

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE OCCIDENTE
Departamento de Procesos Tecnológicos e Industriales

Sustentabilidad y Tecnología

PROYECTO DE APLICACIÓN PROFESIONAL (PAP)
Programa de Apoyo a Centros de Investigación Externos.



ITESO, Universidad
Jesuita de Guadalajara

PAP 4G03: PAP Programa de Apoyo a Centros de Investigación Externos I.
“Síntesis de semiconductores basados en TiO_2 para posibles aplicaciones
medioambientales” en Departamento de Ingeniería de Proyectos de la
Universidad de Guadalajara, Zapopan, Jalisco.

PRESENTAN

Programas educativos y Estudiantes.

[Licenciatura en Ingeniería Química. María José González Aréchiga Dorazco.]

Profesor PAP: Dr. Marco Leopoldo García Guaderrama.

Tlaquepaque, Jalisco, Mayo, 2020.

ÍNDICE

Contenido

REPORTE PAP	2
Presentación Institucional de los Proyectos de Aplicación Profesional	2
Resumen	2
1. Introducción.....	2
1.1. Objetivos.....	2
1.2. Justificación	3
1.3 Antecedentes.....	4
1.4. Contexto	4
2. Desarrollo	6
2.1. Sustento teórico y metodológico	6
2.2. Planeación y seguimiento del proyecto	11
3. Resultados del trabajo profesional.....	23
4. Reflexiones del alumno o alumnos sobre sus aprendizajes, las implicaciones éticas y los aportes sociales del proyecto	27
5. Conclusiones.....	28
6. Bibliografía.....	29
Anexos (en caso de ser necesarios)	¡Error! Marcador no definido.

REPORTE PAP

Presentación Institucional de los Proyectos de Aplicación Profesional

Los Proyectos de Aplicación Profesional (PAP) son una modalidad educativa del ITESO en la que el estudiante aplica sus saberes y competencias socio-profesionales para el desarrollo de un proyecto que plantea soluciones a problemas de entornos reales. Su espíritu está dirigido para que el estudiante ejerza su profesión mediante una perspectiva ética y socialmente responsable.

A través de las actividades realizadas en el PAP, se acreditan el servicio social y la opción terminal. Así, en este reporte se documentan las actividades que tuvieron lugar durante el desarrollo del proyecto, sus incidencias en el entorno, y las reflexiones y aprendizajes profesionales que el estudiante desarrolló en el transcurso de su labor.

Resumen

En este proyecto se sintetizaron dos nanoestructuras de dióxido de titanio a partir de isopropóxido de titanio: películas delgadas dopadas con urea y sin dopar con carbón activado como soporte y nanohilos de titanatos de potasio con y sin plata por síntesis hidrotermal. Se realizó una cinética de adsorción de arsénico con las películas delgadas sin dopar y se observó que son capaces de remover arsénico de agua; tienen una cinética de orden 1.16 y una constante de reacción de 0.3274. Los nanohilos se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido y se corroboró la presencia de los elementos deseados en los hilos (titanio, oxígeno y potasio).

1. Introducción

1.1. Objetivos

Objetivo general:

Desarrollar dos nanoestructuras semiconductoras basadas en TiO_2 (dióxido de titanio). El objetivo en común entre ambas es evaluar la eliminación de contaminantes presentes en agua, que pudiese ser una de sus posibles propiedades.

Para la primer aplicación se fabricarán nanohilos de titanatos de potasio, donde se tiene por objetivo caracterizar el material tanto estructuralmente como por sus características fotoeléctricas; además de evaluar sus propiedades semiconductoras.

Para la segunda aplicación se utilizará bibliografía como referencia para las propiedades de dióxido de titanio en carbón activado para la remoción de fenol en agua, así como caracterizar el material resultante.

Para ambos casos se realizará caracterización por difracción de Rayos X (XRD) y por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Objetivos específicos:

- Sintetizar nanohilos de titanatos de potasio para caracterizar el material.
- Corroborar la formación de la película delgada sobre el carbón activado mediante una cinética de adsorción de arsénico.
- Caracterizar el material resultante por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

1.2. Justificación

Este proyecto busca encontrar un nanomaterial que pueda fotodegradar fenoles. El fenol es un contaminante presente principalmente en cuerpos de agua, el cual es tóxico (1), por lo que se requiere degradar para evitar que tenga efectos perjudiciales en la salud de quienes se puedan encontrar expuestos a dicha sustancia. Se busca esta alternativa debido a que los métodos de degradación más utilizados requieren tanto de presiones como temperaturas elevadas, por lo que suele ser costoso, además de requerir un intervalo de pH entre 2.5 y 4. Al método más utilizado se le conoce como método de Fenton, y se ha visto que la eficiencia aumenta cuando en presencia de hierro se incide radiación ultravioleta o solar (2).

Se espera obtener un nanomaterial semiconductor dopado, con el fin de poder disminuir su band gap para así poder aprovechar más rango del espectro electromagnético y aumentar la eficiencia de degradación de fenol, esto para disminuir la contaminación generada por éste compuesto y que no sea un riesgo para la salud.

1.3 Antecedentes

En el Departamento de Ingeniería de Proyectos, el Dr. Marco García lleva varios años realizando investigación, y alumnos de diferente grado académico desde licenciatura hasta estudiantes de posgrado han tenido colaboración en sus investigaciones. El estudio de materiales semiconductores es una de las líneas que se manejan en el centro de investigación. Desde el 2015 se han realizado investigaciones de materiales fotocatalíticos en semiconductores, donde alumnos PAP han trabajado con itrio, cromo y bismuto, así como en la fabricación de películas delgadas de TiO_2 . Para el caso de la primer aplicación, los nanohilos se habían sintetizado previamente para una tesis, donde también se sintetizaron con plata. Lo que se busca es continuar con dicha investigación y caracterizar los materiales para conocer las nuevas propiedades de estos materiales. Para la segunda aplicación, anteriormente se había trabajado con la misma solución madre de TiO_2 , pero empleada para realizar otro tipo de películas delgadas en otros sustratos. La jerarquía organizacional consiste en el Dr. Marco García como el encargado de los proyectos de los estudiantes.

1.4. Contexto

Uno de los principales problemas a los que nos enfrentamos actualmente es la contaminación del agua. Debido a la presencia de múltiples contaminantes, el agua no siempre se encuentra con las concentraciones seguras de dichos contaminantes óptimo para ser consumida. Algunas veces, los procesos no son del todo sustentables y los contaminantes van a parar a fuentes importantes de agua, lo que afecta a todo ser vivo que utilice agua de estas fuentes. Ante esta problemática, se han buscado formas de limpiar los cuerpos de agua, y se han establecido diversas regulaciones.

El fenol es un compuesto orgánico que consiste en un benceno con un grupo oxhidrilo. Este compuesto se encuentra como contaminante principalmente en fuentes de agua. El fenol es una sustancia tóxica, y si el agua contaminada llegara a clorarse, pudieran formarse

clorofenoles olorosos, los cuales son carcinogénicos. (3) Los fenoles suelen provenir de diversos procesos, como en producción de colorantes, (4) así como industriales, de petroquímica y agrícolas. (5)

En México existen varias normas, la norma NMX-AA-050-2001 es la utilizada para cuantificar fenol. (3) La USEPA (Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos) considera como prioritarios once compuestos fenólicos. La CE (Comunidad Europea) estableció como límite 0.1 µg de fenoles por litro de agua para consumo humano. Como se mencionó anteriormente, los clorofenoles son compuestos muy tóxicos aún debajo del orden de µg/L, por lo que se debe reducir al máximo la exposición a los mismos. La exposición a dichos contaminantes puede producir modificaciones en los cromosomas, alteraciones en el hígado, esqueleto y riñón, así como alteraciones del metabolismo. Entre más sustituyentes posea un clorofenol, mayor será su toxicidad, y entre mayor sea el número de sustituyentes en nitrofenoles, menor será su toxicidad. (5)

Las técnicas instrumentales más utilizadas para la detección de fenoles son espectroscopía UV/Vis y cromatografía (ya sea de gases o HPLC). (5) Anteriormente se ha buscado degradar fenoles por diversos métodos. El principal método se conoce como método de Fenton, el cual consiste en emplear agua oxigenada y sales de hierro (reactivo Fenton) para degradar fenol. Éste método se basa en generar la cantidad necesaria de grupos OH que puedan degradar el material orgánico contaminante. El método conocido como foto-Fenton utiliza la fotocatálisis heterogénea para degradar el fenol en CO₂ y H₂O y otros compuestos inorgánicos estables. (6) Otro método utilizado es el de Folin-Ciocalteu; los fenoles tienen una gran capacidad de reaccionar con agentes oxidantes, y el reactivo contiene molibdato y tungstato sódico ya que dichos reactivos pueden reaccionar con cualquier tipo de fenol. Con dicho compuesto la solución se torna color azul, y la intensidad de dicho color es proporcional a la concentración de los grupos hidroxilo. (7) También se ha observado la degradación por microorganismos, también llamada biodegradación de fenoles. (8) Sin embargo, se busca cada vez lograr métodos más eficientes para degradar fenoles, ya que cada uno de los métodos posee sus desventajas. El método de Fenton se encuentra limitado

por los altos costos operacionales que conlleva llevarlo a una escala industrial, tanto por el costo de los reactivos como por el gasto energético. El método de Folin-Ciocalteu no funciona para posiciones para en el anillo bencénico, y el color cuantifica cualquier grupo hidroxilo oxidable. El tratamiento biológico se ve inhibido en presencia de grandes concentraciones, además de depender de los sustituyentes presentes. (6) Es importante considerar que el método degrade el fenol y no se limite a quedarse adsorbido en la superficie del material.

2. Desarrollo

2.1. Sustento teórico y metodológico

El dióxido de titanio, cuya fórmula molecular es TiO_2 , es una molécula inorgánica compuesta por un átomo de titanio y dos de oxígeno. Se puede encontrar con tres estructuras cristalinas diferentes: anatasa, rutilo y brookita, como se muestra en la Figura 2.1. La estructura cristalina es el arreglo que pueden tener los átomos dentro de una celda unitaria, que son los “bloques” con los que se construye el sólido. El rutilo, así como la anatasa, tienen una estructura tetragonal, y la brookita ortorrómbica. (9)

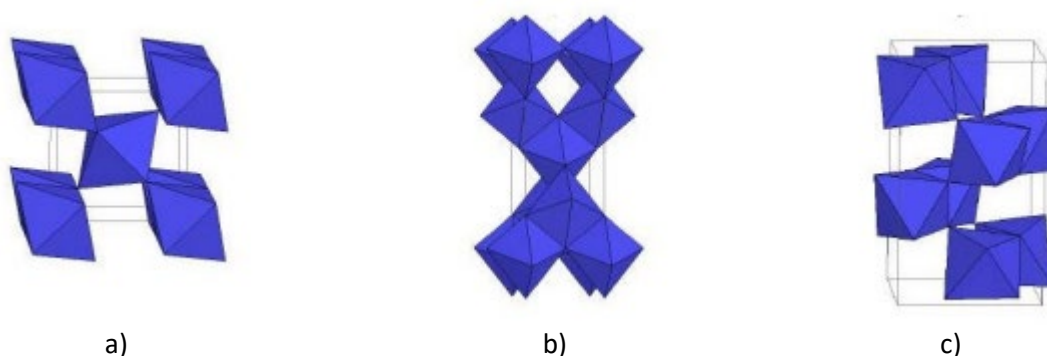


Figura 2.1: estructuras del TiO_2 : a) rutilo, b) anatasa y c) brookita. (10)

En este proyecto se utilizarán las propiedades semiconductoras del dióxido de titanio. En general, los materiales sólidos se pueden clasificar en tres grupos: conductores, semiconductores y aislantes. Los materiales conductores son aquellos que no se oponen al

flujo de electrones, a diferencia de los aislantes que no conducen electrones. Los semiconductores se encuentran en un punto intermedio entre estos dos, y tienen una característica: su banda de conducción y su banda de valencia no se cruzan. Los aislantes se caracterizan por tener gap de energía grande entre las bandas llenas más altas y las bandas vacías más bajas (inciso (a) Figura 2.2), y los conductores por tener las bandas parcialmente llenas o por el traslape de las bandas (inciso (b) Figura 2.2). Hay dos tipos de semiconductores: intrínseco y por impurezas. El intrínseco es aquel que, por energía térmica, los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando esto sucede, al perder carga negativa, queda con un hueco, positivo (p), el cual se va desplazando en presencia de un campo eléctrico gap de energía grande entre las bandas llenas más altas y las bandas vacías más bajas (inciso (c) Figura 2.2).. Para los semiconductores con impurezas, el material en sí puede considerarse como aislante, pero en presencia de una impureza (alguna impureza, es decir elemento distinto, con electrones extras o faltantes) se producen huecos (positivos) o electrones (negativos) que se trasladan dentro del material gap de energía grande entre las bandas llenas más altas y las bandas vacías más bajas (inciso (d) Figura 2.2). Cuando un material se dopa (se agrega una impureza), si es del grupo III de la Tabla Periódica, presentará huecos debido a la falta de electrones, y al semiconductor se le llamará tipo p (inciso (a) Figura 2.3). Cuando fluye energía, estos huecos se van moviendo dentro del material. Sucede similar cuando se agregan átomos del grupo V de la Tabla periódica, sólo que esta vez, al tener más electrones, la carga negativa es la que va fluyendo por el material, y se le denomina semiconductor tipo n (inciso (b) Figura 2.3). (11)

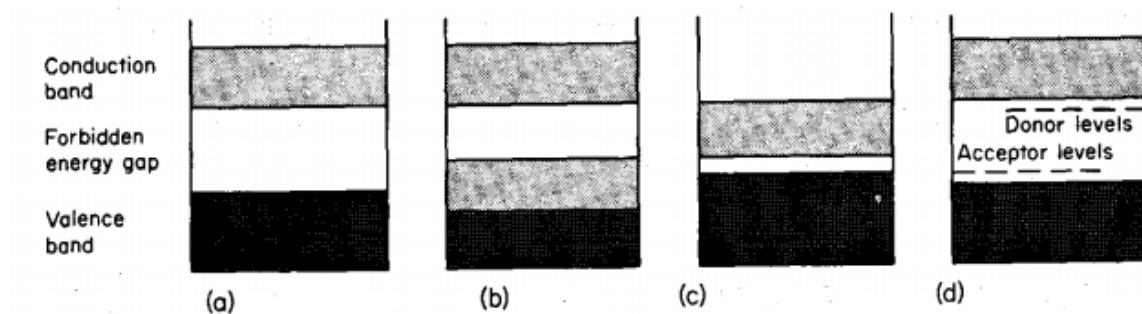


Figura 2.2: estructura de bandas de un (a) aislante, (b) metal, y semiconductor (c) intrínseco o (d) por impurezas. (11)

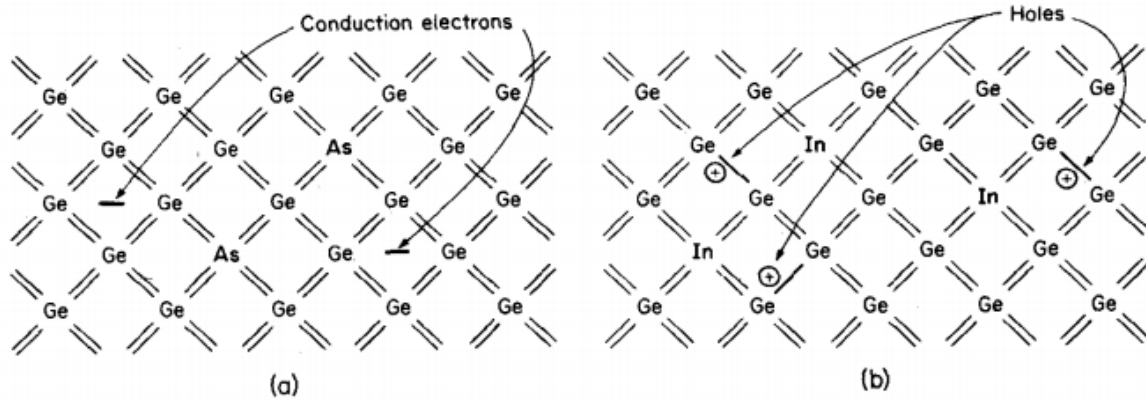


Figura 2.3: semiconductor dopado con impurezas del grupo a) V y b) III de la Tabla Periódica. (11)

El band gap (o banda prohibida) es la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. El valor del band gap del dióxido de titanio es de 3.2 eV. (12) Cuando el mínimo de energía de la banda de conducción coincide en el momento o vector de onda (k) con el máximo de la banda de valencia, se le denomina band gap directo (inciso (a) Figura 2.4), y cuando se encuentran desplazados se conoce como band gap indirecto (inciso b) Figura 2.4). (13)

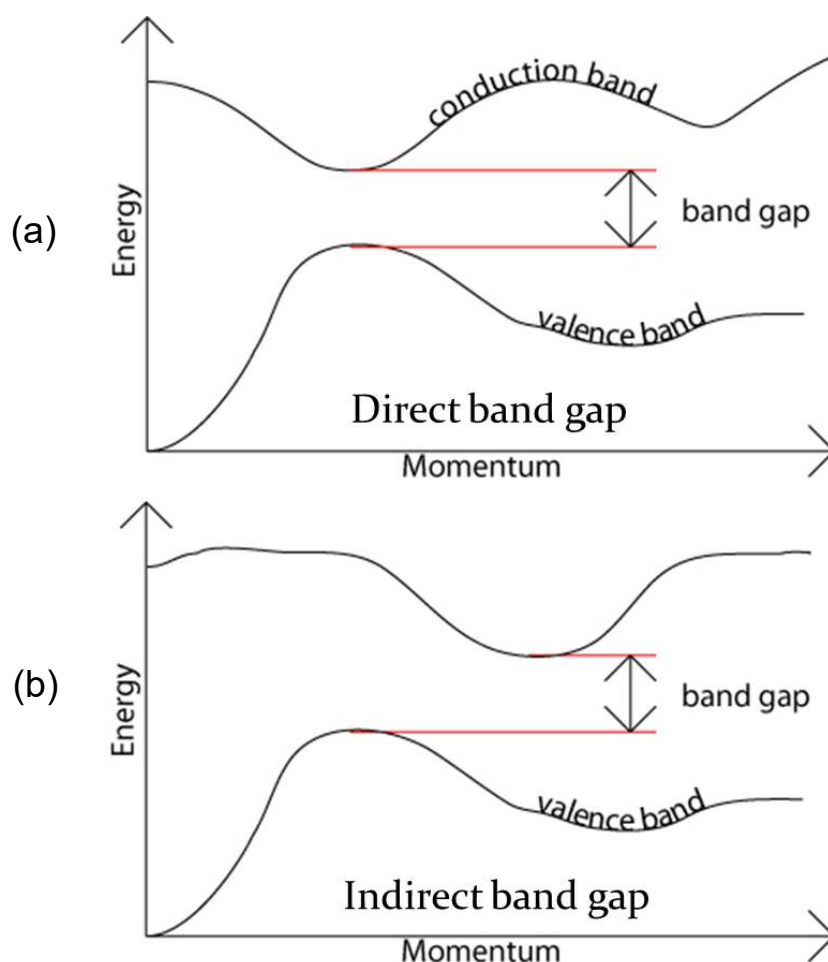


Figura 2.4: band gap (a) directo y (b) indirecto. (14)

Lo que se busca es reducir el band gap, pues al ser menor se puede aprovechar de mejor manera la energía que ya está. Dicho en otras palabras, el sol emite energía en todas las longitudes de onda, y lo que se busca es poder aprovechar lo más posible de la radiación o energía recibida. En la Figura 2.5 se muestra el espectro electromagnético; hacia la derecha hay un incremento en la frecuencia (a mayor frecuencia, mayor energía) y hacia la izquierda incrementa la longitud de onda. (15) Lo que se busca es realizar fotocátalisis (que se active con la luz), por lo que, al reducir el band gap dopando el material, se requiere de menos energía para activar el fotocatalizador, por lo que se puede aprovechar una parte más amplia del espectro electromagnético y así obtener una eficiencia más alta.

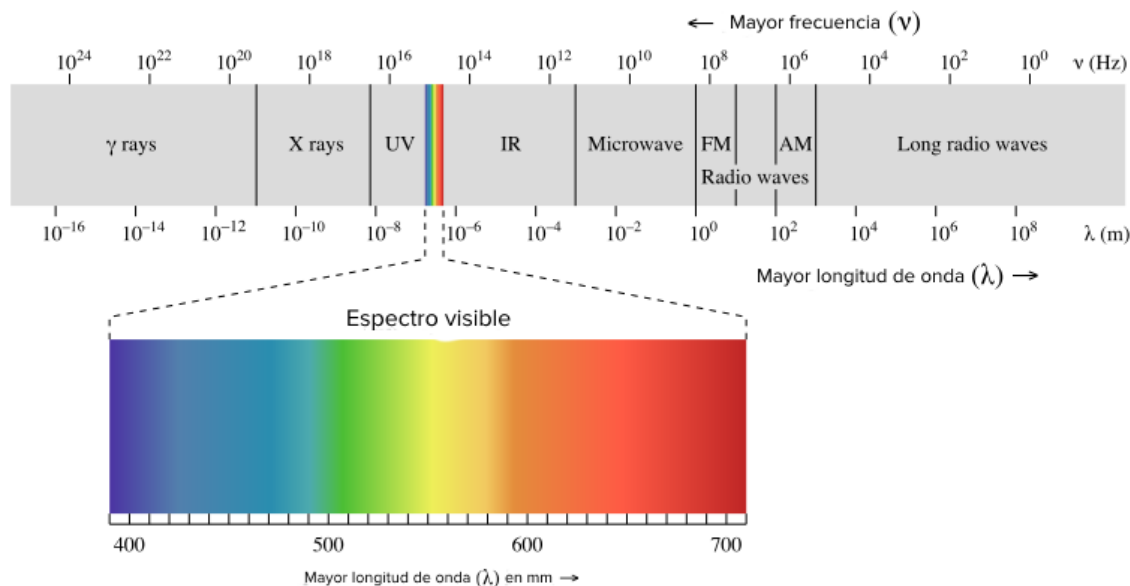


Figura 2.5: Espectro electromagnético. (15)

Para caracterizar se utilizará un Microscopio Electrónico de Barrido, también conocido como MEB por sus siglas o como SEM (Scanning Electron Microscopy). Este microscopio funciona gracias a la interacción de un haz de electrones (el cual suele ser de hexaboruro de lantano o tungsteno) con la muestra. Cuando los electrones inciden en la muestra pueden darse dos tipos de interacciones: interacciones elásticas e interacciones inelásticas. Las interacciones elásticas suceden cuando el electrón se ve modificado en su trayectoria, mas no en energía, debido a que no colisionó con ningún electrón. Como el mismo electrón que incidió sobre la muestra es el mismo que salió, a éste se le conoce como electrón primario, y nos sirve para generar imágenes de electrones retrodispersados, los cuales sirven para obtener imágenes de contraste de número atómico. Cuando el electrón colisiona con otro electrón, le cede energía, por lo que el electrón primario (el que incidió en la muestra) pierde energía. Cuando se desprende un electrón de la muestra debido a ésta interacción inelástica, a éste se le conoce como electrón secundario, y producen imágenes que se les conoce con dicho nombre, y sirven para obtener la topografía del material. Cuando un electrón es desprendido del átomo, éste produce rayos X, los cuales son característicos de cada elemento. Con un detector de rayos X se puede de esta manera

saber de qué está compuesta la muestra, lo que se conoce como EDS (Energy Disperse Spectroscopy, o Espectrometría de dispersión de energía de rayos X). (16)

2.2. Planeación y seguimiento del proyecto

En esta sección se describirán las técnicas y metodologías utilizadas para este proyecto, así como el fundamento del equipo utilizado para la caracterización, tanto para las películas delgadas de TiO_2 (dióxido de titanio) como para los nanohilos de $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ (titanato de potasio).

La síntesis hidrotermal de nanohilos, se colocó agua en un cristizador con hielos, el cual se colocó en una parrilla de agitación magnética. En el cristizador se colocó un vaso de precipitados de 250 mL con un agitador magnético. Se colocaron 10 mL de agua tridestilada y 3.8 mL de IPT (isopropóxido de titanio) Sigma Aldrich al 97% de pureza, a 2500 rpm (revoluciones por minuto). Una vez que la solución se encontró homogénea, se agregaron 3 mL de HNO_3 (ácido nítrico) 70% de pureza, y se calentó a 80°C .

En el reactor se colocaron 48.63 g de KOH (hidróxido de potasio) Sigma Aldrich al 85% de pureza, y la solución anterior se agregó lentamente y agitando al reactor. Cuando se colocó todo el contenido, se llenó con agua tridestilada hasta el 80% de su capacidad (92 mL). Posteriormente colocó el empaque y se cerró el reactor. Se colocaron los tornillos allen, los cuales se apretaron poco a poco, y con opuestos (se apretaba el que se encontraba a 180°C) hasta que quedó bien apretado. Se metió a calentar al horno durante 200°C por 55 horas, más 5 horas de precalentado). Una vez que finalizó el periodo de calentamiento se deja enfriar por al menos 5 horas antes de abrir.

El contenido del reactor se vació en un vaso de precipitados de 500 mL y se aforó con agua tridestilada. Se agitó con una cuchara de metal y se dejó reposar. Posteriormente se trasvasó el sobrenadante. Este procedimiento se repitió 5 veces. Posteriormente se realizaron 5 lavados más con agua, desbaratando los

aglomerados. Se finalizaron con 6 lavados de agua tridestilada, cuando el pH de la solución fue de 7. Los residuos provenientes del sobrenadante se neutralizaron con 60 mL de HNO_3 60% pureza. Se retiró el contenido del último lavado y se colocaron los nanohilos en un vaso de 250 mL. Se calentaron a 150°C durante 10 horas para retirar el mayor contenido de agua posible.

Una vez que se encontraron secos, se pesó el contenido (1.3577g) y se dividió en 5 partes (0.27 g). Una parte se calentó durante 2 horas a 600°C , con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y una de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Otra parte se calentó a 800°C durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y una de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para los nanohilos con 5% de Ag (plata), se siguió el mismo procedimiento que el anterior, donde se agregaron 0.1064 g de nitrato de plata posterior al calentamiento de la solución. Los lavados realizados fueron 27, siendo del lavado 6 al 15 con agua y el resto con agua tridestilada; sin embargo, el pH se conservó básico, por lo que no se pudieron introducir a la etapa de secado.

Para las películas delgadas se preparó una solución madre, la cual consistió en una mezcla de dos soluciones. La primera solución consistió en 4 mL de agua tridestilada, en los cuales se agregaron 2 mL de HNO_3 (Sigma Aldrich) 70% de pureza, y posteriormente se agregaron 4 mL de acetilacetona (Sigma Aldrich) 99% de pureza, gota a gota (nota: se debe seguir este orden). Para la segunda solución se colocó en un vaso de precipitados 8 mL de isopropanol (Karal) 99.5% de pureza y se agitó con 16 mL de IPT (Sigma Aldrich) al 97% de pureza. A esta mezcla se agregó al primer solución, y posteriormente se agregaron 50 mL de acetilacetona. Posteriormente se agregaron 34 gotas de tritón (Sigma Aldrich). El rendimiento fue de 80 mL, los cuales tienen un equivalente de 4.09 g de TiO_2 .

Para las películas delgadas de TiO_2 se pesaron 20 g de carbón activado, el cual actuará como soporte de la película delgada. De la solución madre se tomaron 3 mL y se agregaron 27 mL de ácido acético. Dicha solución se añadió a los 20 g de carbón activado, y se dejó escurrir en una malla de alambre. De los 30 mL, se adsorbieron 22.9 mL en el carbón activado. El carbón activado se calentó primero durante 80 minutos a 80°C , y luego por 90 minutos a 250°C , esto con el fin de evaporar la mayor cantidad de ácido acético posible. Para fijar la película se calentó a 200°C durante una hora con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y una rampa de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Con el fin de corroborar que se haya adsorbido el TiO_2 en el sustrato, se realizó una cinética, donde se colocaron 10 g de carbón activado con película delgada de TiO_2 en una solución de 500 mL de agua con As a 20 ppm (partes por millón), con pH ajustado a 7.5. Cada dos días (exceptuando en fin de semana) en un periodo de 13 días, se tomó una alícuota de 5 mL para cuantificar colorimétricamente la concentración de arsénico. La cuantificación de As se llevó a cabo con un producto comercial colorimétrico Quantofix® Arsénico 50.

Para las películas delgadas de TiO_2 dopadas con urea, se tomaron 3 mL de solución madre y 27 mL de ácido acético glacial. Se disolvió 1 g de urea en 5 mL de agua tridestilada, y se mezcló a la solución anterior gota a gota con agitación leve. El procedimiento de adsorción fue el mismo que para las películas delgadas sin dopar. El calentamiento para evaporación fue de 150 minutos a 250°C . Se adsorbieron 23 mL en el carbón activado. Para la cinética, se realizó el mismo procedimiento; sin embargo no se pudo realizar ninguna medición.

Para la caracterización se utilizó un SEM (*Scanning Electron Microscopy* o Microscopía Electrónica de Barrido). Ésta técnica utiliza rayos X debido a que se utiliza para muestras a escala nanométrica. En la Figura 2.6 se encuentra el diagrama de un microscopio electrónico. La fuente más utilizada es un filamento de Tungsteno, del cual sale un haz de electrones. El haz pasa por una serie de lentes

electromagnéticas que se encargan de acondicionar la señal antes de que llegue a la muestra. Las lentes condensadoras son las que se encargan de controlar qué tan intenso es el haz de electrones, mientras que las lentes objetivas son las encargadas de enfocar el haz. Las bobinas de barrido se encargan de ajustar el haz en direcciones horizontal y vertical, para desplazarse sobre la muestra. Cuando el haz interacciona con la muestra, los electrones (primarios y secundarios) llegan a los detectores, pasan por un tubo fotomultiplicador, con el cual se puede medir y así distinguir mejor la señal. El equipo se encarga de interpretar las señales registradas y de calcular derivadas (cambios en la topografía), para poder proporcionarnos una imagen mediante una pantalla. Para que el haz pueda llegar a la muestra y no interactúe con otros electrones, la muestra se introduce en una cámara de vacío.

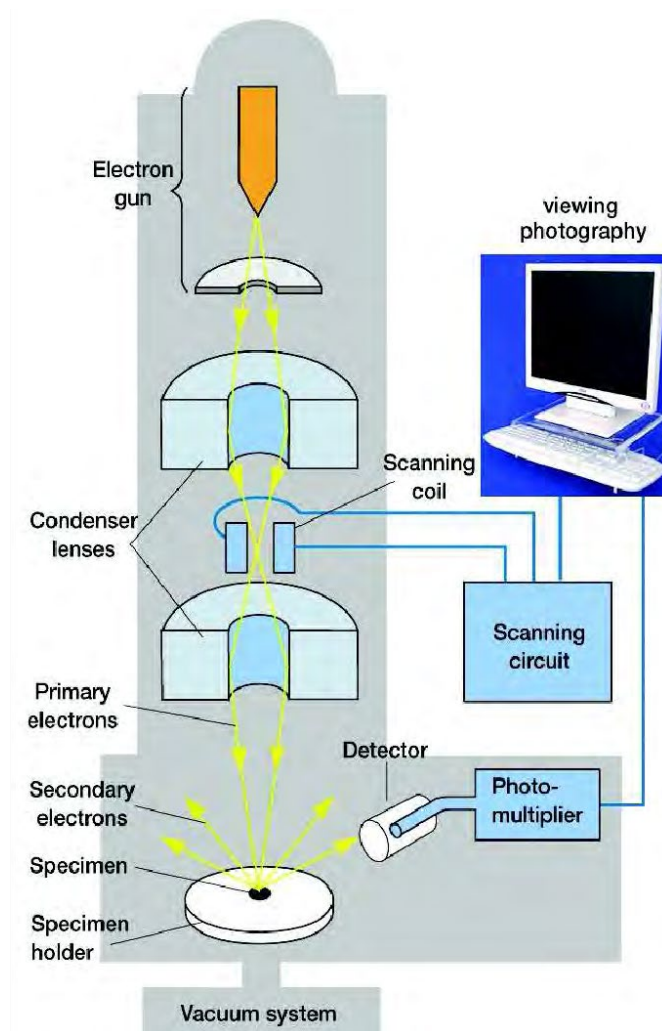


Figura 2.6: diagrama de un SEM. (17)

Para preparar la muestra de nanohilos, se colocó una pequeña porción (la punta de una espátula) y se colocó sobre un trozo de cinta carbono. El voltaje se fue subiendo poco a poco (comenzando por 1 eV (electronvolt) } y aumentando de 5 en 5 eV hasta llegar a 20 eV. Como la muestra no enfocaba bien, se disminuyó el voltaje a 15 eV para mejorar la resolución. Se realizó magnificación en la muestra y se enfocó, posteriormente se alejó y se tomó una imagen a una magnificación de 4500x, y otras dos a 3500x y 2000x, mismas en las que se realizó un EDS, esto debido a que es recomendado realizarlo a bajas magnificaciones para tomar una mayor área de la

muestra. En la Figura 2.7 se muestra un microscopio electrónico como el utilizado para realizar las mediciones.



Figura 2.7: SEM Jeol modelo JSM 6010 LA. (18)

- Plan de trabajo

La Tabla 1 muestra el diagrama de Gantt acorde a las actividades realizadas enfocadas al objetivo del proyecto; primero se encuentran las actividades relacionadas a la síntesis de nanohilos de $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ (con y sin Ag) y posteriormente las actividades relacionadas a las películas delgadas de TiO_2 (con y sin urea).

Tabla 1: diagrama de Gantt.

				Febrero				Marzo	
Actividad	Duración	Inicio	Fin	3 a 9	10 a 16	17 a 23	24 a 1	2 a 8	9 a 15
Nanohilos									
Sin Ag									
Síntesis	1 día	03-feb	03-feb						
Reactor	3 días	07-feb	10-feb						
Lavado	2 días	10-feb	12-feb						
Secado	1 día	17-feb	17-feb						
Calcinado a 600°C	1 día	24-feb	24-feb						
Con Ag 5%									
Síntesis	1 día	17-feb	17-feb						
Reactor	3 días	21-feb	24-feb						
Lavado	19 días*	24-feb	...						
Películas delgadas									
Preparación soln. Madre	1 día	14-feb	14-feb						
Sin urea									
Adsorción en carbón activado	1 día	14-feb	14-feb						
Cinética As	13 días	28-feb	11-mar						
Con urea									
Preparación solución	1 día	28-feb	28-feb						
Adsorción en carbón activado	1 día	28-feb	28-feb						
Cinética As	13 días*	13-mar	...						

* duración estimada. Dichas actividades no pudieron ser completadas.

- Desarrollo de propuesta de mejora

Después de sacar los nanohilos del reactor, las nanoestructuras tienen la apariencia mostrada en la Figura 2.8. Como se encuentran en solución acuosa, su volumen es mucho mayor al de los nanohilos secos de la Figura 2.9, el cual disminuye debido al secado de los mismos, por lo que se compactan.

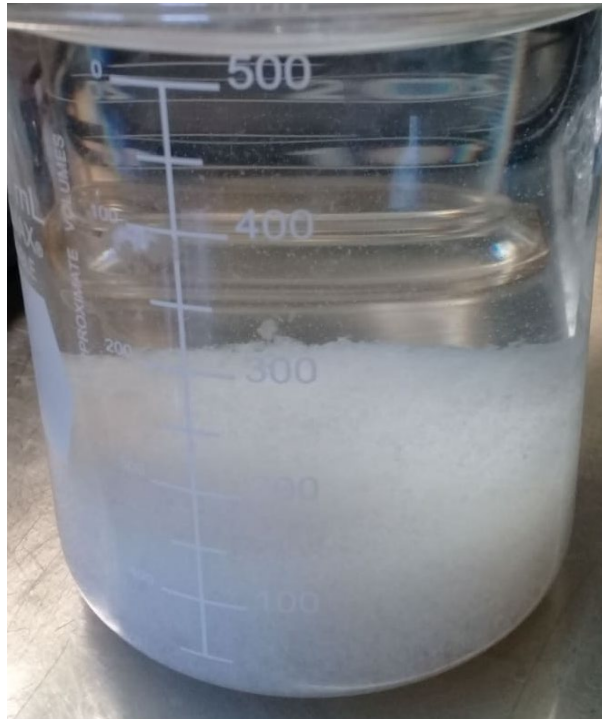


Figura 2.8: lavados de nanohilos.



Figura 2.9: nanohilos secos.

En la segunda síntesis de nanohilos, en la que se agrega Ag a la solución, al retirarlos del reactor y realizar los lavados, se puede observar que éstos toman un color entre gris oscuro y café, como se muestra en la Figura 2.10, a diferencia de los que no tienen plata que poseen un color blanco.

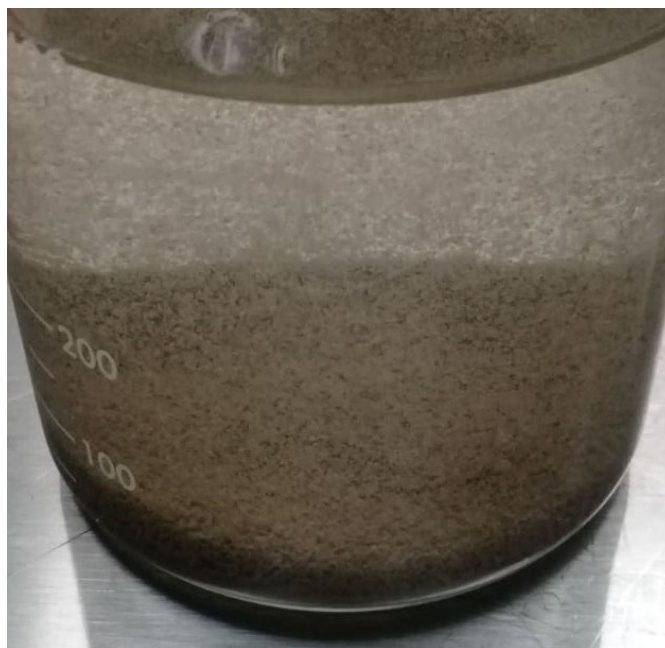


Figura 2.10: nanohilos con 5% Ag.

Para la caracterización de la muestra de nanohilos de $K_2O \cdot nTiO_2$, se colocó la punta de una espátula de muestra y se compactó en cinta carbono. Posteriormente se sopló con gas nitrógeno para retirar cualquier resto de polvo para evitar que se desprendiera por el vacío. En la Figura 2.11 se puede observar el porta muestras, donde la muestra de nanohilos es la muestra 7 (polvo blanco).

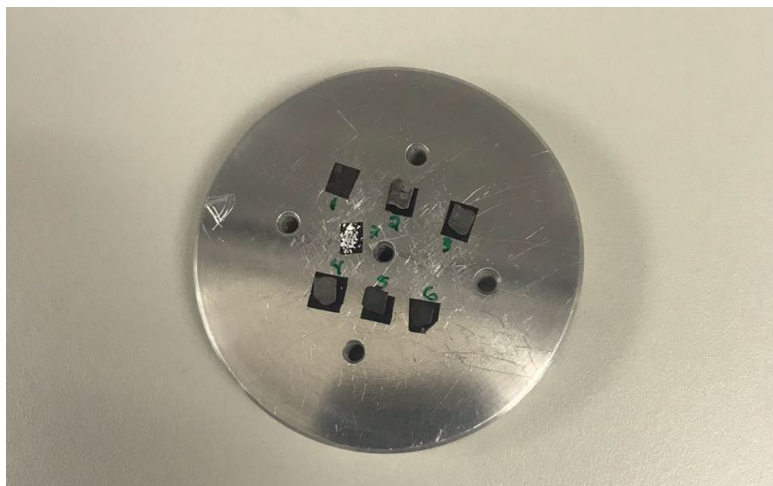


Figura 2.11: porta muestras SEM.

En la Figura 2.12 se puede observar una medición realizada en la sala de microscopías del ITESO, ubicada en la planta baja del edificio J.



Figura 2.12: medición de nanohilos en SEM.

Para las películas delgadas, se utilizó una solución madre de TiO_2 . Al sintetizarla posee un color amarillo claro, y tarda entre uno y dos días en tornarse color ámbar, como se muestra en la Figura 2.13.

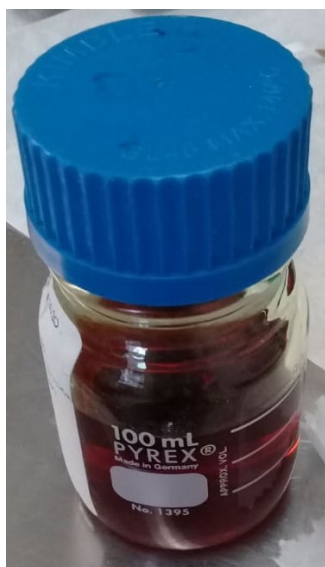


Figura 2.13: solución madre de TiO_2 .

Las diluciones de dicha solución se realizaron con ácido acético glacial. En la Figura 2.14 (a) se muestra una solución de 3 mL de solución madre con 27 mL de ácido acético glacial; y en la Figura 2.14 (b) se muestra después de la adición gota a gota de la solución de 1 g de urea disuelto en 5 mL de agua tridestilada.



(a)



(b)

Figura 2.14: dilución de TiO_2 : (a) antes de adicionar urea y (b) posterior a la adición de urea.

Para las pruebas de As se utilizó la prueba colorimétrica Quantofix® Arsénico 50. Para utilizarla, primero se toma una alícuota de 5 mL de la solución a analizar con una jeringa. Dicha solución se coloca en un recipiente con tapa (incluido con el producto) y se le agrega una medida de As-1 (reactivo para cuantificar incluido), un polvo blanco brillante, y se agita levemente. Posteriormente se coloca una medida de As-2 (reactivo para cuantificación incluido), un polvo gris oscuro, y se coloca una tira (similar a las tiras para medir pH), doblada a aproximadamente 1 cm de la punta, y se agita levemente (se debe cuidar en todo momento de que la solución no toque la tira indicadora, pues se contamina). Se deja durante 20 minutos en campana, pues la reacción libera gases de As, los cuales son tóxicos, como se muestra en la Figura 2.15. Posteriormente se enjuaga la tira durante 2 segundos en agua y se compara con la escala.

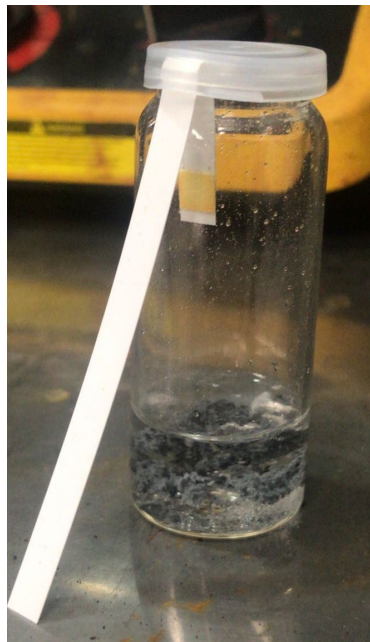


Figura 2.15: 2.prueba de As en campana.

En la Figura 2.16 se muestran las tiras a diferentes concentraciones de As, tomadas durante la cinética, en orden cronológico: (a) medición en día 3, (b) medición en día

7, (c) medición en día 10 y (d) medición en día 13. Las concentraciones se encuentran en ppm.

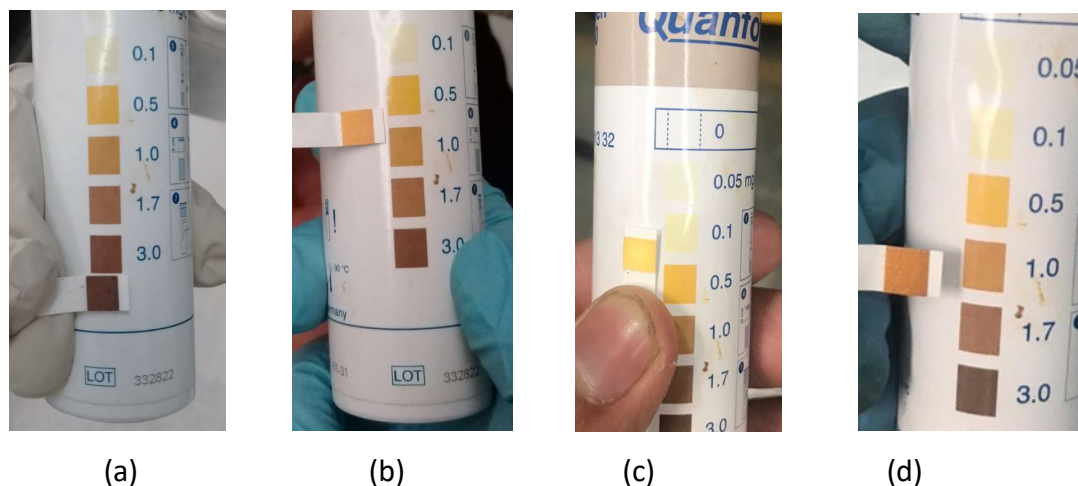


Figura 2.16: mediciones de concentración de arsénico en solución a los: (a) 3 días, (b) 7 días, (c) 10 días y (d) 13 días.

3. Resultados del trabajo profesional

Los resultados experimentales de la adsorción de arsénico en carbón activado con dióxido de titanio se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: datos experimentales de cinética de arsénico.

Día	Concentración aproximada As (ppm)	Fecha	Hora de medición	Hora de lectura
0	20	28-feb-20	12:00	-
3	3.5	02-mar-20	12:53	13:13
5	1.5	04-mar-20	12:53	13:13
7	0.7	06-mar-20	12:20	12:40
10	0.3	09-mar-20	12:53	13:13
13	1	11-mar-20	12:53	13:13

En el último dato la concentración de arsénico medida fue mayor que la penúltima medición, esto debido a que la solución se encontró en mayor agitación y el arsénico

se disolvió nuevamente en el medio acuoso, junto con parte del carbón activado, por lo que no se tomó en cuenta para el tratamiento de datos. La curva obtenida con los resultados de la Tabla 2 se muestra en la Figura 3.1:

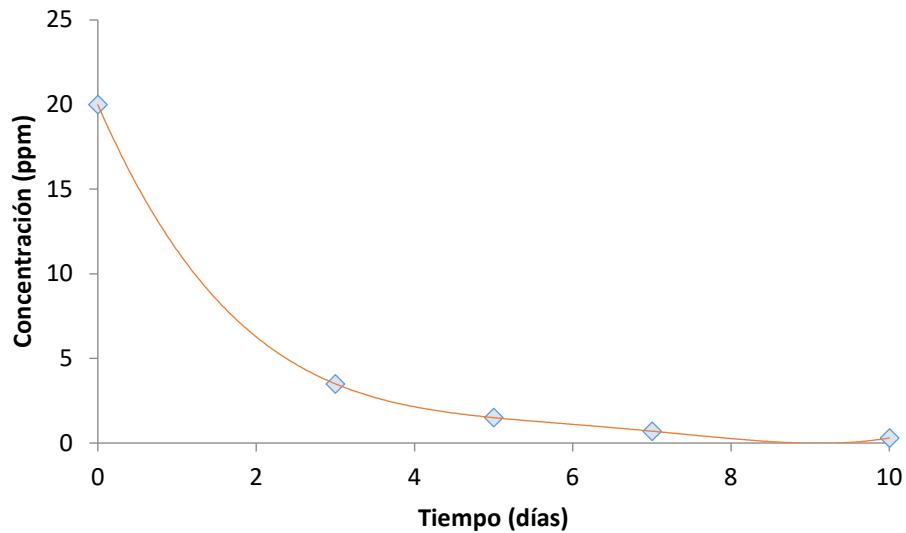


Figura 3.1: cinética de adsorción de Arsénico.

Con éstos datos, se determinó el orden de reacción y la constante de reacción por el método diferencial, graficando el logaritmo natural de la diferencia de concentración de arsénico entre la diferencia de tiempo entre las mediciones contra el logaritmo natural de la concentración, como se muestra en la Figura 3.2.

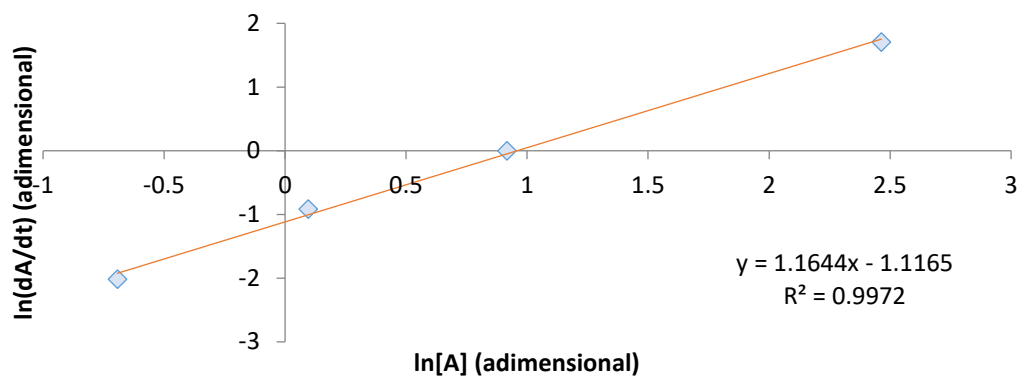


Figura 3.2: método diferencial.

Por la ecuación de la recta, la pendiente es el orden de reacción, el cual fue de 1.1644; y la constante de reacción fue de 0.3274 ($e^{-1.1165}$).

Los nanohilos de titanatos de potasio se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido, donde se obtuvo la micrografía mostrada en la Figura 3.3. En ella se muestran las nanoestructuras aglomeradas posteriores al calentamiento de los nanohilos.

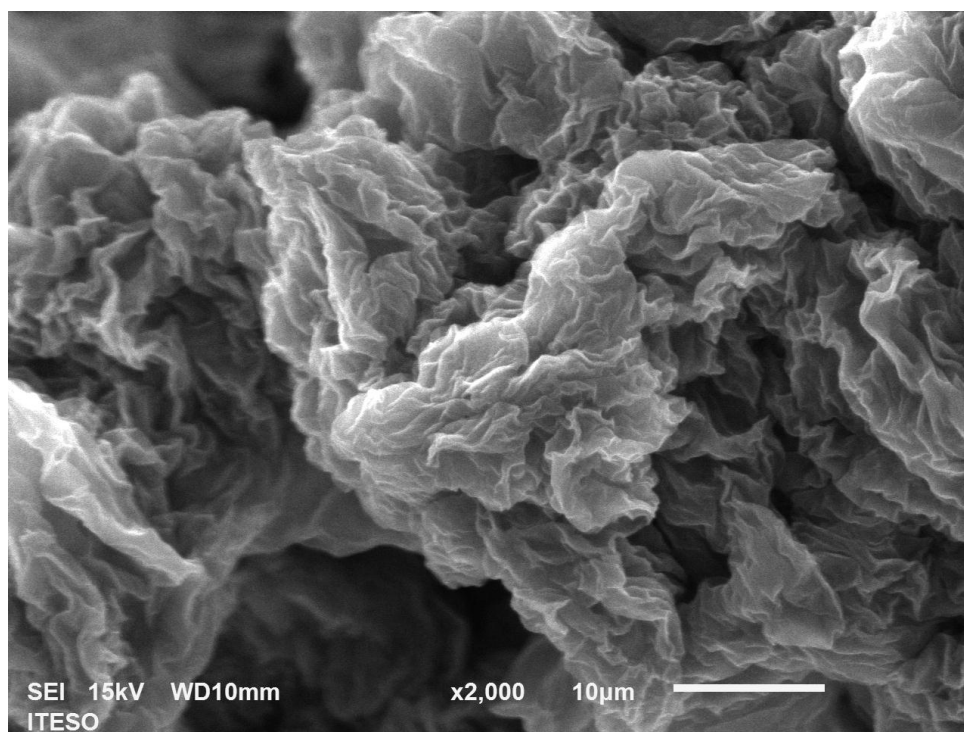


Figura 3.3: micrografía de nanohilos.

Se caracterizó por EDS y las composiciones obtenidas se muestran en LA Figura 3.4.

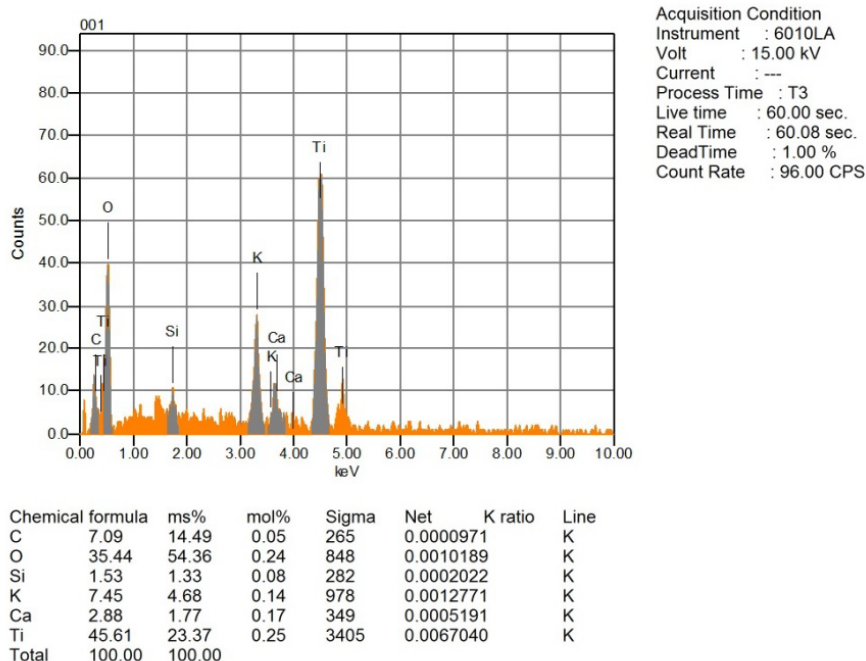


Figura 3.4: EDS de los nanohilos.

El oxígeno es el elemento que tiene mayor porcentaje molar (54.36%), esto es debido a que es el que se encuentra en mayor proporción en los nanohilos, seguido del titanio (23.37%). La muestra se colocó sobre una cinta carbono, es por ello que se encuentra en una proporción mayor (14.49%) a la del potasio (4.68%). Los elementos como silicio y calcio, los cuales se encuentran en baja proporción (1.33 y 1.77% respectivamente), se pueden deber ya sea a que la muestra se contaminó antes de caracterizarla o que las energías correspondientes a dichos elementos sean similares a las de los otros elementos analizados.

Además, se realizó una revisión bibliográfica sobre la adsorción de arsénico con TiO_2 nanoestructurado. La mayoría de la bibliografía consultada se enfoca en una nanoestructura porosa ya presente en el mercado, donde la adsorción se realizaba por lotes. También se encontraron aplicaciones de películas delgadas. Generalmente el dopaje se realiza con hierro y se reportan resultados tanto de cinéticas como de isothermas. En general, se encontró que las estructuras nanoporosas presentan mayor eficiencia ya que cuentan con una mayor área

superficial. Otro dato fue que el pH más adecuado para trabajar es uno que sea parecido al valor del pKa del ácido a adsorber.

De la bibliografía consultada, la información más relevante fue de artículos presentaban resultados tanto cinéticos como en isotermas de adsorción y a diferentes pH; y cómo éste afectaba en los diferentes estados de oxidación. La mayoría de los artículos no presentan estructuras mesoporosas, sin embargo, al ser nanopartículas, se tendrían que colocar sobre otro soporte para poder escalar el proceso, al igual que en todos los casos que se limitan a operaciones tipo batch con nanopartículas disueltas. El artículo review se encuentra en el Anexo.

4. Reflexiones del alumno o alumnos sobre sus aprendizajes, las implicaciones éticas y los aportes sociales del proyecto

- Aprendizajes profesionales

Fue una experiencia donde pude aplicar conocimientos vistos tanto de materias de mi carrera (Cinética Química, Fisicoquímica, Análisis Instrumental, Transferencia de calor) como de materias complementarias (Síntesis y Caracterización de Nanomateriales), tanto conocimientos teóricos como prácticos. Aprendí más métodos tanto de síntesis de nanopartículas como de películas delgadas, así como el papel que tiene el dopaje de ciertos elementos en los semiconductores. Además, anteriormente no había trabajado con dióxido de titanio y fue interesante conocer sobre éste material nanoestructurado y sus propiedades, así como sus posibles aplicaciones. También aprendí que la contaminación por arsénico es un problema común al que no se le otorga la importancia que debería, y que trae muchas consecuencias a la salud.

- Aprendizajes sociales

Considero que ahora cuento con más herramientas para poder planear un proyecto y no perder de vista los objetivos del mismo. Del proyecto aprendí que, aunque ya

hay productos en el mercado que cumplan la misma función que lo que se está buscando, éstos son muy costosos y se buscan alternativas más económicas para que pueda ser más accesible y más personas se puedan beneficiar de ello. Aprendí que una de las ramas en las que se está enfocando la investigación es el ámbito ambiental; pensaba que se solía aplicar en menor medida y enfocada en otros temas. En general, no se pudo concluir satisfactoriamente el objetivo debido a las circunstancias presentadas en el semestre, pero se espera que el proyecto se siga desarrollando en un futuro.

- Aprendizajes éticos

Aprendí que una parte importante al contemplar un nuevo método de síntesis es intentar que sea lo más verde posible, para que éstos tengan un menor impacto ambiental, así como que los residuos generados sean lo más seguros posibles; puesto que aunque se estén sintetizando partículas para reducir contaminantes se puede estar contaminando más con los residuos.

- Aprendizajes en lo personal

El PAP me dio una visión mucho más amplia de cómo es la investigación en otros lugares, así como una idea más amplia de qué puedo hacer en un futuro en una maestría o en un doctorado. Me ayudó a tener más seguridad en mí y a valorar más el trabajo en laboratorio. Considero que lo que me gusta realmente sí es la investigación y espero poder seguir adquiriendo experiencia tanto en el siguiente PAP como en otros lugares.

5. Conclusiones

Se determinó que las películas delgadas de TiO_2 se encontraban adheridas al sustrato, y que son capaces de remover arsénico de agua, con una cinética de orden fraccional (1.16) y una constante de reacción de 0.3274. Los nanohilos sintetizados

hidrotermalmente se encontraron aglomerados y sí presentaron tanto titanio como potasio en el EDS.

En general, se tuvieron que modificar los objetivos ya que no se pudo determinar la degradación de fenoles ni se pudo caracterizar la fase del TiO_2 por XRD, como se había planeado. Se espera que en un futuro la investigación continúe.

De la bibliografía consultada, las nanoestructuras que presentaron mejores eficiencias fueron aquellas altas en porosidad, debido que el área disponible es mucho mayor, así como el tamaño de partícula que también influye en el área superficial. Además, el pH óptimo para realizar la adsorción de ácidos suele ser una similar a la del pKa del ácido.

6. Bibliografía

1. **NMX-AA-050-SCFI-2001. ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE FENOLES TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-050-1981).** s.l. : Secretaría de Economía, 2001.
2. *Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas.* **Rubio Clemente, Ainhoa, L. Chica, Edwin y Peñuela, Gustavo A.** 2014, Ingeniería y Competitividad, págs. 211-223.
3. **Secretaría de Economía. ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE FENOLES TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-050-1981).** Estados Unidos Mexicanos : s.n., 2001.
4. *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.* **Forgacs, Esther, Cserháti, Tibor y Oros, Gyula.** Budapest : Elsevier, 2004.
5. **PRECONCENTRACIÓN SELECTIVA DE FENOLES CONTAMINANTES PRIORITARIOS Y DETERMINACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE, CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA Y CROMATOGRAFÍA DE GASES ESPECTROMETRÍA DE MASAS.** **Silva Vargas, María Eugenia.** Madrid : Universidad Complutense de Madrid, 2000.
6. *Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico.* **Rubio Clemente, Ainhoa, L. Chica, Edwin y A. Peñuela, Gustavo.** 2, Medellín : Ingeniería y Competitividad, 2014, Vol. 16.
7. *Medición de Fenoles y Actividad Antioxidante en Malezas Usadas para Alimentación Animal.* **Gutiérrez Avella, Dora Marina, Ortiz García, Cristopher Alberto y Mendoza**

- Cisneros, Arturo.** Querétaro : Centro Nacional de Metrología, Vol. Simposio de Metrología 2008.
8. *Biodegradación de fenol en aguas tratadas de la industria petrolera para re-uso en cultivos agrícolas.* **Pardo Díaz, Sergio, y otros, y otros.** 2, Colombia : Revista de Biología Tropical, 2017, Vol. 65.
9. *Síntesis de nanoestructuras a base de TiO₂ obtenidas por el método hidrotérmico asistido.* **Perales Martínez, Imperio Anel.** San Luis Potosí : IPICYT, 20015.
10. *APLICACIONES MÉDICAS Y EFECTOS TÓXICOS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO, TiO₂, Ag Y NANOTUBOS DE CARBONO.* **Gutiérrez Hernández, José Manuel.** San Luis Potosí : CIACYT, 2013.
11. **Moore, Walter J.** *Physical Chemistry.* Londres : Longman, 1962.
12. *Semiconductores con actividad fotocatalítica.* **Candal, Roberto J., Bilmes, Sara A. y Blesa, Miguel A.** 4, Buenos Aires : Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Vol. 10.
13. **Kittel, Charles.** *Introduction to Solid State Physics.* Berkeley : John Wiley and Sons, 2005. Octava edición.
14. **Nozari, Amin.** What is the difference between direct and indirect band gap energies? [En línea] Research Gate. [Citado el: 24 de marzo de 2020.] https://www.researchgate.net/post/What_is_the_difference_between_direct_and_indirect_band_gap_energies.
15. La luz: ondas electromagnéticas, espectro electromagnético y fotones. [En línea] Khan Academy. [Citado el: 24 de Marzo de 2020.] <https://es.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>.
16. **Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Nieman, Timothy A.** *Principios de Análisis Instrumental.* Stanford : McGraw Hill, 2001. Quinta edición.
17. *Shape Based Characterization of Nanoparticles – A Fuzzy Mathematical Approach.* **Karan, Sankar, y otros, y otros.** 5, Koltata : Research Gate, 2015, Vol. 81.
18. Allied Electronics and Automation. [En línea] 5 de Junio de 2013. [Citado el: 23 de Marzo de 2020.] <http://www.reporteroindustrial.com/temas/Microscopio-SEM-grado-investigacion-con-espectroscopia-de-energia-dispersiva,-InTouchScope+10092627>.
19. *Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions.* **Dutta, Paritam K., y otros, y otros.** s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2004, Vol. 278.
20. Reciclagua Ambiental S.A. de C.V. [En línea] Secretaría de Medio Ambiente. [Citado el: 21 de 02 de 2020.] http://reciclagua.edomex.gob.mx/acerca_de_reciclagua.
21. **Candal, Roberto J., y otros, y otros.** [En línea] [Citado el: 22 de abril de 2020.] <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/13cap07.pdf>.
22. *“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE TiO₂ DOPADAS CON TIERRAS RARAS (Er y Yb) POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”*. **Borrego Pérez, Jorge Alberto.** Ameca : Universidad de Guadalajara, 2017.
23. *Preparación de nanoestructuras porosas de TiO₂ por anodización a bajo potencial en electrolito acuoso de CH₃COOH/HF.* **Reynaud Morales, A. G. y Cuevas Arteaga, C.** 2, Cuernavaca : Scielo, 2013, Vol. 26.

24. *Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis*. **Marín, Juan M., y otros, y otros.** 6, Medellín/Sevilla : Información Tecnológica, 2008, Vol. 19.
25. *Películas delgadas de TiZnOy:Fe para remoción de arsénico en agua*. **Alarcón, Hugo.** 1, Perú : Investigación Aplicada e Innovación, 2010, Vol. 4.
26. *ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y FLUORUROS EN NANOPARTÍCULAS Y SU POSTERIOR SEPARACIÓN DEL AGUA TRATADA*. **López Paraguay, Miriam Zsazsa.** Chihuahua : s.n., 2013.
27. MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. [En línea] [Citado el: 22 de abril de 2020.] <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html>.
28. Arsénico. [En línea] [Citado el: 22 de abril de 2020.] <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.
29. *Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide*. **Pena, María E., y otros, y otros.** Hoboken : Elsevier Water research, 2005, Vol. 39.
30. *Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects*. **Jegadeesan, Gautham, y otros, y otros.** Cincinnati : Elsevier Water Research, 2010, Vol. 44.

7. Anexo

TiO₂ nanoestructurado en la remoción de arsénico

María José González Aréchiga Dorazco

Resumen

Se realizó una revisión bibliográfica de varios artículos sobre adsorción de arsénico en dióxido de titanio nanoestructurado, ya sea como nanopartícula o como película delgada. Las nanopartículas más utilizadas fueron comerciales (Degussa P25), y todos los procesos se realizaron por lotes. Los mejores resultados se presentan en nanopartículas mesoporosas debido a la mayor cantidad de área superficial disponible para la adsorción.

Introducción

Debido al tamaño de las partículas, el TiO₂ debe de encontrarse sobre un soporte. Para realizar el diseño, se requiere tomar en cuenta varias características, como la adherencia del TiO₂ al sustrato para evitar la pérdida de catalizador, así como que el mismo no disminuya la actividad catalítica del TiO₂, o que la disminución sea lo menor posible. Además, el catalizador debe ser durable, es decir, que pueda seguir siendo estable después de limpiar grandes cantidades de agua; así como las fases presentes, debido a que las caídas de presión por el catalizador en gases se deben tomar en cuenta. (1)

Una de las síntesis más comunes es por el método de sol-gel. Éste método puede crear películas delgadas menores de 100 nm. (2) Dicha reacción pasa por cinco etapas generales: hidrólisis y condensación, gelación, envejecimiento, secado y sinterización. El esquema general presentado se muestra en la Figura 1:

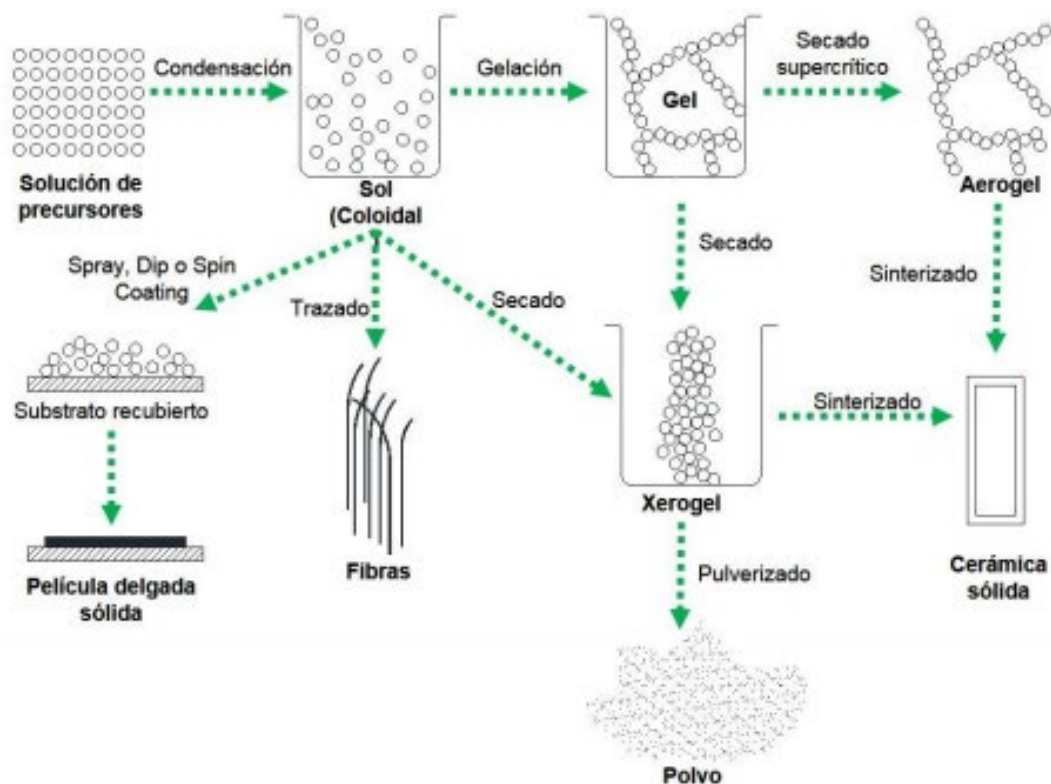


Figura 1: esquema general de la síntesis por sol-gel. (3)

La reacción general de hidrólisis se describe en la Imagen 2:

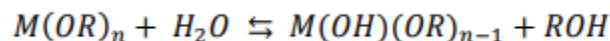


Figura 2: reacción general proceso sol-gel. (3)

Para la hidrólisis y condensación se presentan dos mecanismos, cuales son olación y oxolación. En ambos casos la reacción comienza con un ataque nucleofílico del oxígeno al metal. Posteriormente, por un proceso de policondensación, se eliminan moléculas ya sea de agua o alcohol. La diferencia entre olación y oxolación es la siguiente: en la olación se forman puentes OH, mientras que en la oxolación se forman puentes de oxígeno, como se muestran en la Figura 3 y en la Figura 4 respectivamente.

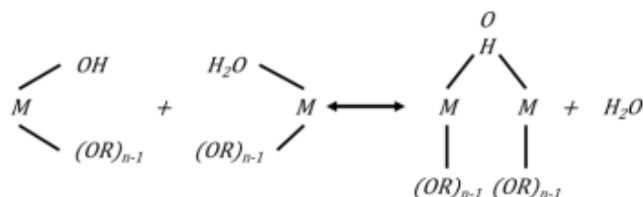


Figura 3: proceso de olación.

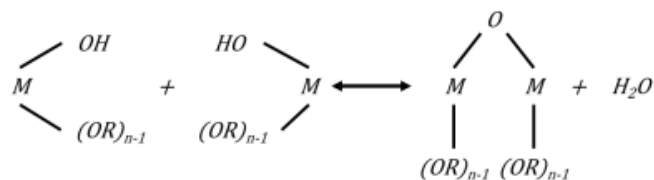


Figura 4: proceso de oxolación.

Posterior a este proceso sucede la gelación, donde varios grupos crecen debido a que los polímeros condensan y éstos colisionan para formar el gel. Varios clústers de los que forman el gel siguen como sol, y cuando se incorporan a la red el gel se vuelve más rígido.

El envejecimiento o sinéresis se realiza hasta que se obtiene la densidad del gel deseada. Esto puede suceder a temperatura ambiente por meses, y la velocidad depende de la concentración, temperatura y pH de la solución.

El proceso de secado se divide en varias etapas: primero, el cuerpo se contrae en proporción al volumen de agua evaporado. Posteriormente, los poros se llenan de aire, y el líquido que aún se quedó atrapado se aísla en bolsitas. En este proceso el hidrogel se vuelve poroso, y se puede hacer ya sea por evaporación o secado supercrítico, según lo que se busque producir, como se muestra en el esquema de la Imagen 1. Si se hace por evaporación, se forma un xerogel, y por secado supercrítico un aerogel. La ventaja del aerogel sobre el xerogel es el área superficial, que es significativamente más grande que en el aerogel. Ésto sucede porque en el secado la presión por capilaridad colapsa la estructura y el resultado son partículas más grandes, y con mayor probabilidad de defectos superficiales.

La sinterización o calcinación se hace para eliminar los poros del gel, mediante un líquido. Esta etapa depende de la temperatura, la cual regula dimensiones de la red del poro, conectividad y área superficial.

El arsénico es un contaminante que se encuentra presente en agua, el cual es altamente tóxico. La exposición prolongada a dicho contaminante puede provocar cáncer, neurotoxicidad o enfermedades cardiovasculares, así como problemas de desarrollo. El límite propuesto por la Organización Mundial de la Salud es de 10 mg/L (4). Según la Norma Oficial Mexicana no debe pasar de 0.05 mg/L. El tratamiento que se sugiere en dicha Norma es coagulación-floculación-sedimentación-filtración, así como intercambio iónico y ósmosis inversa. (5)

El TiO_2 se puede encontrar en varias fases: anatasa, rutilo o brookita. La diferencia se encuentra en la estructura cristalina del material. El rutilo, al igual que la anatasa, presenta una estructura tetragonal, mientras que la brookita presenta una estructura ortorrómbica, como se muestra en la Figura 5. El TiO_2 en fase anatasa es el más utilizado, debido a que el rutilo tiene una mayor velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco generados en la fotocatalisis, por lo que hay menor tiempo para interactuar con el adsorbato. (6)

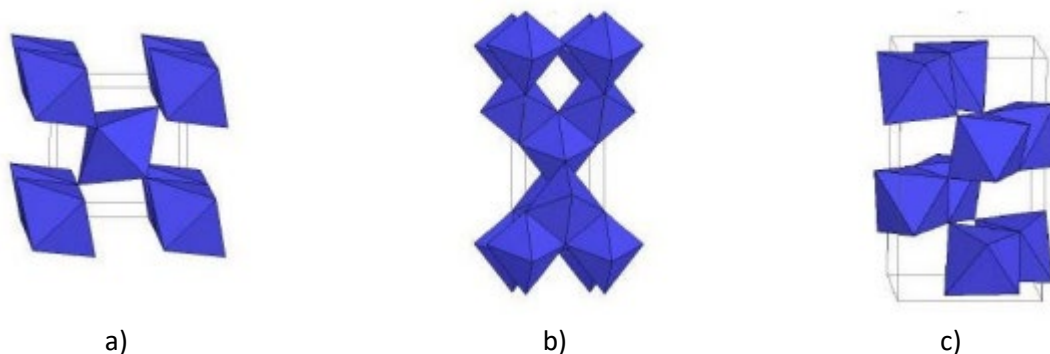


Figura 5: estructuras cristalinas de TiO_2 : a) rutilo, b) anatasa y c) brookita. (7)

Sobre métodos para la remoción de arsénico por adsorción, lo que se busca es convertir el As (III) en As (V), que suele realizarse con luz ultravioleta, o con luz ultravioleta junto con TiO_2 . (8) El motivo es que As (III) reacciona con el grupo sulfhidrilo presente en la cisteína de las proteínas, inactivando enzimas, al igual que el mercurio. Esto no ocurre con As (V), lo que lo hace 60 veces menos tóxico. (9) También se ha reportado literatura de adsorción de As en nanopartículas de hierro (10).

En procesos de adsorción, comúnmente se lleva a cabo a una temperatura constante, por ello, lo que se utilizan son isothermas de adsorción. Los dos modelos más utilizados son el de Langmuir (Ecuación 1) y el de Freundlich (Ecuación 2).

$$Q_{\text{ad}} = Q_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ad}} C_{\text{eq}}}{1 + K_{\text{ad}} C_{\text{eq}}},$$

Ecuación 1

$$Q_{\text{ad}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n},$$

Ecuación 2

Donde Q_{ad} son los gramos adsorbidos entre los gramos de adsorbente. La Q_{sat} es la capacidad máxima de adsorción, la cual es constante debido a que es propiedad del adsorbente. Las k son constantes, y dependen de cada isoterma. La C es la concentración en equilibrio de lo que se busca adsorber.

Mecanismos propuestos para fotodegradación

Hay varios mecanismos propuestos para la fotodegradación. Como el proceso es realizado por fotocatalisis, el sustrato (TiO_2) recibe energía de la fuente de radiación, lo que hace que en el catalizador pase un electrón de la banda de conducción a la banda de valencia. Con ello, se forma un par electrón-hueco.

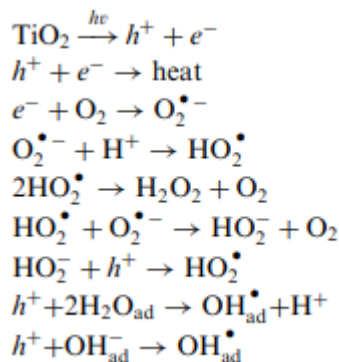


Figura 6: formación de radicales en el catalizador.

Las reacciones propuestas para la degradación de As (III) son reacciones de oxidación.

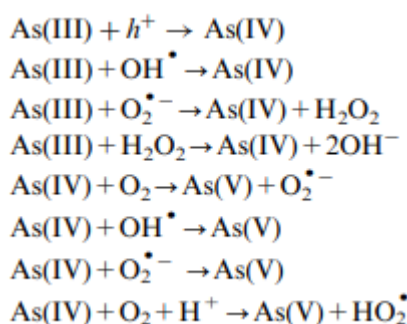


Figura 7: reacciones de oxidación para degradación de As(III).

Efectos del pH en la reacción

Se han propuesto reacciones para los catalizadores en presencia de iones H^+ (entorno ácido), como se muestra en la Figura 9; así como en un medio básico como en la Figura 10, a diferentes pH.

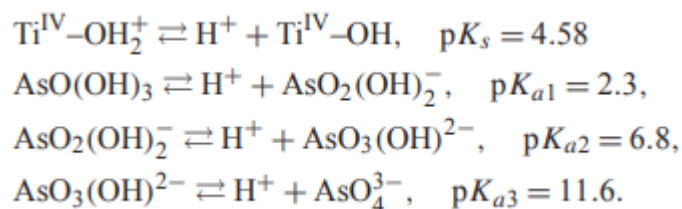


Figura 8: reacciones propuestas para pH ácidos. (11)

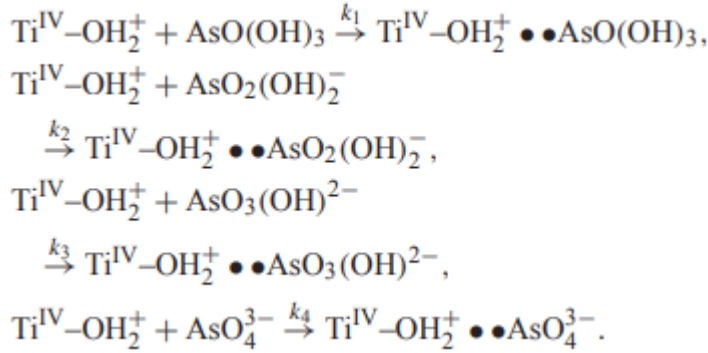


Figura 9: reacciones propuestas a pH básico.

Se reportó que especies neutras predominan cuando se está en un pH de 4, y en un pH de 9 se presentan, con proporciones prácticamente equimolares, $\text{AsO}(\text{OH})_2^-$ y $\text{As}(\text{OH})_3$. Una explicación dada es que la adsorción de As(III) en el TiO_2 nanoestructurado no se encuentra controlada por factores electrostáticos, esto en soluciones alcalinas de la molécula de $\text{As}(\text{OH})_3$ se puede estar retirando el ion hidroxilo del TiO_2 , esto por el protón liberado de la molécula de As. Por lo tanto, se queda una carga positiva en la superficie del catalizador, lo que favorece la adsorción de As(III). (11)

Además, se propuso una expresión que relaciona la k de reacción con la concentración de iones hidronio, mostrada en la Figura 10.

$$k = \left\{ (k_1[\text{H}^+]^3 + k_2 K_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_3 K_{a1} K_{a2}[\text{H}^+] + k_4 K_{a1} K_{a2} K_{a3}) \left(\frac{[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_s)} \right) \right\} / Z,$$

Figura 10: expresión de k de reacción en función de los iones hidronio y la k de reacción. (11)

Se determinó que la condición óptima de la solución es encontrarse a un pH similar al valor del pKa de la solución que se está adsorbiendo en el TiO_2 .

Además, se han propuesto mecanismos cuando el dopaje se realiza con Zinc. El potencial de As (III) a As (0) es muy elevado a pH elevados. El potencial de As (III) depende del pH, como se muestra en las Figura 11:

$$\begin{aligned}
E &= E^0 + \frac{RT}{3F} \ln(1 / [\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{H}^+]^3) \\
E &= E^0 - \frac{RT}{3F} \ln[\text{H}_3\text{AsO}_3] + \frac{RT}{F} \text{pH}
\end{aligned}$$

Figura 11: dependencia del potencial de As (III) del pH. (12)

En éste caso se realizó por cronoamperometría, donde cada una de las reacciones presentadas en la Figura 13 corresponde a un pido de la gráfica de corriente vs voltaje, los cuales se deben a la transferencia de cargas en el sistema.

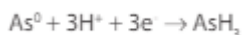
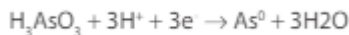
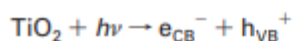


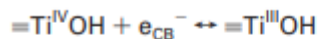
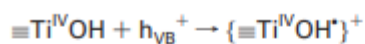
Figura 12: reacciones propuestas en cronoamperometría. (12)

De manera similar, se han propuesto tres mecanismos para el proceso de fotocátalisis de oxidación de As (III) con luz UV: por par electrón-hueco, por radicales superóxidos y radicales hidroxilo. Se plantean los primeros pasos por la recombinación de pares electrón-hueco. Se expresa que la recombinación de cargas dentro del semiconductor reduce la eficiencia del mismo, ya que participan en reacciones tanto de oxidación como de reducción en la superficie del TiO_2 . En presencia de oxígeno, éste funcionará como un aceptor de electrones, produciendo un radical superóxido, produciendo, a su vez, H_2O_2 y O_2 . El H_2O_2 formado puede interactuar ya sea con los electrones o con los huecos del semiconductor. Nótese que los huecos también son capaces de formar radicales hidroxilo. Posteriormente, el As (III) pasa a As (IV), ya sea porque reaccionó con el semiconductor, con un grupo hidroxilo adsorbido en la superficie del catalizador, o en presencia de oxígeno e hidrógeno. Después pasa a As (V) ya sea con los hidroxilos adsorbidos o en presencia de oxígeno y agua. (13)

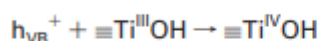
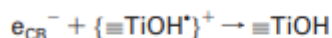
charge separation



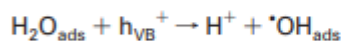
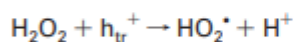
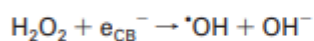
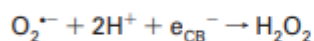
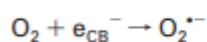
surface trapping



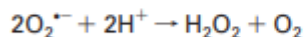
recombination



interfacial charge transfer: reactive O species



$\text{O}_2^{\bullet-}$ disproportionation



interfacial charge transfer: As species

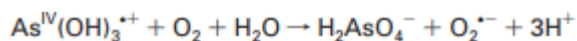
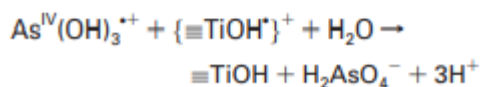
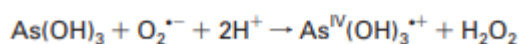
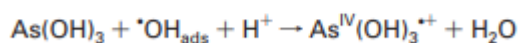
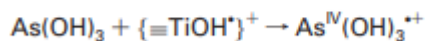


Figura 13: mecanismos del TiO_2 . (13)

Uso de luz UV para fotocatalisis

Al generarse un electrón en la superficie del catalizador, éste ayuda a reducir las especies adsorbidas. En la Figura 14 se muestra una cinética de adsorción de As (V) en oscuridad y con H_2O_2 , mientras que la Figura 15 muestra una cinética con radiación UV a las mismas condiciones que la Figura 14.

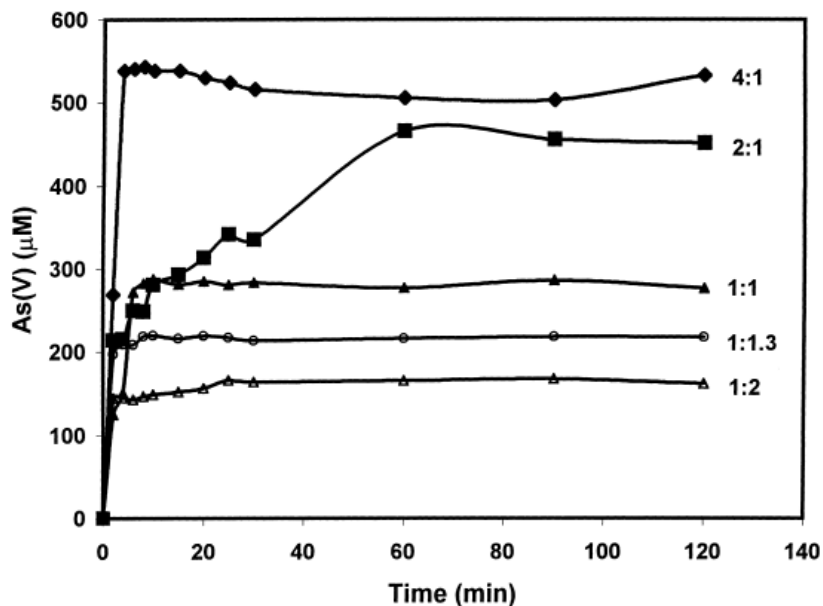


Figura 14: cinética de As (V) sin luz UV. (14)

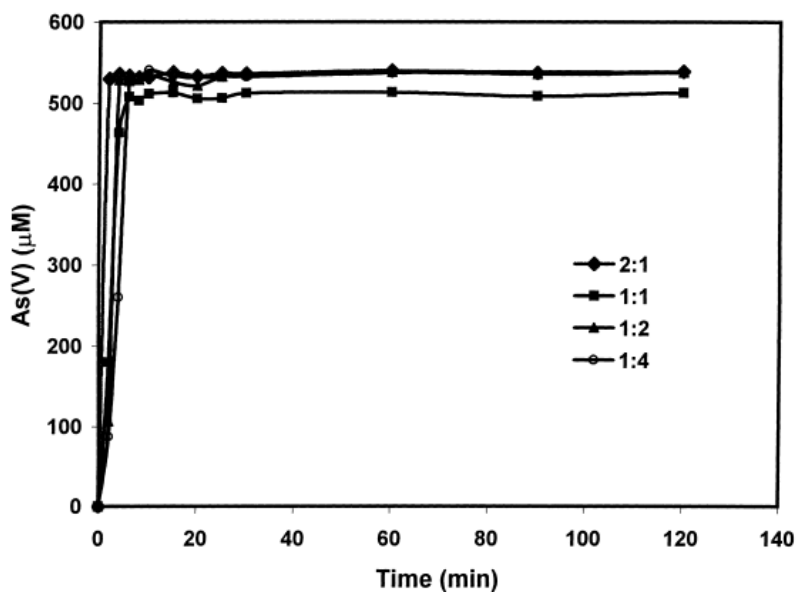


Figura 15: cinética de As (V) con luz UV. (14)

Inhibición en solventes

Se han realizado experimentos en los que se utilizan diversos solventes para observar la capacidad de inhibición que tienen al adsorberse en el sustrato, dejando una menor área para que se adsorba el arsénico en la superficie del catalizador. Se utilizaron como inhibidores fosfato, terbutóxido y 2-propanol, así como el efecto de N_2 y CCl_4 , así como la enzima superóxido dismutasa para reducir el efecto del superóxido generado, al actuar como aceptor de electrones. (13)

Tabla 1: resultados de As disuelto en las diferentes condiciones de operación. (13)

experimental conditions	As _T (μM)	[As(III)] _{diss,0} (μM)	[As(V)] _{diss,final} (μM)	k _{obs} (s ⁻¹)	% of k _{obs} (air,1μM)
air-saturated	0.83	0.53	0.16	4.8 × 10 ⁻³	100
	2.5	1.9	1.3	4.8 × 10 ⁻³	100
	8.3	8.0	6.7	2.6 × 10 ⁻³	54
air/0.5 μM PO ₄	0.83	0.52	0.23	3.8 × 10 ⁻³	79
	2.5	1.6	1.1	5.9 × 10 ⁻³	124
air/1 μM PO ₄	2.5	1.7	1.2	5.6 × 10 ⁻³	117
air/3 μM PO ₄	0.83	0.67	0.44	3.0 × 10 ⁻³	63
air/5 μM PO ₄	2.5	2.2	2.0	4.2 × 10 ⁻³	87
air/10 μM PO ₄	0.83	0.60	0.56	3.8 × 10 ⁻³	78
	2.5	2.2	2.0	3.4 × 10 ⁻³	71
air/0.001 M t-BuOH	2.5	1.9	1.3	4.8 × 10 ⁻³	100
air/0.01 M t-BuOH	2.5	2.1	1.8	2.8 × 10 ⁻³	58
air/0.1 M t-BuOH	0.83	0.83	0.37	2.1 × 10 ⁻³	44
	2.5	2.2	1.8	2.1 × 10 ⁻³	44
air/0.001 M 2-propanol	2.5	2.0	1.3	3.2 × 10 ⁻³	67
air/0.1 M 2-propanol	2.5	2.5	1.9	2.5 × 10 ⁻³	52
N ₂ -saturated	0.83	0.60	0.20	1.5 × 10 ⁻⁴	3.1
N ₂ /CCl ₄	0.83	0.90	0.36	1.7 × 10 ⁻⁴	3.6
air/SOD	0.83	0.65	0.35	1.3 × 10 ⁻³	27

Se descubrió que de 0 a 10 μM la concentración de fosfato no afecta la velocidad de reacción. A mayor concentración se inhiben más la adsorción de As, inhibiéndose más para As (V) que para As (III). Al utilizarse terbutóxido 0.1 μM, casi la mitad de As (III) no se adsorbe, y se inhibe prácticamente por completo a 0.83 M. A bajas concentraciones de 2-propanol sucede similar al terbutóxido, sólo que a altas concentraciones se presenta un fenómeno distinto. Al interactuar con la superficie del TiO₂, el radical alcóxido aporta otro electrón a la banda de conducción, lo que hace que mejore la catálisis. (13)

Procesos con nanoestructuras

Algunos artículos reportan el uso de TiO₂ nanoestructurado comercial (11) (15) (16), ya sea para evaluar sus características o para compararse con el rendimiento de nanoestructuras creadas en laboratorio. Uno muy utilizado (incluso en bibliografía de degradación de colorantes y compuestos orgánicos) es el Degussa P25, el cual se encuentra compuesto de 80% anatasa y 20% rutilo, y tiene un tamaño promedio de partícula de 30 nm. El Hombikat, con composición 99% anatasa, tiene un tamaño aproximadamente 3 veces menos y es na partícula mesoporosa, con poros de aproximadamente 5.6 nm de diámetro. La información comparativa se encuentra en la Tabla 2.

Tabla 2: características de TiO₂ nanoestructurado comercial. (11)

Physicochemical properties of titanium dioxide used in experiments

Property	Hombikat UV100	Degussa P25
Composition	99% anatase	≈80% anatase, ≈20% rutile
Density (g/cm ³)	3.9	3.8
BET surface area (m ² g ⁻¹) ^a	334	≈55
Average primary particle (nm) ^a	<10	≈30
pH in aqueous solution	≈6	3–4
Porosity	Porous (mesoporous, ≈5.6 nm in diameter)	Non-porous

Los resultados de la cinética para dichas nanoestructuras se midieron por espectroscopía de emisión óptica acoplado inductivamente. Los resultados de la cinética de adsorción son los reportados en la Gráfica 1.

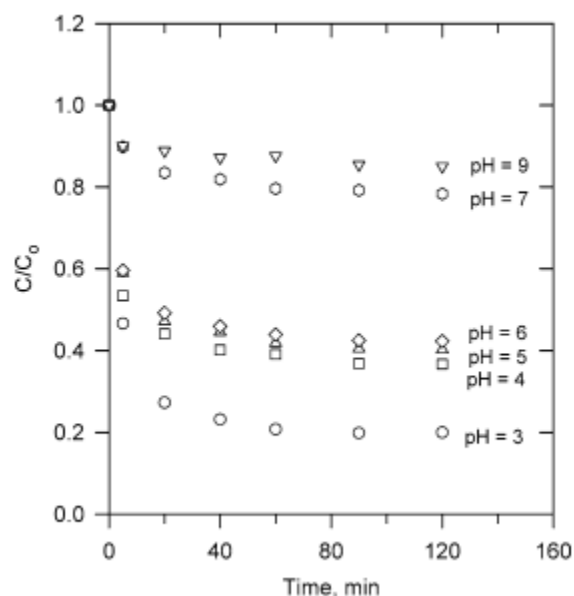


Figura 16: cinética de adsorción. (11)

Con la cinética anterior se determinó que, a mayor pH, la degradación es menor, por lo que la k de reacción disminuye. La cinética de adsorción con una concentración inicial de $C_0=133 \mu\text{mol/L}$, con Hombikat (partícula mesoporosa), se muestra en la Figura 17.

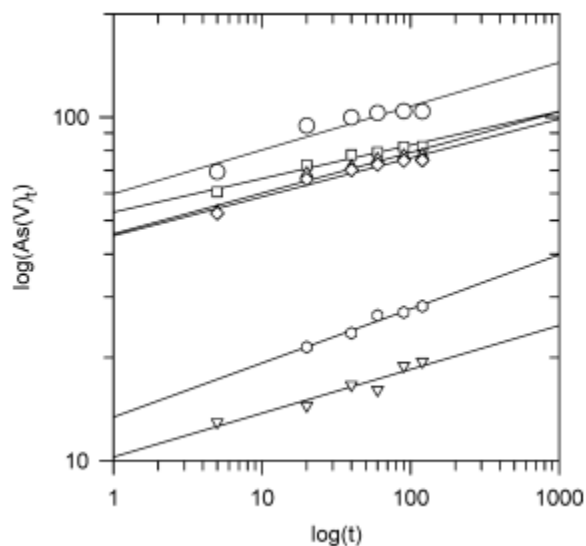


Figura 17: adsorción de As (V) con $C_0=133 \mu\text{mol/L}$ en soporte mesoporoso. (11)

Con los datos anteriores se realizó la Tabla 3, la cual contiene los parámetros cinéticos para el soporte mesoporoso.

Tabla 3: resultados de la cinética a diferentes pH. (11)

pH	$k \text{ (}\mu\text{mol (g-TiO}_2\text{)}^{-1} \text{ min}^{0.12}\text{)}$	ν	r^2
3	59.9 ± 0.89	0.13 ± 0.02	0.88
4	52.9 ± 0.32	0.10 ± 0.01	0.96
5	45.8 ± 0.47	0.12 ± 0.02	0.94
6	45.2 ± 0.40	0.11 ± 0.01	0.95
7	13.4 ± 0.13	0.16 ± 0.02	0.96
9	10.2 ± 0.22	0.13 ± 0.02	0.92

Se determinó que el orden fraccional de reacción para cualquier pH fue de 0.12 ± 0.2 . Las constantes de reacción son mayores entre menor sea el pH, y las cinéticas tienen buenos ajustes.

Además, para ambas nanoestructuras se evaluaron los isothermas, tanto el de Langmuir como el de Freundlich, en As (V) y en As(III). Los pH utilizados fueron 4 y 9, y los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: resultados empleando las nanoestructuras reportadas en la Tabla 1. (11)

pH		Langmuir isotherm equation			Freundlich isotherm equation		
		Q_{sat}	K_{ad} (10^{-6} M $^{-1}$)	r^2	n	K_F	r^2
Hombikat UV100							
As(V)	4	300 ± 79	1.2 ± 0.3	0.98	7.2 ± 0.8	152 ± 11	0.90
	9	121 ± 3	0.02 ± 0.01	0.85	3.1 ± 0.4	16 ± 3	0.94
As(III)	4	303 ± 65	0.007 ± 0.002	0.86	2.1 ± 0.1	13 ± 2	0.99
	9	575 ± 69	0.005 ± 0.001	0.98	1.8 ± 0.2	13 ± 0.4	0.99
Degussa P25							
As(V)	4	62 ± 9	0.5 ± 0.1	0.93	8.9 ± 0.8	35 ± 2	0.86
	9	23 ± 1	0.012 ± 0.007	0.74	2.5 ± 0.4	1.8 ± 0.7	0.90
As(III)	4	46 ± 7	0.05 ± 0.01	0.94	4.6 ± 0.3	13 ± 1	0.96
	9	52 ± 32	0.05 ± 0.01	0.68	1.4 ± 0.3	14 ± 1	0.88

También otros autores utilizan Degussa para remoción de arsénico. (13) Para su cuantificación pasan el contenido por una columna de intercambio iónico, la cual retiene As (V). En el TiO₂ nanoestructurado, alrededor del 29% y 49% de la superficie se adsorbe As (III), y entre el 7.1% y 12% de As (V). La cinética de adsorción fue de prácticamente 1. Además, se probaron diferentes solventes para analizar su efecto de inhibición en la adsorción. Se observó que a un pH de 6.3 se adsorbe más As (V) que As (III) (130 y 32 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente), y se utilizó un isoterma de Freundlich. Sin embargo, al utilizar una concentración de 42 μM , la cinética se acerca a un orden 0 (13).

Además, se analizaron cinéticas de adsorción en presencia de mercurio, utilizando Degussa como fuente de TiO₂. Se observó que la mayor cantidad de As(V) convertido por fotocátalisis fue en presencia de Hg (II) y de N₂ burbujeado al tanque, como se muestra en la Figura 18.

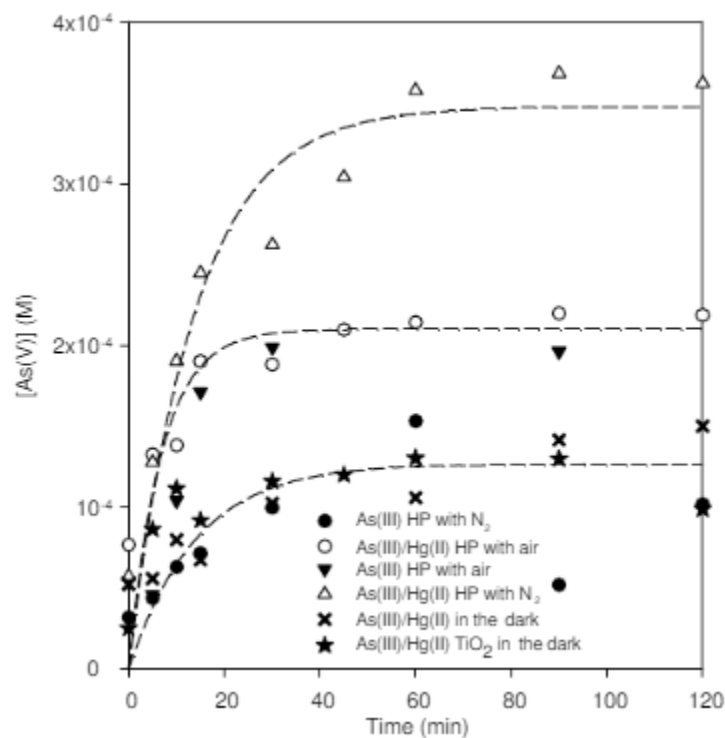


Figura 18: cinéticas de adsorción de As y Hg. (17)

Además, se observó que, ya sea en presencia o ausencia de Hg (II), la cinética presenta el mismo comportamiento al encontrarse con aire (fuente de O₂) y con luz UV. (17)

Procesos con películas delgadas

Se han realizado pruebas para la remoción de arsénico con películas delgadas de TiO₂ dopadas de zinc, con diferentes porcentajes de ambos compuestos, con vidrio como sustrato. Se cuantificó la cantidad de As (III) removido por cronoamperometría, como se observa en la Gráfica, y se determinaron que los resultados más óptimos fueron con 40% titanio y 60% zinc. (12)

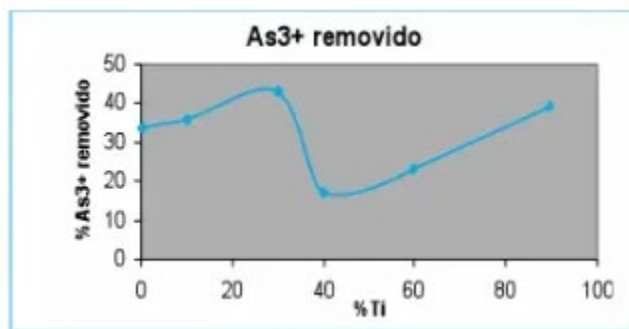


Figura 19: Curva de arsénico removido en función del porcentaje del dióxido de titanio. (12)

Otros sustratos que se han utilizado para películas delgadas son vidrio de borosilicato y polietileno tereftalato. (2) Estos materiales se usan por sus propiedades como por la buena resistencia térmica y química, alta cristalinidad y transparencia, lo que ayuda a la fotodegradación. (18)

Usos alternativos

Otras aplicaciones del TiO_2 nanoestructurado ha sido su implementación en membranas. Se ha demostrado que funciona para fotocatálisis para degradación de azul de metileno con nanohilos (19), así como en fase anatasa con estructuras nanoporosas (20). Se ha observado que la mayoría de la literatura reportada se basa en un producto ya existente, por lo que convendría investigar a futuro con otras síntesis de nanopartículas, así como una mayor propuesta en películas delgadas, y no limitarse a procesos por lotes e intentar sistemas tanto en continuo como en semicontinuo.

Bibliografía

1. **Candal, Roberto J., y otros, y otros.** [En línea] [Citado el: 22 de abril de 2020.] <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/13cap07.pdf>.
2. *Eliminación fotocatalítica de H_2S en aire mediante TiO_2 soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A.* **Portela Rodríguez, Raquel.** Santiago de Compostela : s.n., 2008.
3. *“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 DOPADAS CON TIERRAS RARAS (Er y Yb) POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”.* **Borrego Pérez, Jorge Alberto.** Ameca : Universidad de Guadalajara, 2017.
4. Arsénico. [En línea] [Citado el: 22 de abril de 2020.] <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.
5. MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. [En línea] [Citado el: 22 de abril de 2020.] <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html>.
6. *Síntesis de nanoestructuras a base de TiO_2 obtenidas por el método hidrotérmico asistido.* **Perales Martínez, Imperio Anel.** San Luis Potosí : IPICYT, 20015.
7. *APLICACIONES MÉDICAS Y EFECTOS TÓXICOS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO , TiO_2 , Ag Y NANOTUBOS DE CARBONO.* **Gutiérrez Hernández, José Manuel.** San Luis Potosí : CIACYT, 2013.
8. *ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y FLUORUROS EN NANOPARTÍCULAS Y SU POSTERIOR SEPARACIÓN DEL AGUA TRATADA.* **López Paraguay, Miriam Zsazsa.** Chihuahua : s.n., 2013.
9. *A REVIEW OF THE ARSENIC CYCLE IN NATURAL WATERS.* **Ferguson, John F. y Gavis, Jerome.** Maryland : Water Research Pergamon Press, 1972, Vol. 6.
10. *Enhanced Adsorption of Arsenic onto Maghemite Nanoparticles: As(III) as a Probe of the Surface Structure and Heterogeneity.* **Auffan, Mélanie , y otros, y otros.** s.l. : Langmuir, 2008, Vol. 24.

11. *Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions.* **Dutta, Paritam K., y otros, y otros.** s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2004, Vol. 278.
12. *Películas delgadas de TiZnOy:Fe para remoción de arsénico en agua.* **Alarcón, Hugo.** 1, Perú : Investigación Aplicada e Innovación, 2010, Vol. 4.
13. *TiO₂-Photocatalyzed As(III) Oxidation in Aqueous Suspensions: Reaction Kinetics and Effects of Adsorption.* **Ferguson, Megan A., Hoffmann, Michael R. y Hering, Janet G.** 6, s.l. : Environmental Science and Technology, 2005, Vol. 39.
14. *Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media.* **Yang, H., Lin, W. Y. y Rajeshwar, K.** Arlington : Journal of Photochemistry and Photobiology, 1999, Vol. 123.
15. *Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects.* **Jegadeesan, Gautham, y otros, y otros.** Cincinnati : Elsevier Water Research, 2010, Vol. 44.
16. *Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide.* **Pena, María E., y otros, y otros.** Hoboken : Elsevier Water research, 2005, Vol. 39.
17. **Rodríguez, D. J., y otros, y otros.** *TiO₂ photocatalytic oxidation of As(III) in the presence of Hg(II).* Buenos Aires : s.n., 2014. 10.1201/b16767-298.
18. *Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis.* **Marín, Juan M., y otros, y otros.** 6, Medellín, Sevilla : Información Tecnológica, 2008, Vol. 19.
19. *Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications.* **Albu, Sergiu P., y otros, y otros.** 5, Erlangen : Nano Letters, 2007, Vol. 7.
20. *Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions.* **Bosc, Florence , Ayrat, Andre y Guizard, Christian.** Francia : Journal of Membrane Science, 2005, Vol. 265.