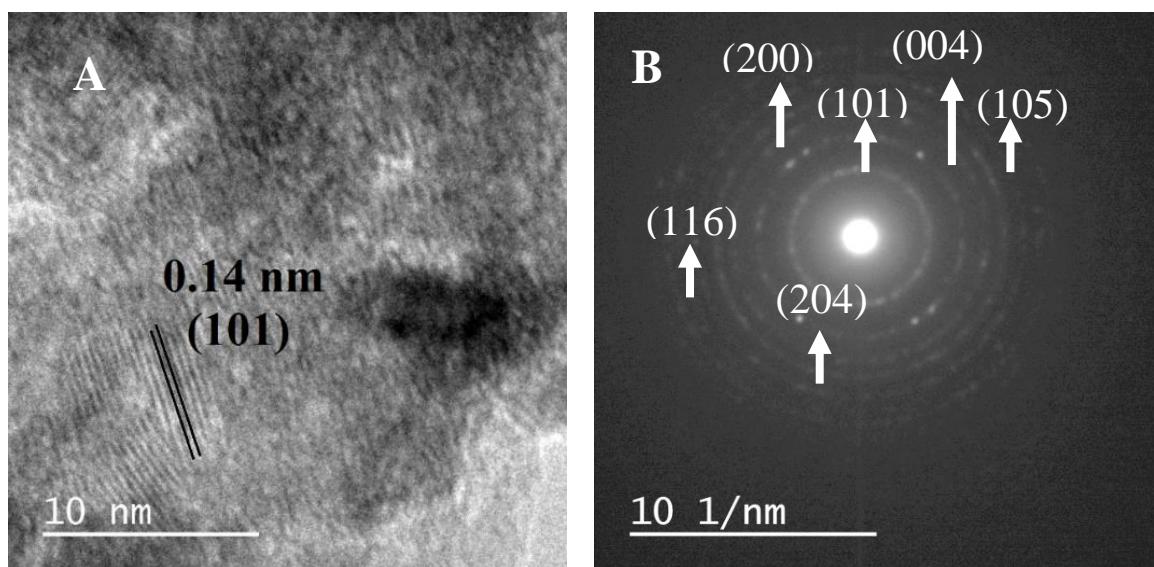
#### 5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para observar más a detalle las partículas del polvo, se realizaron mediciones de MET. En las mediciones que se realizaron se observó que la morfología que presenta el polvo tiene forma esférica, lo que es congruente con lo observado por MEB, y con un tamaño de partícula menor a 20 nm como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Imágenes de MET de la muestra S16, la barra mide: A) 50 nm, B) 20 nm.

También se realizaron mediciones en alta resolución por MET, de donde se pudo determinar la distancia interplanar de 0.14 nm correspondiente al plano cristalino (101) (Romito, 2010). El plano (101) es el plano de crecimiento preferencial de la anatasa, observado en el difractograma como el pico con mayor intensidad que corresponde al anillo más intenso en el patrón de difracción de las áreas selectas (PDAS) como se muestra en la Figura 15. La distancia interplanar fue determinada mediante el análisis de la imagen con el programa Gatan Digital Micrograph.



**Figura 15.** Imagen MET de alta resolución de la muestra S16, la barra mide 10 nm.

A) Distancia interplanar, B) Patrón de difracción de las áreas selectas (PDAS).

### 5.1.5. Espectroscopia infrarroja (IR)

Para esta técnica se prepararon pastillas de la muestra S16 con KBr. Como se observa en la Figura 16, se presentaron bandas características que corresponden a los grupos funcionales de OH (3378, 3207 y 1620) y Ti-O (789, 650 y 565) (Zhang *et al.*, 2000; Vargas *et al.*, 2011; Hernández *et al.*, 2008). En el primer caso las señales corresponden a vibraciones del alcohol etílico y del agua que se pueden encontrar ocluidos en la estructura del polvo o adsorbidos en la superficie (Ochoa *et al.*, 2010). Las señales de Ti-O, corresponden a modos

de vibración de extensión las cuáles se deben a los enlaces finales de la estructura tetragonal de la anatasa.

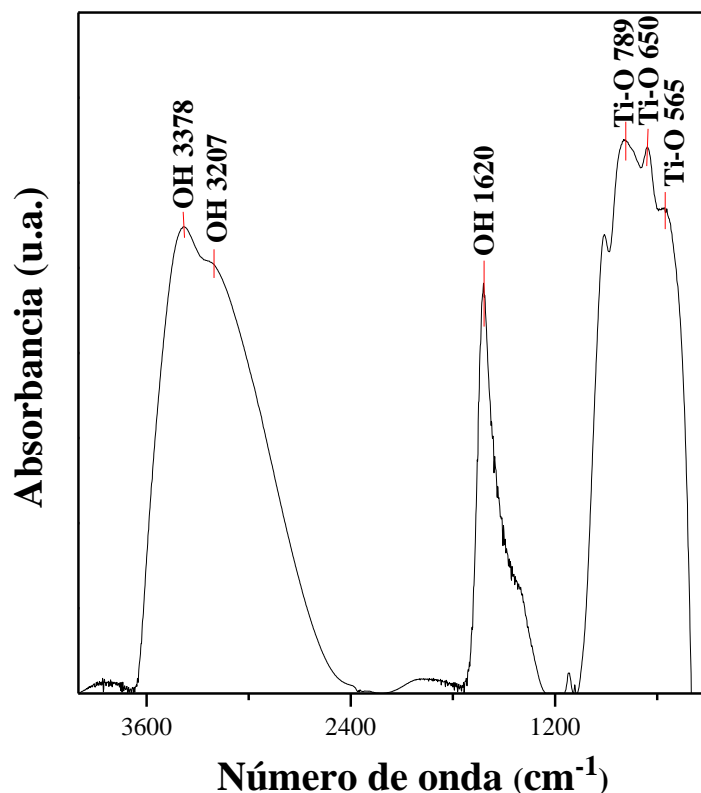


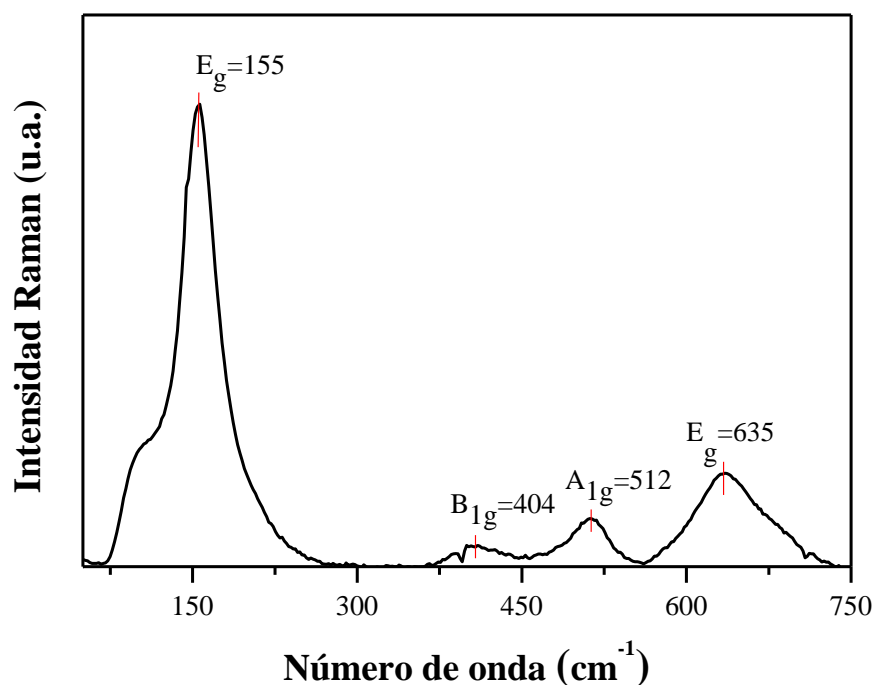
Figura 16. Espectro IR de la muestra con HF.

### 5.1.6. Espectroscopia Raman

En la Figura 17 se muestra el espectro Raman de la muestra S16. Algunos autores han citado que el espectro del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, presenta seis modos de vibración: tres  $E_g$  a 144, 187 y 639  $\text{cm}^{-1}$ , dos  $B_{1g}$  a 399 y 515  $\text{cm}^{-1}$  y uno  $A_{1g}$  a 519 (Aguilar *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2000; Cruz-González *et al.*, 2013). En las mediciones de la muestra se detectaron cuatro modos vibracionales: dos modos  $E_g$  a 155 y 635  $\text{cm}^{-1}$ , un modo  $B_{1g}$  a 404  $\text{cm}^{-1}$  y un modo  $A_{1g}$  a 512  $\text{cm}^{-1}$ . Los modos de muy baja intensidad reportados para la fase anatasa no se detectaron.

Aunque la muestra se encuentra en fase anatasa, el espectro Raman difiere de lo reportado en la literatura debido a que no se le dio tratamiento térmico posterior a la síntesis. Algunos autores han demostrado que tanto el número de modos como la intensidad de las bandas es función de la temperatura de tratamiento y por lo tanto de la cristalinidad (Zhang et al., 2000).

Adicionalmente se puede observar que las bandas se encuentran muy anchas, esto lo podemos atribuir a la presencia del agua que se encuentra adsorbida en el polvo.

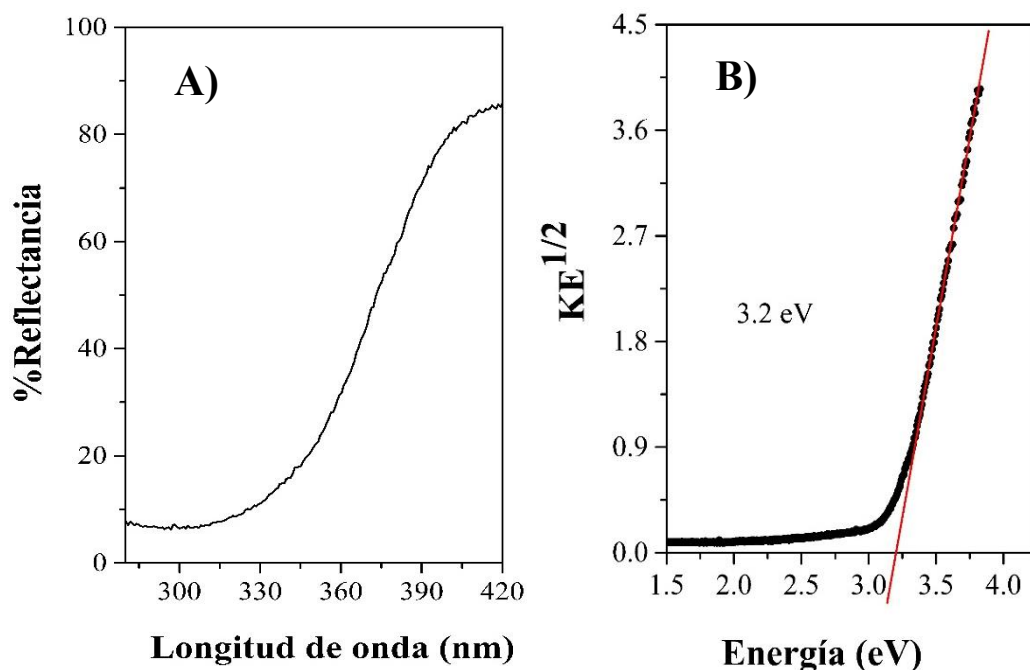


**Figura 17.** Espectro Raman de la muestra S16.

### 5.1.7. Espectroscopia de reflectancia difusa

En la Figura 18 A se muestra el espectro de porcentaje de reflectancia vs longitud de onda. A partir de este espectro se calculó el valor del ancho de banda prohibida a partir del modelo de Kubelka-Munk (Vargas *et al.*, 2011).

Se grafica  $\sqrt{KE}$  en función de E y para estimar el valor del ancho de la banda prohibida se extrapola una línea de la parte recta de la curva hasta encontrar la intersección con el eje de E, como se muestra en la Figura 18 B.



**Figura 18.** A) Espectro de reflectancia difusa de la muestra S16 y B) ajuste lineal para la determinación de  $E_g$  a partir del modelo de Kubelka-Munk.

Se encontró un valor de ancho de banda prohibida de 3.2 eV lo cual concuerda con la literatura para polvos de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (2.86 a 3.34 eV), la cual varía dependiendo del método de síntesis, el tamaño de particular, las impurezas que contenga y el tipo de transición de los electrones (Valencia *et al.*, 2010).

El polvo necesita una energía mínima de 387 nm para poder llevar a cabo la transición de los electrones de la banda de conducción, esta longitud de onda corresponde a la radiación ultravioleta (10–400 nm) la cual solo llega a la tierra del 1–3% de esa radiación solar, debido a que el oxígeno y el ozono absorben del 97–99%; a pesar que el porcentaje de

radiación que puede ser utilizado por el material es muy pequeña, es suficiente para poder llevar a cabo la degradación y oxidación de los contaminantes.

### 5.1.8. Área superficial específica y volumen de poro (BET)

En catálisis es importante conocer el área superficial, ya que se trata del área que se encuentra expuesta y la que va a tener contacto con el contaminante, y sobre la cual se llevará a cabo el proceso de adsorción. En muchas ocasiones se busca aumentar el área superficial del material con tratamientos físicos o químicos con el fin de mejorar su capacidad de adsorción.

El TiO<sub>2</sub> obtenido a partir de la síntesis S16 tiene un área superficial de 187.46 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0.176 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poro de 3.62 nm. Por lo que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (distribución de tamaño de poros), el material cuenta principalmente con mesoporos. En la Tabla 3 se comparan algunos de los valores anteriores con el del polvo comercial Aldrich fase anatasa (hoja de seguridad 14021).

**Tabla 3.** Comparación de parámetros BET de la muestra S16 y del polvo Aldrich.

	<b>Muestra S16</b>	<b>Polvo TiO<sub>2</sub> Aldrich</b>
<b>S<sub>BET</sub></b>	187 m <sup>2</sup> /g	35-65 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poro</b>	0.176 cc/g	0.16 cc/g
<b>Diámetro de poro</b>	3.62 nm	16 nm
<b>Tamaño de cristal</b>	50 nm	21 nm

La muestra S16 difiere de forma significativa del polvo comercial Aldrich respecto a sus características físicas, sin embargo, se obtuvo la fase anatasa con un tamaño promedio de 50 nm el cuál según la literatura es el intervalo de 20 y 50 nm que favorece la actividad



fotocatalítica y el área superficial (Yue y Gao, 2000; Zhao *et al.*, 2007), es importante destacar que no se llevó a cabo un tratamiento térmico posterior.

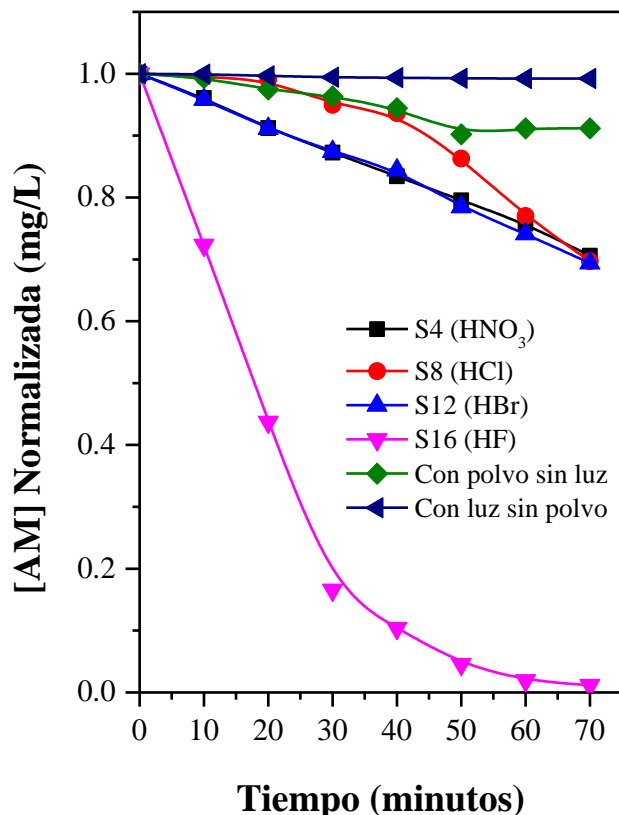
## **5.2. Experimentos de degradación fotocatalítica con azul de metileno**

### **5.2.1. Fotoreactor con lámpara**

Para los experimentos fotocatalíticos se utilizaron las muestras S4, S8, S12 y S16. En la Figura 19 se pueden observar diferentes las curvas correspondientes a la degradación de AM en función del tiempo de irradiación. La muestra S16 degradó en 70 minutos el 99% de la concentración inicial del AM; mientras que las otras muestras degradaron alrededor del 30 % para este mismo tiempo.

Para observar la influencia de la luz en el polvo, se realizó el siguiente experimento como se muestra en la línea morada de la Figura 19. Se determinó la influencia de la luz sobre la molécula del AM y se pudo observar que la energía de la lámpara no es suficiente para degradar la molécula del AM.

Algunos autores han observado que los colorantes son adsorbidos fuertemente en la superficie del fotocatalizador (Ajmal *et al.*, 2016; Bakre *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2015); para corroborar qué tanto se adsorbió del AM en la superficie de la muestra S16, se realizó un experimento como se observa en la línea verde de la Figura 19. En este experimento se determinó la adsorción que tiene el polvo sobre el AM sin luz, los resultados que se obtuvieron muestran que existe una adsorción de un 10% del AM en el polvo.



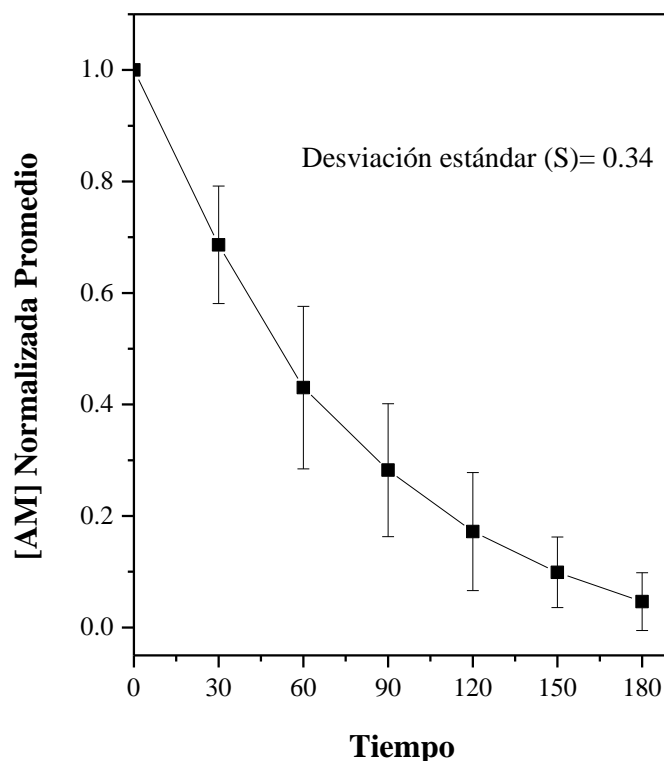
**Figura 19.** Degradación del AM en función del tiempo de exposición.

Los dos experimentos anteriores demuestran que el arreglo solución–polvo–luz es el idóneo para degradar el AM. La ausencia de alguno de estos elementos ocasiona que el efecto no se lleve a cabo de manera satisfactoria. Esto se debe a un proceso de fotodisociación en el cuál el AM al momento de ser adsorbido sobre el material en presencia de luz ultravioleta se lleva a cabo el rompimiento de estos enlaces.

### 5.2.2. Prototipo con luz solar

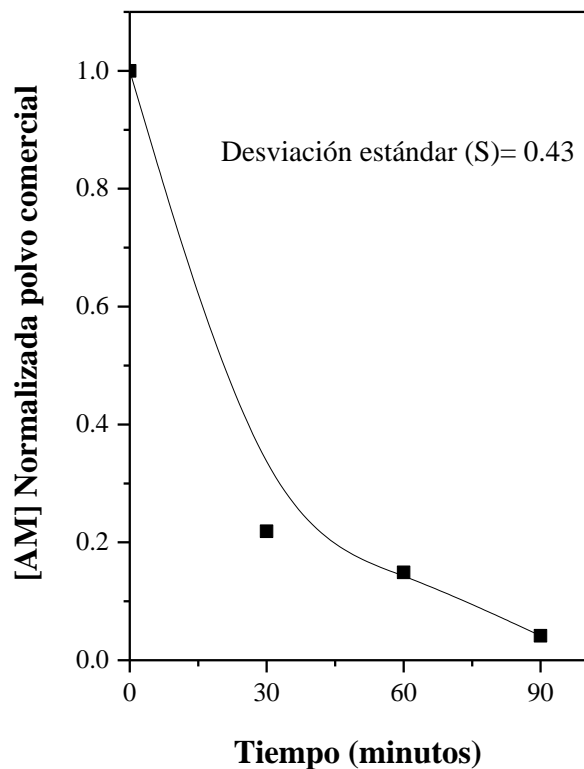
Se realizaron experimentos con el prototipo de reactor solar únicamente con la muestra S16, la cual demostró tener la mayor eficiencia en los experimentos de degradación del AM con lámpara. Se realizó un experimento diario durante 6 días para observar el tiempo de degradación del AM con respecto a las condiciones climáticas. En la Figura 20 se observa el tiempo de degradación promedio de los 6 días con una desviación estándar de  $\pm 0.34$ . Se

puede apreciar que a 180 minutos se tiene una degradación del AM del 97%. Aunque se requirió de más tiempo para degradar el AM no se hace uso de energía eléctrica y se llega a la misma concentración final de AM que con los experimentos con lámpara.



**Figura 20.** Degradación del AM en función del tiempo con la muestra S16 y luz solar.

También se realizó un experimento con el prototipo solar utilizando polvo comercial de  $\text{TiO}_2$  anatasa marca Aldrich para comparar el tiempo de degradación con respecto a la muestra S16. Como se observa en la Figura 21 el polvo Sigma Aldrich degradó en 90 minutos el 95% del AM. Esto puede deberse a la homogeneidad del polvo y a su tamaño de partícula de 21 nm. Con el polvo S16 a pesar que se requiere de mayor tiempo de contacto con la muestra, se llega al mismo porcentaje de degradación del AM.



**Figura 21.** Degradación del AM en función del tiempo con polvo comercial y luz solar.

### 5.3. Experimentos de fotoxidación catalítica de $As^{3+}$

Una vez llevado a cabo el experimento de fotoxidación de  $As^{3+}$  únicamente con la muestra S16, se midieron las concentraciones mediante espectroscopia de absorción atómica acoplada a generación de hidruros. En los experimentos se trabajó con un pH de alrededor de 7.2, donde podemos encontrar según el diagrama de especiación, únicamente  $As^{3+}$ . A este pH, el  $As^{3+}$  no es fácil de adsorber y es altamente tóxico (Bundschuh *et al.*, 2008). En la Tabla 4 se observan los tres experimentos que se realizaron, las condiciones a las que se trabajó y la concentración inicial de  $As^{3+}$ .

**Tabla 4.** Condiciones de los experimentos para la fotoxidación de  $\text{As}^{3+}$ .

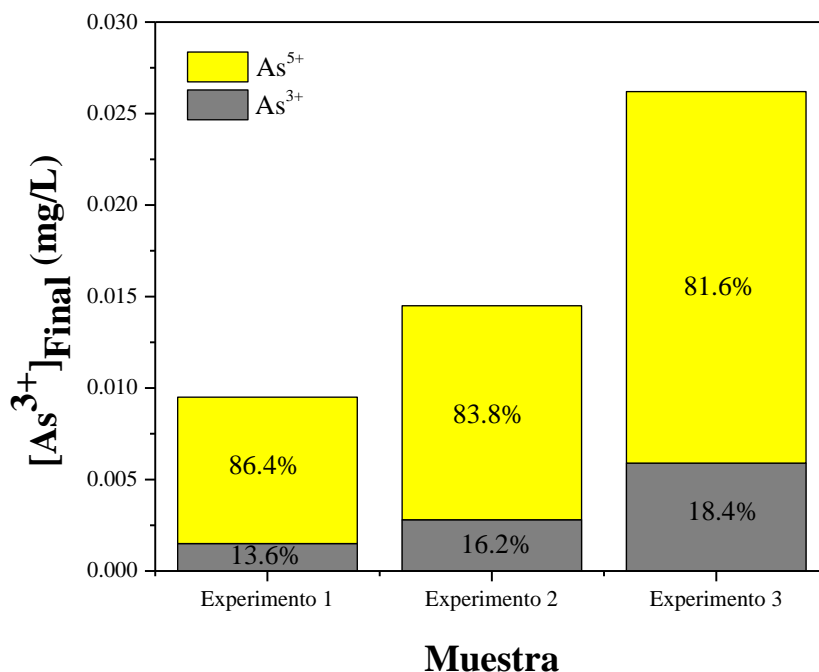
Experimento	Concentración de $\text{As}^{3+}$ (mg/L) inicial*	Observaciones
Estándar de $\text{As}^{3+}$	1.02	Se diluyó 100 mL de una solución de 10 mg/L de $\text{As}^{3+}$ y se aforó a 1000 mL
Experimento 1	1.02	0.1 g $\text{TiO}_2$ 150 mL solución $\text{As}^{3+}$ Fotoreactor 1 h con lámpara apagada 4 h con lámpara encendida
Experimento 2	1.01	0.3 g $\text{TiO}_2$ 150 mL solución $\text{As}^{3+}$ Fotoreactor 1 h con lámpara apagada 4 h con lámpara encendida
Experimento 3	1.02	2 g $\text{TiO}_2$ 3 L solución $\text{As}^{3+}$ Prototipo solar 6 h de irradiación solar

\*Concentración al tiempo cero se midió únicamente para el estándar de  $\text{As}^{3+}$ .

**Nota:** En ningún caso se detectó  $\text{As}^{5+}$  únicamente  $\text{As}^{3+}$ .

Las alícuotas iniciales de los experimentos uno y dos, se tomaron después de 1 hora de agitar en oscuro y la alícuota final se tomó después de 4 horas con la luz encendida. Para el experimento tres, se tomó la alícuota inicial antes de poner a circular la solución en el prototipo; y la alícuota final después de 6 horas de tener la solución recirculando en el prototipo con luz solar.

Para conocer la concentración final de As en la solución, se realizó la especiación de arsénico por absorción atómica acoplado a un generador de hidruros. En la Figura 22 se observa la concentración final de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  presentes en las muestras.



**Figura 22.** Concentración final de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  en la solución acuosa.

Al final del experimento se observaron dos cosas, la concentración de arsénico remanente en la solución en promedio fue de 8 veces menor, es decir, el metal fue adsorbido por la muestra S16. Se detectó tanto arsénico 3+ como 5+. Se observa además que del As medido el mayor porcentaje corresponde a  $\text{As}^{5+}$ , lo que indica que el  $\text{TiO}_2$  lo oxidó en presencia de luz UV. Esto concuerda con la literatura, el  $\text{As}^{3+}$  es muy difícil de adsorber mientras que el  $\text{As}^{5+}$  es más fácil (Bundschuh et al., 2008); es por esto que mientras se está llevando a cabo el proceso de oxidación el  $\text{As}^{5+}$  formado se va adsorbiendo en el polvo S16.

Para el experimento uno se encontró una concentración final de 0.011 mg/L de As total, del cual el 86.4% corresponde a  $\text{As}^{5+}$  y el 13.6% a  $\text{As}^{3+}$ . Para el experimento dos se encontró una concentración final de 0.017 mg/L de As total, del cual el 83.8% corresponde a  $\text{As}^{5+}$  y el 16.2% a  $\text{As}^{3+}$ . Por último, para el experimento tres se encontró una concentración final de 0.032 mg/L de As total, del cual el 81.6% corresponde a  $\text{As}^{5+}$  y el 18.4% a  $\text{As}^{3+}$ .

Cabe destacar que para los experimentos uno y dos, a mayor concentración (2 gramos  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ) de polvo menor es la eficiencia de oxidación y adsorción. Esto se debe a que a una mayor concentración el polvo se aglomera y el área superficial del polvo que está en contacto con el contaminante disminuye, provocando que la eficiencia decaiga. Para el experimento tres la eficiencia fue aproximadamente 15% menor debido a las variaciones de la radiación a lo largo de un día.

### **5.3.1. Otros experimentos**

#### **Influencia de la luz en la fotooxidación de $\text{As}^{3+}$**

En teoría el  $\text{TiO}_2$  fotoxida el arsénico en presencia de luz, para esto se realizaron los siguientes experimentos con la finalidad de observar la influencia de la luz para llevarse a cabo la fotooxidación.

Como observamos en la Tabla 5 se manejaron dos experimentos; el primero se dejó el fotoreactor 4 horas con la lámpara apagada, y para el segundo experimento se dejó el fotoreactor 4 horas con la lámpara encendida, en ambos caso se añadió  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 5.** Condiciones de los experimentos para la fotooxidación de  $\text{As}^{3+}$  bajo la influencia de la luz.

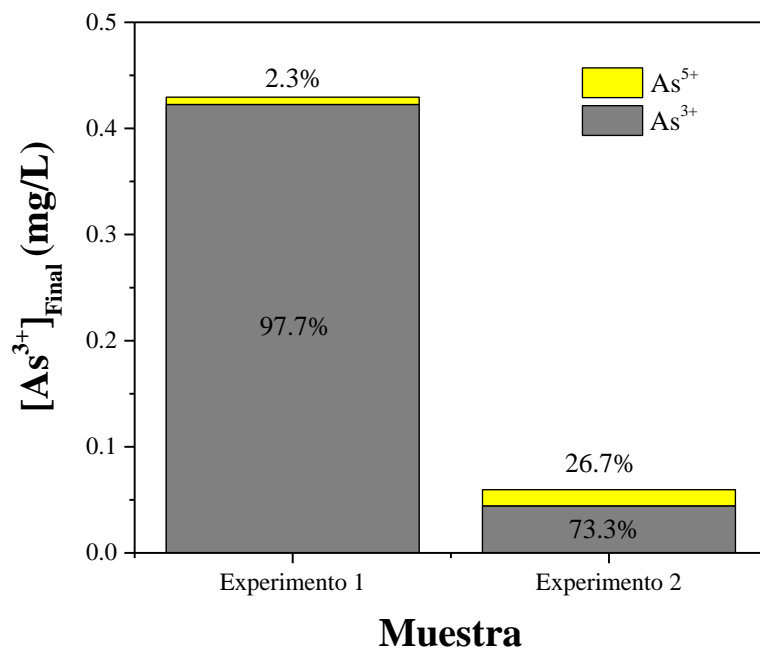
Experimento	Concentración de $\text{As}^{3+}$ (mg/L) inicial	Observaciones
Estándar de $\text{As}^{3+}$	0.8	Se diluyó 100 mL de una solución de 10 mg/L de $\text{As}^{3+}$ y se aforó a 1000 mL
Experimento 1	0.8	0.1 g $\text{TiO}_2$ 150 mL solución $\text{As}^{3+}$ Fotoreactor 4 h con lámpara apagada
Experimento 2	0.8	0.1 g $\text{TiO}_2$ 150 mL solución $\text{As}^{3+}$ Fotoreactor 4 h con lámpara encendida

Al final de los experimentos se obtuvieron los siguientes resultados: en el primero (sin luz) se obtuvo una adsorción del 50%, algunos investigadores han encontrado que el  $\text{As}^{3+}$  se puede adsorber de un 8 a un 39% del As total, dependiendo del pH (Liang and Liu, 2007; Bissen *et al.*, 2001; Bang *et al.*, 2005; Guan *et al.*, 2012). En el segundo experimento (con luz) se obtuvo una adsorción ~95%. Es claro que en presencia de la luz se optimiza el proceso de fotooxidación y de adsorción del  $\text{As}^{5+}$  sobre el  $\text{TiO}_2$  (Levy, 2013; Litter, 1999; Litter *et al.*, 2010).

Como se muestra en la Figura 23, para el experimento uno se tiene una concentración final de 0.43 ppm de As total donde el 97.7% corresponde a  $\text{As}^{3+}$  y el 2.3% corresponde a  $\text{As}^{5+}$ . En el primer experimento se encuentra un alto porcentaje de arsénico 3+ a comparación de la especie 5+. En el experimento dos se tiene una concentración final de 0.059 ppm de As total donde el 73.3% corresponde a  $\text{As}^{3+}$  y el 26.7% corresponde a  $\text{As}^{5+}$ . En el segundo experimento la luz UV activó el  $\text{TiO}_2$  empezando el proceso de oxidación del  $\text{As}^{3+}$ , es por esto que se encuentra una concentración final de As total del 5% y la especie de  $\text{As}^{5+}$ .



Del segundo experimento se observa que hay una disminución importante de arsénico total. Si consideramos que se parte de  $\text{As}^{3+}$ , entonces podemos concluir que la mayor parte de éste, se está fotooxidando a  $\text{As}^{5+}$  y además se está adsorbiendo en el  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 23.** Concentración final de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  bajo diferentes condiciones.

### **Influencia de la luz en la adsorción de $\text{As}^{5+}$**

El As en estado 5+ es más fácil de adsorber debido al pH neutro que se maneja (6-7), por esto se llevaron a cabo dos experimentos con luz y sin luz utilizando una solución estándar de  $\text{As}^{5+}$ . Como se muestra en la Tabla 6 las condiciones con las que se trabajaron los dos experimentos.

**Tabla 6.** Condiciones de los experimentos para la adsorción de  $\text{As}^{5+}$  bajo la influencia de la luz.

Experimento	Concentración de $\text{As}^{5+}$ (mg/L) inicial	Observaciones
Estándar de $\text{As}^{5+}$	0.8	Se diluyó 100 mL de una solución de 10 mg/L de $\text{As}^{5+}$ y se aforó a 1000 mL
Experimento 1	0.8	0.1 g $\text{TiO}_2$ 150 mL solución $\text{As}^{5+}$ Fotoreactor 4 h con lámpara apagada
Experimento 2	0.8	0.1 g $\text{TiO}_2$ 150 mL solución $\text{As}^{5+}$ Fotoreactor 4 h con lámpara encendida

Los experimentos se realizaron con la finalidad que corroborar que todo el arsénico en estado 5+, debería ser adsorbido por completo por el  $\text{TiO}_2$ . Como se observa en la Tabla 7, con o sin radiación no se pudo detectar arsénico debido a que se encontraba por debajo del límite de detección del equipo el cuál es de 2 ppb.

Con estos resultados podemos confirmar que la especie más afín a ser adsorbida es  $\text{As}^{5+}$  esto se debe a que un pH entre 4 – 7.5 la especie más estable es el  $\text{As}^{5+}$  en solución acuosa (Bundschuh et al., 2008; Levy, 2013).

**Tabla 7.** Resultados de especiación de arsénico.

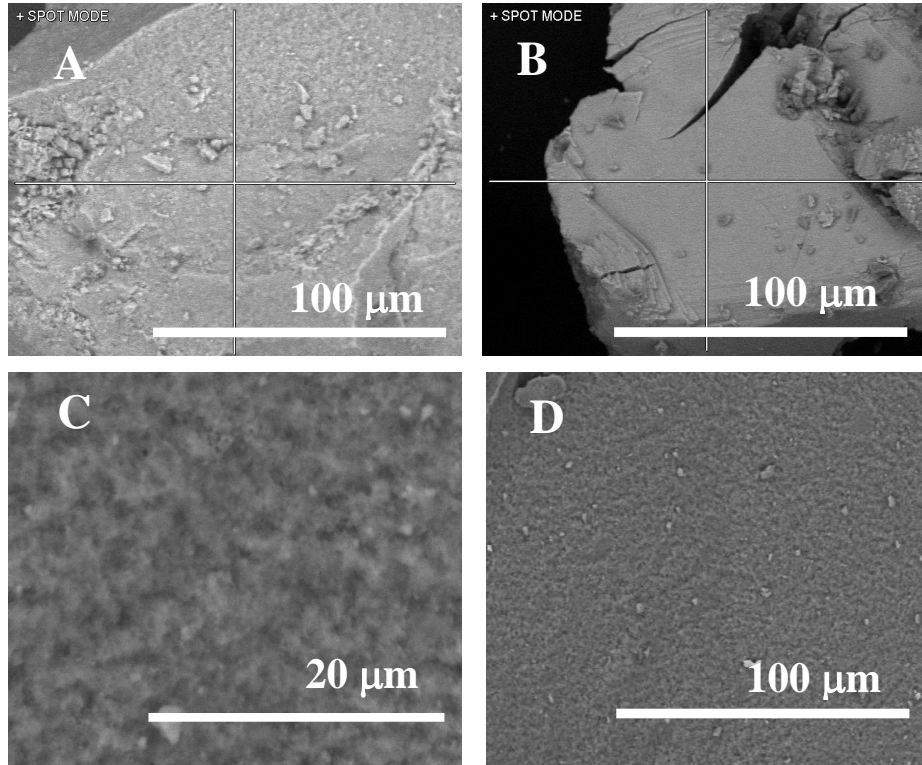
Muestra	As (III) ppm	As (V) ppm	As total ppm
As (V) sin luz	<LD	<LD	<LD
As (V) con luz	<LD	<LD	<LD

Para corroborar la adsorción del arsénico sobre el polvo de TiO<sub>2</sub>, se realizó un análisis elemental por MEB/EDS para conocer la composición después de la fotocatalisis, se midieron regiones puntuales y áreas. En la Tabla 8 se muestran los resultados de dicho análisis, en promedio se encontró 75.65% de Ti y 24.65% de As. De las mediciones de absorción atómica se estableció que la mayor concentración corresponde a As<sup>5+</sup>, por lo que podemos asegurar que es éste el que se encuentra mayormente adsorbido en la muestra del polvo S16.

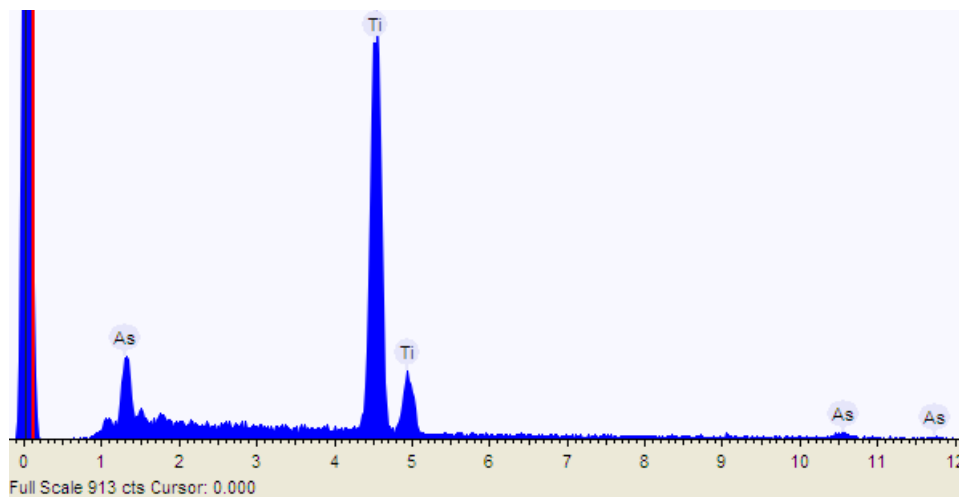
**Tabla 8.** Análisis elemental por EDS del polvo S16.

	<b>Ti</b>	<b>As</b>
<b>A)</b>	84.1	15.9
<b>B)</b>	86.4	13.6
<b>C)</b>	43.8	56.2
<b>D)</b>	88.3	11.7
<b>Promedio</b>	75.65	24.35

En la Figura 24 se muestran los lugares en donde se fijó el haz de electrones para la determinación elemental puntual y de área EDS de la Tabla 8. En la Figura 25 se muestra el espectro EDS.



**Figura 24.** Determinación elemental puntual y de área EDS: A) 1000X, B) 1000X, C) 1800X, D) 5000X.



**Figura 25.** Espectro EDS, presencia de arsénico y titanio.

Los resultados obtenidos son importantes debido al alto grado de toxicidad del arsénico. El haber logrado su oxidación y posterior adsorción como  $\text{As}^{5+}$ , pone de manifiesto la eficiencia del proceso fotocatalítico con polvo de  $\text{TiO}_2$  y la viabilidad de usar éste, como una alternativa para tratamiento de aguas. Adicionalmente, el hecho de haber conseguido resultados comparables entre el uso de luz ultravioleta proveniente de una lámpara con la proveniente del sol, otorga a esta técnica un valor medioambiental y de sustentabilidad importante.

## 6. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar polvo de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa usando ácido fluorhídrico (HF) como catalizador en la solución (muestra S16), mediante la técnica de sonoquímica sin tratamiento térmico posterior a la obtención. El tamaño promedio de partícula fue alrededor de 50 nm.
- Para la muestra S16, mediante la técnica de BET se calculó un área superficial específica de  $187.46 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de  $0.176 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro de 3.61 nm. Dichos valores son comparables con los parámetros del polvo comercial.
- De las espectroscopias Raman e IR, se determinó que los polvos no presentaron impurezas o residuos de los reactivos de síntesis, ni tampoco se detectaron fases adicionales a la anatasa.
- Se estimó un valor de ancho de banda prohibida de 3.2 eV, el cual corresponde a la fase anatasa que según la literatura oscila entre 2.86 a 3.34 eV este puede variar dependiendo del método de síntesis, el tamaño de partícula, las impurezas que contenga y el tipo de transición de los electrones.
- En la evaluación fotocatalítica con AM en el reactor con lámpara, se observó una degradación de alrededor del 99% en 70 min. Con el prototipo y la luz solar se obtuvo una degradación de alrededor del 97% en 180 min. A partir de los experimentos que se realizaron para observar la interacción que existe entre la luz, el  $\text{TiO}_2$  y la adsorción del material, se puede concluir que el arreglo solución–polvo–luz es el idóneo para degradar el AM.
- En la fotooxidación del  $\text{As}^{3+}$  los mejores resultados se obtuvieron utilizando 0.1 gramos de  $\text{TiO}_2$  en 150 mL de solución, alcanzando una oxidación de  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  del 99% en 4 horas en el reactor con lámpara y de 94% en 6 horas para el prototipo con luz solar.
- En los experimentos de la influencia que tiene la luz en el proceso de fotooxidación de  $\text{As}^{3+}$  se obtuvo una adsorción de ~95% de As total en 4 horas con luz y del 50% de As total sin la presencia de luz. Claramente la interacción con la luz y el  $\text{TiO}_2$  es fundamental para lograr una fotooxidación y adsorción simultáneas rápidas y efectivas.
- Con respecto a los experimentos de la influencia de la luz en la adsorción de  $\text{As}^{5+}$  no se detectó presencia de As en ambos experimentos (con luz y sin luz) esto se debe a que la concentración de As se encontraba por debajo del límite de detección del equipo. Pero se

puede concluir que los resultados corroboraron lo que se encuentra en la literatura, el  $\text{As}^{5+}$  debido al pH tiene afinidad para poder ser adsorbida. Se corroboró en análisis EDS que el As se encontraba adsorbido en el  $\text{TiO}_2$ .

## 7. PERSPECTIVAS

- Modificar el  $\text{TiO}_2$  mediante el dopado con otras especies químicas que permitan mover el ancho de banda hacia la región visible, además de que no sean tóxicas y reactivas.
- Llevar a cabo una molienda mecánica y posterior tamizado del polvo de  $\text{TiO}_2$  a fin de realizar un estudio en función del tamaño de partícula.
- Realizar experimentos de degradación y reducción/oxidación con mezclas de colorantes y metales en solución acuosa, afín de poder usarlo para tratamiento de aguas industriales.
- Caracterizar aguas naturales para establecer su composición y posible tratamiento con el prototipo solar.
- Determinar la vida útil del catalizador, así como la desorción de las especies adsorbidas.
- Construcción de una planta piloto para fotocátalisis, con paneles solares que alimenten los procesos de recirculación de los efluentes.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar Salinas, J. L., J. R. Pacheco Aguilar, S. A. Mayén Hernández, and J. Santos Cruz. 2013. Bactericidal Activity of TiO<sub>2</sub> on Cells of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. *Int. J. Photoenergy* 2013:1–7.
- Ajmal, A., I. Majeed, R. N. Malik, M. Iqbal, M. A. Nadeem, I. Hussain, S. Yousuf, Zeshan, G. Mustafa, M. I. Zafar, and M. A. Nadeem. 2016. Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu<sub>2</sub>O-CuO/TiO<sub>2</sub> anatase powders. *J. Environ. Chem. Eng.* 4:2138–2146.
- Akurati, K. K., S. S. Bhattacharya, M. Winterer, and H. Hahn. 2006. Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39:2248–2254.
- Albores, A., B. Quintanilla, L. M. Del Razo, and M. E. Cebrián. 1997. Capítulo 15: Arsénico. In: *Introducción a la toxicología ambiental*. p. 247–61.
- Albuquerque, A. R., I. M. G. Santos, and J. R. Sambrano. 2014. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO<sub>2</sub> anatase: cálculos B3LYP-D\* em sistemas periódicos bidimensionais. *Quim. Nova* 37:2223.
- Arami, H., M. Mazloumi, R. Khalifehzadeh, and S. K. Sandrnezhaad. 2007. Sonochemical preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater. Lett.* 61:4559–4561.
- Bakre, P. V., P. S. Volvoikar, A. A. Vernekar, and S. G. Tilve. 2016. Influence of acid chain length on the properties of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method and LC-MS studies of methylene blue photodegradation. *J. Colloid Interface Sci.* 474:58–67. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.011>
- Banerjee, A. N. 2011. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 4:35–65.
- Banerjee, P., S. Chakrabarti, S. Maitra, and B. K. Dutta. 2012. Zinc oxide nano-particles - Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal. *Ultrason. Sonochem.* 19:85–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.007>
- Bang, S., M. Patel, L. Lippincott, and X. Meng. 2005. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere* 60:389–397.
- Bautista Suárez, L. 2011. Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos

electroquímicos.

- Bissen, M., M. M. Vieillard-Baron, A. J. Schindelin, and F. H. Frimmel. 2001. TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere* 44:751–757.
- Bundschuh, J., A. Pérez Carrera, and M. I. Litter. 2008. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. CYTED. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract> \n[http://limza.cl/jdownloads/Libros/distribucion\\_del\\_arsnico\\_en\\_las\\_regiones\\_ibrica\\_e\\_iberamericana.pdf](http://limza.cl/jdownloads/Libros/distribucion_del_arsnico_en_las_regiones_ibrica_e_iberamericana.pdf)
- Burriel Martí, F., F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, and J. Henández Méndez. 2008. *Química Analítica Cualitativa*. CEDEX. 2014. Índice 1. Cataluña.
- Chandal, R., S. Bilmes, and M. Blesa. 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.
- Cheeke, J. D. 2002. *Fundamentals and Applications* Fundamentals and Applications.
- Clauser, H. R. 1976. *The encyclopedia of engineering materials and processes*.
- Colussi, A. J., and M. R. Hoffmann. 1999. Vapor Supersaturation in Collapsing Bubbles. Relevance to the Mechanisms of Sonochemistry and Sonoluminescence. *J. Phys. Chem. Solids* 103:11336–11339.
- Cotton, F. A., and G. Wilkinson. 1972. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019>
- Cruz-González, N., J. L. Fernández Muñoz, M. Zapata-Torres, and M. García-Hipólito. 2013. Efecto del gas utilizado en el tratamiento termico y la impurificación con Eu en las propiedades estructurales de nanofibras de TiO<sub>2</sub> depositadas por electrohilado. *Superf. y Vacío* 26:111–116.
- Darroudi, M., A. K. Zak, M. R. Muhamad, N. M. Huang, and M. Hakimi. 2012. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles by sonochemical method. *Mater. Lett.* 66:117–120. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.016>
- El'piner, I. E. 1964. Ultrasonic energy-Biological. :371.
- EPA. 1986. Method 7420. Lead (Atomic Absorption, direct aspiration). US Environmental Protection Agency. 4 p. :1–4.

- Gálvez, J. B., S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, and T. Leal. 2005. Estado del arte en modelaci. In: Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. p. 51–76.
- García Zaleta, D. S. 2009. desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> dopados con Pd y Pt por sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. Instituto Politécnico Nacional.
- Gonzalez, L. 2009. Sintesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas.
- Gregg, S. J., and K. S. W. Sing. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity.
- Guan, X., J. Du, X. Meng, Y. Sun, B. Sun, and Q. Hu. 2012. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J. Hazard. Mater.* 215-216:1–16. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.069>
- Hanaor, D. A. H., I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, and C. C. Sorrell. 2012. Single and mixed phase TiO<sub>2</sub> powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. *Adv. Appl. Ceram.* 111:149–158. Available from: <http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000059>
- Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima. 2005. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44:8269–8285. Available from: <http://ci.nii.ac.jp/naid/150000044205/en/>
- Hernández Enríquez, J. M., L. A. García Serrano, B. H. Zeifert Soares, R. García Alamilla, B. B. Zermeño Resendiz, T. Del Angel Sánchez, and A. Cueto Hernández. 2008. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa. *Superf. y Vacío* 21:1–5.
- Herrmann, J.-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53:115–129.
- Herrmann, J.-M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 34:49–65.
- Jaramillo Páez, César A. Taborda Ocampo, G. 2006. La Fotocatálisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminates. *Rev. Univ. Caldas*:71–88.
- Korte, N., and F. Quintus. 2009. A Review of Arsenic (III) in Groundwater. *Environ. Sci. Div.* 21:1–39.

- Levy, I. K. 2013. Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de arsénico en solución acuosa por procesos fotoquímicos. Available from: [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_5283\\_Levy.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_5283_Levy.pdf)
- Liang, P., and R. Liu. 2007. Speciation analysis of inorganic arsenic in water samples by immobilized nanometer titanium dioxide separation and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Anal. Chim. Acta* 602:32–36.
- Litter, M. I., M. A. Armienta, and S. S. Farías. 2009. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Available from: [http://limza.cl/jdownloads/Libros/metodologas\\_analticas\\_para\\_la\\_determinacin\\_y\\_especiacion\\_de\\_arsnico\\_en\\_aguas\\_y\\_suelos.pdf](http://limza.cl/jdownloads/Libros/metodologas_analticas_para_la_determinacin_y_especiacion_de_arsnico_en_aguas_y_suelos.pdf)
- Litter, M. I., A. M. Sancha, and A. M. Ingallinella. 2010. IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas.
- Litter, M. I. 1999. Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems.pdf. *Appl. Catal. B Environ.* 23:89–114.
- Litter, M. I. 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.
- Lu, X., Z. Liu, Y. Zhu, and L. Jiang. 2011. Sonochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles doped with magnesium (II). *Mater. Res. Bull.* 46:1638–1641. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.015>
- M.I. Litter. 2004. Capítulo 12: Remoción de contaminantes metálicos. In: *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua*. p. 189–202. Available from: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/12cap06.pdf>
- Mănoiu, V.-S., and A. Aloman. 2010. Obtaining silver nanoparticles by sonochemical methods. *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 72:179–186.
- Matsumoto, Y., M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. 2001. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal – Doped Titanium Dioxide.
- Mendoza-Anaya, D., P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández, and V. M. Castaño. 2004. Caracterización microestructural y morfología de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes. *Rev. Mex. Fis.* 50:12–16.
- Monreal, H. A., J. G. Chacón Nava, M. Villafañe, D. Glossman Mitnik, C. Martínez, and P.

- G. Casillas. 2005. Redalyc.Obtención de (Nanocilindros) de  $\text{TiO}_2$  dirigido por ADN mediante sol-gel. *Rev. del Cent. Investig.* 6:21–26.
- Morand, E. E., M. C. Giménez, M. E. Benitez, and O. A. Garro. 1996. Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro (HG-AAS).
- Moreno, A., D. Figueroa, and A. Hormaza. 2012. Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz \*. *Prod. + Limpia* 7:9–18.
- Ochoa, Y., Y. Ortigón, and J. E. Páez Rodríguez. 2010. Synthesis of  $\text{TiO}_2$ , anatase phase by the sol-gel method : study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* 52:29–40.
- Ochoa, Y., Y. Ortigón, and J. E. R. Páez. 2010. Synthesis of  $\text{TiO}_2$ , anatase phase by the sol-gel method: Study of the effect of the presence of AcacH in the system . *Síntesis  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método solgel Estud. del Ef. la presencia AcacH en el Sist.:*29–40. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955609850&partnerID=40&md5=7e17b2825ba28d9105e8513f2f22c139>
- Ochoa, Y., Y. Ortigón, M. Vargas, and J. E. Rodriguez Páez. 2008. Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método pechini. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 1:931–937.
- Olleros, J. C. 2013. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$ .
- Ollis, D. F., E. Pelizzetti, and N. Serpone. 1991. Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25:1522–1529.
- Pascual, J., J. Camassel, and H. Mathieu. 1978. Fine structure in the intrinsic absorption edge of  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Rev. B* 18:5606–5614.
- Penagos, J. A. 2013. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  / UV : caso azul de metileno. *Rev. Elem.:*149–156.
- Peral, M. A. G., L. H. Ferpozzi, and O. A. Baleani. 1989. Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Cordoba , Argentina. 14:3–16.
- Pholnak, C., C. Sirisathitkul, and D. J. Harding. 2011. Characterizations of octahedral zinc oxide synthesized by sonochemical method. *J. Phys. Chem. Solids* 72:817–823. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.04.005>

- Ranjbar, Z. R., and A. Morsali. 2011. Sonochemical synthesis of a novel nano-rod two-dimensional zinc (II) coordination polymer; preparation of zinc (II) oxide nanoparticles by direct thermolyses. *Ultrason. Sonochem.* 18:644–651. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.09.017>
- Rodríguez Torres, C. E., A. F. Cabrera, L. A. Errico, S. Duhalde, M. Rentería, F. Golmar, and F. H. Sánchez. 2007. XAS study of the local environment of impurities in doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Phys. B Condens. Matter* 398:219–222. Available from: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0702513>
- Romito, de M. V. 2010. Nanocristais de TiO<sub>2</sub>: Relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise. Universidad Feeral de Sao Carlos.
- Shafi, K. V. P. M., A. Ulman, X. Yan, N.-L. Yang, C. Estournés, H. White, and M. Rafailovich. 2001. Sonochemical Synthesis of Functionalized Amorphous Iron Oxide Nanoparticles. *Langmuir* 17:5093–5097.
- Skoog, D. A., F. J. Holler, and S. R. Crouch. 2008. Principios de análisis fundamental.
- Smedley, P. L., and D. G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry* 17:517–568.
- Soto-Borbón, M. A., V. M. Sanchez-Corrales, and M. E. Trujillo-Camacho. 2014. Caracterización de películas serigráficas de TiO<sub>2</sub>/alginato. *Rev. Mex. Ing. Química* 13:227–236.
- Suryanarayanan, T. S., N. Thirunavukkarasu, G. N. Hariharan, and P. Balaji. 2005. Occurrence of non-obligate microfungi inside lichen thalli. *Sydowia* 57:120–130. Available from: <Go to ISI>://000231099000008
- Suslick, K. S., D. A. Hammerton, and J. R. E. Cline. 1986. The sonochemical hot spot. *J. Acoust. Soc. Am.* 108:5641–5642.
- Tang, H., H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri. 1993. Photoluminescence in TiO<sub>2</sub> anatase single crystals. *Solid State Commun.* 87:847–850.
- Trigo Hernández, J. A. 2011. Theory and experiment in modular Raman spectroscopy with fiber optics applied to the analysis of pigments.
- Valencia, S., J. M. Marín, and G. Restrepo. 2010. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *Open Mater. Sci. J.* 4:9–14.

- Vargas Urbano, M. A., Y. H. Ochoa Muñoz, Y. Ortegón Fernández, P. Mosquera, J. E. Rodríguez Páez, and R. J. Camargo Amado. 2011. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa. sintetizadas por métodos químicos. *Ing. y Desarro.* 29:186–201.
- Vera de Juan, E. M. 2011. Funcionalización de TiO<sub>2</sub> con grupos tiol para la reducción fotocatalítica de Hg (II) en disolución acuosa.
- Wang, Y.-Q., S.-G. Chen, X.-H. Tang, O. Palchik, A. Zaban, Y. Kolytyn, and A. Gedanken. 2001. Mesoporous titanium dioxide : sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 11:521–526.
- Weissmann, M., and L. A. Errico. 2007. The role of vacancies, impurities and crystal structure in the magnetic properties of TiO<sub>2</sub>. *Phys. B Condens. Matter* 398:179–183.
- Xu, J., B. Xue, Y.-M. Liu, Y.-X. Li, Y. Cao, and K.-N. Fan. 2011. Mesostructured Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Appl. Catal. A Gen.* 405:142–148. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.001>
- Yadav, R. S., P. Mishra, and A. C. Pandey. 2008. Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method. *Ultrason. Sonochem.* 15:863–868.
- Yue, Y., and Z. Gao. 2000. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with a crystalline framework. *Chem. Commun.* 18:1755–1756.
- Zhang, W. F., Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen. 2000. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33:912–916. Available from: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/33/8/305> \n <http://stacks.iop.org/0022-3727/33/i=8/a=305?key=crossref.300e611b7f7eff356a601e9c376456de>
- Zhang, W., X. Xiao, L. Zheng, and C. Wan. 2015. Applied Surface Science Fabrication of TiO<sub>2</sub> / MoS<sub>2</sub> zeolite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange under visible light. *Appl. Surf. Sci.* 358:468–478. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.054>
- Zhao, H., D. Jiang, S. Zhang, and W. Wen. 2007. Photoelectrocatalytic oxidation of organic compounds at nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes in a thin-layer photoelectrochemical cell. *J. Catal.* 250:102–109.
- Zhou, D., L. Zhang, and S. Guo. 2005. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin

beads. *Water Res.* 39:3755–3762.

Zhu, J., and M. Zäch. 2009. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14:260–269. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003>

Zhu, Y. P., X. K. Wang, W. L. Guo, J. G. Wang, and C. Wang. 2010. Sonochemical synthesis of silver nanorods by reduction of silver nitrate in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 17:675–679. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.01.003>