



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“ESTUDIO DE MATERIALES FOTOCATALÍTICOS CON
APLICACIÓN POTENCIAL EN EL TRATAMIENTO DE AGUA
POTABLE CONTAMINADA CON ARSÉNICO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ERIKA MORENO BAZAN

ASESOR: Dr. MARTÍN DANIEL TREJO VALDEZ

MÉXICO D.F, ABRIL 2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por facilitarme los medios para mi desarrollo profesional.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por ser mi segunda casa a lo largo de toda la carrera.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT CB 80024 e Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal ICyTDF PIUTE 1082.

Al Departamento de Ingeniería Química Petrolera de ESIQIE por las facilidades brindadas al inicio de esta tesis.

Al Dr. Hugo Martínez Gutiérrez y al M. en C. Luis Alberto Moreno Ruiz del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por el apoyo brindado en la microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman.

A la Dra. Lourdes Albor Aguilar investigadora de la ESFM del IPN por el apoyo brindado en difracción de rayos X.

A mi asesor Dr. Martín Daniel Trejo Valdez por la confianza brindada, por permitirme trabajar bajo su tutela, por su paciencia, dedicación y trabajo.

A mi compañero Alejandro Velasco García, por su paciencia, enseñanzas, apoyo y tiempo brindado en la realización del desarrollo experimental de la presente.

Al I.Q. Oscar Casasola Gómez por el apoyo brindado en el análisis de difracción de rayos X.

A mis sinodales, por el tiempo invertido en la presente y sus valiosas sugerencias.

A todos aquellos que aun sin nombrar, no olvido... compañeros, profesores y amigos.

A Rubén Ramos Balderas por su apoyo incondicional a lo largo de toda la carrera y hasta la culminación de la presente. Gracias por el tiempo compartido, sin ti esto no sería posible. Te quiero mucho.

DEDICADA:

A mis padres María y Gerardo que me dieron la vida, su amor, apoyo y ejemplo... Y que me han enseñado que todo se obtiene a base de trabajo y esfuerzo. Los amo.

A mis hermanos Eduardo, Aarón y María de Jesús, por ser los mejores hermanos que pude tener, por brindarme todo el apoyo que ha estado en sus manos, por aportar a mi vida herramientas y valores. Gracias por ser mis ejemplos de fortaleza, perseverancia y dedicación. Los amo

A mis sobrinos Daniel y Fatima que son mí más grande fuente de inspiración, los amo.

A mis amigas de toda la vida, Yazmin y Dulce, que han estado conmigo en los momentos difíciles dándome apoyo y con su amistad me han dado fuerza para seguir adelante cada día, las quiero mucho.

A mis compañeros y amigos de carrera, Julio César, José Emilio y Berenice que con sus enseñanzas, amistad, paciencia, apoyo, cariño, risas y locuras hicieron más llevadero este tiempo, gracias por cada instante compartido, los quiero mucho.

A Oscar, por escucharme, alentarme y motivarme a continuar sin importar cuán difícil hubiera sido el día, cuán frustrada y desaminada me sintiera. Gracias por tu amistad, apoyo, paciencia y amor, te quiero mucho.

Finalmente a todos los que han formado parte de mi desarrollo tanto personal como profesional, gracias.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iii
ABREVIATURAS Y SIGLAS	iv
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	vii
CAPITULO 1. GENERALIDADES	1
1.1 Contaminación del agua con arsénico	1
1.1.1 Niveles máximos permisibles de arsénico en agua para consumo humano	1
1.2 Arsénico	2
1.2.1 Presencia y niveles de arsénico en el medio ambiente	2
1.2.2 Exposición y efectos del arsénico en el ser humano	3
1.3 Técnicas de remoción del arsénico	3
1.4 Fotocatálisis	5
1.4.1 Parámetros que influyen en la fotocatálisis heterogénea	8
1.4.2 Dióxido de titanio y fotocatálisis	10
1.4.2.1 Dopaje del dióxido de titanio	12
1.4.3 Método Sol-gel	13
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
2.1 Síntesis de dióxido de titanio dopado con hierro	16
2.1.1 Reactivos empleados para la síntesis	16
2.1.2 Solución precursora sol-gel TiPT 0.4 M	16
2.1.3 Preparación del dióxido de titanio dopado con hierro (Fe-TiO ₂)	16
2.2 Manejo del fotoreactor	19
2.3 Fotoxidación y remoción de arsénico	20
2.3.1 Reactivos	20
2.3.2 Preparación de estándares	20
2.3.3 Instrumentos y accesorios	21
2.3.4 Acondicionamiento previo del electrodo de oro	21
2.3.5 Análisis de arsénico	23
2.3.5.1 Análisis por PDP de arsénico total	23
2.3.5.2 Análisis por PDP de arsénico (III)	24

2.4	Fotooxidación y remoción simultánea de arsénico.....	25
2.4.1	Preparación de la muestra	26
2.5	Remoción por adsorción de arsénico.....	26
2.5.1	Preparación de la muestra	26
2.6	Análisis PDP de hierro con electrodo de gota de mercurio.....	27
2.6.1	Reactivos	27
2.6.2	Preparación de estándares y electrolito soporte	27
2.6.2.1	Instrumentos y accesorios.....	27
2.7	Análisis de hierro	28
CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....		30
3.1	Estudio de la oxidación fotocatalítica del arsénico III.....	30
3.2	Cinética de conversión de arsénico III en ausencia de luz UV.....	34
3.3	Microscopía electrónica de barrido.....	37
3.4	Espectroscopia Raman	42
3.5	Difracción de rayos X.....	47
CONCLUSIONES.....		50
PERSPECTIVAS		51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		52
ANEXO A. Voltamperometria		54
A.1	Polarografía normal, NP.....	54
A.2	Voltimetría normal de impulsos, NPV.....	56
A.3	Voltimetría diferencial de impulsos, DPV.....	56
A.4	Voltimetría de onda cuadrada, SWV	57
A.5	Técnica de adición de estándar	58
A.6	Curvas de calibración de la validación del método de adición patrón	59
ANEXO B. Microscopia electrónica de barrido.....		60
ANEXO C. Difracción de rayos X		62
C.1	Método de polvo	62
ANEXO D. Espectroscopia Raman		64

LISTA DE FIGURAS

1.1	Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación.	7
1.2	Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.....	11
1.3	Esquema del proceso fotocatalítico	12
1.4	Esquema del proceso de síntesis por el método sol-gel	14
1.5	Resumen del proceso sol-gel coloidal	15
1.6	Resumen del proceso sol-gel polimérico	15
2.1	Diagrama de bloques de la síntesis y dopado de dióxido de titanio con hierro.	17
2.2	Gel obtenido de la síntesis y dopado del dióxido de titanio	18
2.3	Fotoreactor utilizado para fotooxidación de As (III).	19
2.4	Polarógrafo metrohm.	21
2.5	Voltamperograma de barrido triangular en electrolito soporte de H ₂ SO ₄ 0.5 M. .	22
2.6	Voltamperograma de barrido triangular que muestra picos anódicos.	23
2.7	Celda con tres electrodos	28
3.1	Voltamograma de As (III).....	31
3.2	Cuantificación de As (III) por adiciones patrón	31
3.3	Cinética de conversión del As (III) de una solución irradiada con luz UV con diferentes grados de dopado de hierro del dióxido de titanio.....	32
3.4	Cinética de conversión del arsénico total irradiado con luz UV con distinto grado de dopado de hierro del dióxido de titanio	33
3.5	Perfil de conversión del As (III) a arsénico (V) por oxidación fotocatalítica	33
3.6	Cinética de conversión de adsorción del arsénico (III), sin luz UV con 0.75 y 2 % mol/mol de dopado de hierro del dióxido de titanio	34
3.7	Cinética de conversión de adsorción del arsénico total, sin luz UV con 0.75 y 2 % mol/mol de dopado de hierro del dióxido de titanio	35
3.8	Perfil de conversión de As (III) a As (V) en ausencia de luz.....	35
3.9	Adsorción de los mecanismos de arseniato y arsenito en hierro	36
3.10	a) Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol. Magnificación de 60 000 x aumentos.	37

3.10 b) Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol. Magnificación de 100 000 x aumentos	38
3.11 Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol	38
3.12 Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 3 % mol/mol	39
3.13 Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol.	40
3.14 Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol.	41
3.15 Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio dopado con hierro 3 % mol/mol.	41
3.16 Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio sin dopar.....	42
3.17 a y b Cristales Fe-TiO ₂ 2 % mol/mol	43
3.18 Espectros Raman de muestra de 0.75 % mol/mol dopado de Fe	44
3.19 Espectros Raman de muestra de 2 % mol/mol dopado de Fe.	45
3.20 Espectros Raman de muestra de 3 % mol/mol dopado de Fe.	46
3.21 Espectros Raman de muestras con diferentes % mol/mol de dopado de Fe para granos claros	47
3.22 Patrones DRX de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol.	48
3.23 Patrones DRX de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol	49
3.24 Patrones DRX de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 3 % mol/mol.	49
A.1. Técnica de voltamperometría de pulso normal NP	55
A.2. Técnica NPV	56
A.3. Técnica DPV	57
A.4. Técnica SWV	58

A.6.a) Curva para evaluar la linealidad del método de adición patrón en una muestra de 2 ppb.....	59
A.6.b) Curva para evaluar la linealidad del método de adición patrón en una muestra de 5 ppb.....	59
B.1 Componentes del microscopio electrónico de barrido.	61
C.1 Esquema de un equipo de DRX.....	63
D.1 Microscopio Raman, Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800.....	65

LISTA DE TABLAS

1.1 Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico.	2
1.2 Alternativas de remoción del arsénico	4
2.1 Parámetros para acondicionamiento del electrodo de oro.....	22
2.2 Parámetros de análisis de arsénico total.	24
2.3 Parámetros para el análisis de arsénico III.	25
2.4 Parámetros para el análisis de hierro.	29
3.1 Composición en % atómico por elemento del dióxido de titanio dopado con hierro por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS)	39

ABREVIATURAS Y SIGLAS

As	Arsénico
mg /L	Miligramos por litro
SDT	Sólidos disueltos totales
TAO	Tecnologías avanzadas de oxidación
UV	Ultravioleta
Eg	Brecha energética
Bv	Banda de valencia
Bc	Banda de conducción
e ⁻	Electrón
h ⁺	Hueco
TiO ₂	Dióxido de titanio
nm	Nanómetro
TiPT	Tetraisopropoxido de titanio
M	Molar
Fe	Hierro
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
s	Segundos
V	Volts
PDP	Polarografía Diferencial de Pulsos
mV	Milivolts

mL	Mililitros
μ L	microlitros
g/L	Gramos por litro
I	Corriente
A	Amperios
U	Potencial
ENH	Potencial natural de hidrogeno
EDS	Espectrómetro de dispersión de energía
DRX	Difracción de rayos X
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
OMS	Organización Mundial de la Salud
HACRE	Hidroarsenicismo crónico regional endémico

RESUMEN

La presencia de arsénico en las fuentes de abastecimiento de agua es indeseable por sus efectos negativos en la salud. En la actualidad se han reportado problemas por altas concentraciones de arsénico en más de 21 países incluido México.

Este trabajo presenta los resultados de la síntesis y estudio de las propiedades fotocatalíticas y de adsorción de especies de As (III) y As (V) del dióxido de titanio dopado con hierro (Fe-TiO₂). La síntesis del material se llevó a cabo mediante la técnica sol-gel, un método sencillo y de bajo costo, que permite obtener material policristalino de Fe-TiO₂. El material se caracterizó usando las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se estudió las propiedades fotocatalíticas del Fe-TiO₂ con un grado de dopaje Ti/Fe de 0.75, 2 y 3 % mol/mol. Se estudió la capacidad de éstos materiales para fotooxidar el As (III) y adsorber As (V).

El análisis cuantitativo de la oxidación de As (III) acuoso y la adsorción de As (V) se llevó a cabo usando la técnica de análisis instrumental “Polarografía Diferencial de Pulsos” (PDP). Esta técnica permite detectar y analizar el contenido de As (III), As total y As (V) hasta concentraciones de 1 ppb. Se estudiaron muestras de agua con un contenido máximo de 100 ppb de As (III), la cual es mucho mayor que el contenido máximo de arsénico permitido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (menos de 10 ppb).

Una visión general del problema de la contaminación del agua con arsénico, así como la justificación del presente trabajo de tesis se presenta en la introducción. En el primer capítulo, el lector encontrará una revisión bibliográfica de las propiedades del arsénico y de algunas técnicas generales de remoción. Se abordan también los principios de la fotocatalisis y las características principales del dióxido de titanio así como la técnica de síntesis sol-gel. En los anexos correspondientes, se presenta brevemente, los principios de las técnicas de caracterización estructural del material.

El segundo capítulo comprende el método experimental, donde se detalla la síntesis del material y la técnica de análisis instrumental usada. Los resultados y la discusión del estudio fotocatalítico y de adsorción del arsénico, así como la caracterización estructural del dióxido de titanio se presentan en el capítulo tres.

Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento químico natural y tóxico, presente en la atmósfera, suelo, rocas y recursos acuíferos, principalmente en aguas subterráneas. Si bien una gran cantidad de arsénico 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 (minería, fundición de metales, pesticidas, conservantes de la madera, etc.).

El agua contaminada con arsénico tiene gran impacto para la población en general y para la salud humana. En México y otras partes del mundo, se ha detectado arsénico en aguas subterráneas. Diversas enfermedades se han relacionado con el consumo de arsénico a través del agua potable incluyendo lesiones de la piel, efectos neurológicos, hipertensión, enfermedad vascular periférica y enfermedades malignas como cáncer de piel, pulmón, vejiga, riñones y útero.

La reducción de los niveles de arsénico en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial, la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), entre otros organismos internacionales, han establecido límites máximos permisibles de arsénico de 10 ppb (0.01 mg/L) en agua para consumo humano [1].

La presencia de arsénico en aguas subterráneas se debe a la composición geológica del suelo. En las aguas naturales, el arsénico puede encontrarse en formas inorgánicas en sus estados de oxidación más comunes que son, arsenito (As III) o arseniato (As V). El As (V) prevalece en aguas superficiales mientras que es más probable encontrar especies de As (III) en aguas subterráneas anaerobias.

Se investigaron diversas técnicas para remover el arsénico del agua, tales como: procesos de coagulación-filtración, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción. Si bien cualquiera de ellas tiene alta eficiencia también tienen limitaciones en términos de altos costos de inversión y mantenimiento, requerimiento de personal calificado para la operación de las plantas y la generación de desechos tóxicos. Es por ello que existe aún la necesidad de desarrollar un sistema efectivo, de bajo costo y fácil de usar que pueda ser aplicado por pequeñas empresas y poblaciones rurales de escasos recursos económicos. Existen otras alternativas como los medios basados en adsorbentes modificados, como óxido de hierro o de manganeso, hidróxido férrico granular, dióxido de titanio y minerales arcillosos entre otros.

La naturaleza química del arsénico es uno de los criterios más importante en la selección de un método de eliminación, de los dos estados de valencia del arsénico presentes en el agua,

el As (III) es el más difícil de eliminar de está, es por ello que para incrementar la remoción de As (III) es necesario su oxidación a especies de As (V).

Uno de los métodos utilizados recientemente para la oxidación de iones inorgánicos es la fotocatalisis heterogénea la cual se muestra como una herramienta poderosa para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Debe entenderse como fotocatalisis heterogénea el proceso que implica la utilización conjunta de luz y un material sólido llamado semiconductor (o catalizador) para promover una transformación química. Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz no actúa como catalizador, sino como activador o inductor, consumiéndose en el proceso.

La fotocatalisis es un proceso que inicia con la absorción de energía luminosa por un fotocatalizador (materiales semiconductores, generalmente el dióxido de titanio). Para que el semiconductor absorba esta energía, el contenido energético de los fotones de la radiación incidente debe ser igual o mayor al valor de la banda prohibida del fotocatalizador, cuando este requisito se cumple, se lleva a cabo la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del material semiconductor, generando un par electrón-hueco que queda disponible para reaccionar con los compuestos presentes en el sistema.

Debido al tipo de catalizador utilizado y a las condiciones en las cuales se llevan a cabo las reacciones (presión atmosférica y temperatura ambiente), la fotocatalisis resulta ser un proceso sencillo y atractivo desde el punto de vista económico es por ello que representa ventajas sobre otros métodos convencionales.

En la presente tesis, nos interesó abordar el tema de contaminación de agua potable con arsénico ya que no solo representa un problema a nivel mundial, también está presente en algunas localidades del país como es el caso de Zimapán en el Estado de Hidalgo. El estudio de un método de remediación de agua contaminada con arsénico requiere trabajar con materiales que reúnan las siguientes características: sean buenos adsorbentes de especies As (III) y/o As (V), estables en distintas condiciones de pH y que su recuperación y regeneración sea factible. Adicionalmente, se necesita oxidar especies de As (III) a As (V) que son menos tóxicas. Dado que la capacidad de adsorción del As (III) es mucho menor en comparación con aquella observada para As (V) se debe emplear un material que lo retire del medio acuoso o reduzca su concentración muy por debajo de la norma internacional de 10 ppb. En esta tesis, se trabajó en la síntesis de dióxido de titanio dopado con hierro y su estudio para aplicaciones en la eliminación del arsénico en agua potable. El material se obtuvo mediante la técnica sol-gel. Esta ruta sintética tiene entre sus ventajas que emplea reactivos y material de laboratorio de bajo costo y se trabaja en temperaturas bajas (desde temperatura ambiente hasta 450 °C). El dióxido de titanio (TiO₂) es un óxido semiconductor que como fotocatalizador es ampliamente usado en estudios de degradación

de contaminantes orgánicos y es muy estable a la corrosión por lo que puede usarse en medios acuosos ácidos, neutros y básicos. Por lo anterior, es un material ideal para oxidar el As (III) a As (V) sin embargo, tiene una baja capacidad para adsorber a las especies generadas. Al dopar el TiO_2 con hierro, cambia por mucho la afinidad del material por el arsénico. El TiO_2 dopado estudiado en este trabajo de tesis presenta buenas propiedades fotocatalíticas para degradar As (III) y adsorber las especies de As (V) generadas.

La especiación y cuantificación de especies de As (III) y As (V) en solución acuosa se hizo usando la técnica electroanalítica polarografía diferencial de pulsos (PDP). Para este análisis, se usó un electrodo de oro axial como electrodo de trabajo, una barra de carbón vítreo como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La técnica permitió medir concentraciones de arsénico en el intervalo de las 100 hasta 1 ppb, por lo que era factible detectar concentraciones menores a la mínima permitida por la norma internacional.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

1.1 Contaminación del agua con arsénico

El agua es la necesidad más urgente para el ser humano, a pesar de ello, son muy pocas las poblaciones que disponen de este elemento en calidad y cantidad suficiente.

La contaminación del agua con arsénico puede considerarse en la actualidad como una problemática mundial, ya que afecta un sin número de regiones del mundo como la India, China, Japón, Taiwán, Bangladesh, Canadá, Polonia, y Estados Unidos donde el problema es aún mayor. Así también en otros países de América latina como Chile y Argentina, entre otros.

En México, podemos encontrar aguas contaminadas con arsénico en Baja California Sur, Zacatecas, Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Morelos y la comarca lagunera comprendida en los estados de Coahuila y Durango, entre otros [2].

El arsénico es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto los procesos naturales así como las actividades humanas. Los primeros en contaminar las aguas son los pesticidas y funguicidas llevados hasta los ríos por la lluvia y las descargas de agua residuales e industriales en aguas superficiales.

La mayor proporción de la población afectada por la presencia de arsénico en agua y alimentos habita en regiones rurales y en condiciones socioeconómicas que impiden la instalación de grandes plantas de tratamiento. Por ello, es fundamental el desarrollo de tecnologías económicas de abatimiento de arsénico que sean eficientes y económicas.

1.1.1 Niveles máximos permisibles de arsénico en agua para consumo humano

La Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), entre otros organismos internacionales han desarrollado estudios de toxicidad y en base a estos han establecido los límites máximos permisibles de arsénico en agua para consumo humano (ver Tabla 1.1).

La Norma Oficial Mexicana NOM 127-SSA1-1994 ha sido modificada en cuanto a la concentración máxima permisible de arsénico en el agua para beber. Esta modificación programa una disminución anual de 0.005 mg/L, partiendo de un valor de 0.05 mg/L en el año 2000 hasta alcanzar 0.025 mg/L en el 2005.

Tabla 1.1 Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico.

País/Organización [As]	mg L ⁻¹
OMS	0.010 (WHO 2004)
EUA	0.010 (USEPA 2001)
Unión Europea	0.010 (European Union 1998)
Chile	0.050 (Diario Oficial de la República de Chile 1984)
India	0.010 (Mohan y Pittman 2007)
México	0.025* (SSA 1994)

* Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994

1.2 Arsénico

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera. El elemento puede estar presente en distintos estados de oxidación (-III, 0, III, V) y en formas inorgánicas y orgánicas, en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales.

La especiación del arsénico en materia ambiental es de interés debido a los diferentes niveles de toxicidad exhibidos por las distintas especies. Con relación a este aspecto, el arsenito es la forma inorgánica más tóxica, 10 veces más que el arseniato [3][2].

1.2.1 Presencia y niveles de arsénico en el medio ambiente

Los compuestos arsenicales, tanto pentavalentes como trivalentes, están ampliamente distribuidos en la atmósfera, aguas, suelos, sedimentos marinos.

Los niveles de arsénico en el ambiente son variables, ya que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos [4].

Los estados de oxidación que predominan son As (III), As (V) y con menos frecuencia, As (0) y As (-III). El As (V), es la especie arsenical más difundida en el medio ambiente, es la mayoritaria en agua y suelos.

El As (III) predomina en zonas cercanas a industrias con efluentes ricos en As (III). En 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 la entrada de As al sistema.

1.2.2 Exposición y efectos del arsénico en el ser humano

Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta de agua y alimentos contaminados e inhalación. El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica y superados ciertos niveles de concentración puede ocasionar afecciones como alteraciones de la piel, lesiones dérmicas, además de enfermedades respiratorias, neurológicas, cardiovasculares y diversos tipos de cáncer (pulmón, riñón, hígado, vejiga y de piel).

La ingestión permanente de aguas contaminadas con altas concentraciones de arsénico origina el llamado hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como melanodermia, leucodermia, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer.

Las poblaciones más afectadas por el HACRE habitan, por lo general, en países con bajos niveles de ingreso. En América Latina, se estima que la población en riesgo supera los 14 millones de personas, con elevada incidencia en casi todos los países de la región [5].

El arsénico actúa a nivel molecular, dejando inactivas las enzimas a través de la formación de nuevos enlaces químicos covalentes llamados puentes disulfuros. Las partículas de arsénico que ingresan al tracto respiratorio son absorbidas por el pulmón. Allí, de acuerdo a la especie química de arsénico que se ha incorporado, puede ocurrir la excreción por orina o su ingreso a los tejidos del cuerpo. Si es absorbido, el arsénico se puede llegar al hígado, las vísceras, los huesos, la piel y concentrarse en el pelo y las uñas. El arsénico es un carcinogénico comprobado y puede indirectamente dañar el material genético [6].

1.3 Técnicas de remoción del arsénico

En general, el tratamiento de agua potable está orientado a remover color, turbiedad y microorganismos. Esta remoción se logra a través de una combinación adecuada de procesos: coagulación- floculación- sedimentación- filtración y desinfección (ver Tabla 1.2). Pero cuando se desea remover elementos químicos del agua, como el arsénico, es necesario recurrir a métodos más complejos como lo son: procesos de coagulación-filtración, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción.

Tabla 1.2 Alternativas de remoción del arsénico [7].

PROCESO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Procesos de membranas		
Ultrafiltración	Estudiado exhaustivamente. Buena eficiencia de remoción (90%).	Alto costo de operación
Nanofiltración	Buena alternativa para el tratamiento de agua con grandes cantidades de SDT. Remoción de 90 %.	Alto costo de operación, inversión fija y costos de operación altos
Osmosis inversa	Remueve eficientemente el arsénico. El agua no requiere pretratamientos. Remoción de As (V) del 90 % y de As(III) de 70 %.	Volúmenes grandes de agua de rechazo.
Tratamientos electroquímicos		
Electrodiálisis	Remueve otros contaminantes además del arsénico. Remoción del 80 %.	Altos gastos operativos por consumo de energía eléctrica. No es eficiente para el tratamiento de efluentes con altos SDT
Electrocoagulación	Efectivo para el tratamiento con altos SDT. Aplicable para el tratamiento de agua en un amplio rango de pH. Remoción del 80 %.	Altos gastos operativos por consumo de energía eléctrica
Adsorción		
Alúmina activada	Fácil operación. Remueve eficientemente el As (V) en un 95 % y aceptable desempeño en la eliminación de As (III)	No aplicable en la presencia de iones competitivos. Muy dependiente del pH. Regeneración complicada del adsorbente
Carbón activado granular	Mejora su eficiencia al tratarlo con óxidos metálicos.	Poco eficiente
Hidróxido férrico granular	Alta eficiencia de remoción. Fácil operación	Adsorbente de importación No se regenera
Oxido férrico	Alta capacidad de adsorción	Dificultad de acondicionamiento
Zeolitas	Adsorbente selectivo del As. Remoción del 80 %.	La capacidad de intercambio depende de su naturaleza, composición química y características de catión con el que se intercambia.

Continuación de la tabla 1.2

Otros métodos		
Intercambio iónico	No requiere control estricto de pH. Las resinas son regeneradas fácilmente. Remoción del 85 % para As (v)	No es aplicable en el tratamiento de agua con SDT o sulfatos
Adsorción-coprecipitación	Método versátil que puede simplificarse para aplicar en el sitio de uso. Remueve eficientemente el arsénico pentavalente (99 %). Efectivo en un amplio rango de pH	Alto gasto operativo derivado del consumo de reactivos y la disposición de sólidos residuales.

1.4 Fotocatálisis

Cuando se habla de fotocatálisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones de la fotocatálisis, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador.

La fotocatálisis no sólo se puede presentar bajo la influencia de la luz solar, sino que también se puede generar con luz artificial, con una ventaja adicional, que se puede utilizar una sola longitud de onda, la cual excitará al semiconductor para que comience su trabajo.

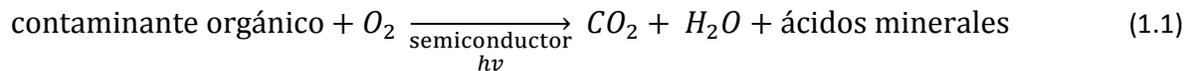
En la fotocatálisis la conductividad del semiconductor aumenta con la temperatura, pero ésta es menor que en los metales. Uno de los aspectos más relevantes es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatálisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, y gracias a este fenómeno se puede dar la degradación de moléculas orgánicas, colorantes y metales como cadmio, níquel, mercurio, cobre, cromo, entre otros.

1.4.1 Fotocatálisis heterogénea

Entre las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) se encuentra la fotocatálisis heterogénea; ésta se ha convertido en una alternativa para la purificación de aire y agua por ser un método muy eficiente en la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el medio, tales como pesticidas, colorantes, y microorganismos, los cuales son totalmente mineralizados por este proceso.

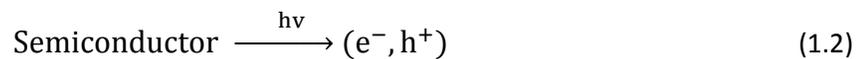
La fotocatalisis heterogénea se fundamenta en la generación de radicales libres en un medio, a partir de reacciones de óxido-reducción producidas por la irradiación de un semiconductor con luz. De esta forma se pueden degradar contaminantes orgánicos, bacterias y virus presentes en él [8].

Pelizzetti Ezio [9] nos menciona que la fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente:



Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de brecha energética ancha) sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV) lo que origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas de semiconductor (Ecuación 1.2). Si un fotón, cuya energía $h\nu$ iguala o supera la brecha energética situada entre la banda de valencia y la banda de conducción, E_g , incide sobre el semiconductor, se promueve entonces un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda:



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia.

La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de este, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en la Figura 1.1

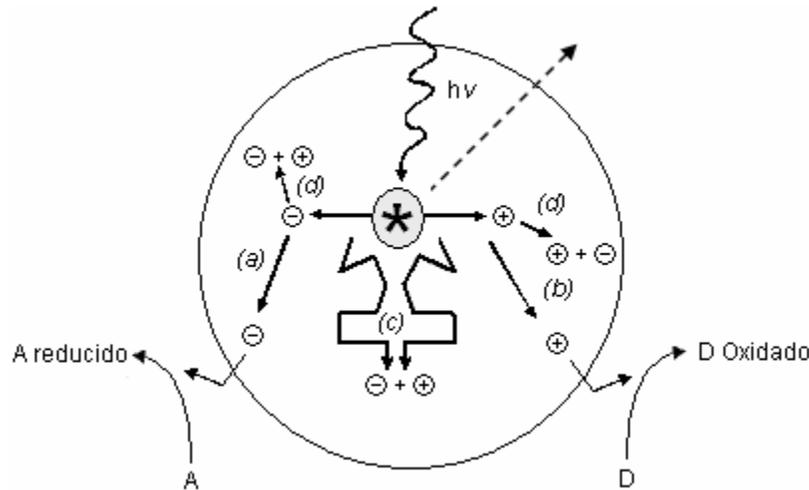


Figura 1.1 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación.

Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h^+, e^-). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

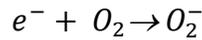
La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical $D^{\circ+}$. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa.

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de este con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical OH^- dando lugar a la formación del radical OH^{\bullet} , que posteriormente oxidará al contaminante:



Formación del Radical Hidroxilo

Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso.



Entre los materiales utilizados como catalizadores, se encuentran: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnS , entre otros, los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$).

1.4.1 Parámetros que influyen en la fotocatalisis heterogénea

- 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. El dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 [10] mientras que para el TiO_2 de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es $\text{pH} \approx 2$ [11][12]. El control del pH es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados [13].
- Adsorción competitiva. Además del reactivo que se esté tratando, existe la posibilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Podría ser el caso del disolvente, productos intermedios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio. El efecto de esta adsorción competitiva ha sido probado en el caso de aniones inorgánicos, habiéndose observado que especies como cloruros, sulfatos y fosfatos producen una inhibición del proceso.

- **Cinética del oxidante.** Estudios llevados a cabo sobre este tema han demostrado que el proceso fotocatalítico es potenciado con la adición de peróxido de hidrógeno; en el sentido que la presencia de H_2O_2 acelera la mineralización con respecto al oxígeno. El papel del H_2O_2 podría ser múltiple; por un lado podría participar en la formación de las trampas superficiales inhibiendo la recombinación de electrones y huecos, y por otro directamente en la oxidación. Además, también parece ser que el H_2O_2 es muy sensible a las longitudes de onda UV más cortas (290-320 nm) generando radicales hidroxilo directamente y podría potenciar la acción fotocatalítica en ésta parte de la radiación.
- **Temperatura.** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón [14].
- **Catalizador.** En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. 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 hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química.
El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo.
- **Intensidad de 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 [15].
La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda

más cortas (UV-cercano) genera los pares electrón –hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares de electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la precombinación de los mismos antes que se produzcan en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. Para procesos fotocatalíticos utilizando radiación solar, la intensidad de radiación solar ultravioleta influye en forma prácticamente lineal en el proceso de degradación. Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que los diseños de los colectores es un factor influyente en el proceso, dando mejores resultados los sistemas que concentran y aumentan los fotones UV incidentes en el foto-reactor [13].

- Naturaleza y concentración del contaminante. A medida que el proceso de oxidación transcurre, la cantidad de partículas de TiO_2 que estarán en reacción será menor mientras que el contaminante se descompone. Evidentemente, cuando se alcanza una descomposición total, la velocidad de degradación es cero y la velocidad fotocatalítica disminuirá, debido a un incremento en el tiempo de iluminación [13]. Las cinéticas de degradación fotocatalíticas siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato (Ver ecuación 1.4) [16]:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = -r = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \quad (1.4)$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción y K es la constante de adsorción del compuesto. Los valores de las constantes son influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados [16].

1.4.2 Dióxido de titanio y Fotocatálisis

El dióxido de titanio (TiO_2) es conocido en tres formas de cristal: rutilo, anatasa y broquita (ver Figura 1.2) todos ellos existen en la naturaleza. Es el cristal rutilo, la forma más común, el dióxido de titanio es de coordinación octaedral. En las formas broquita y anatasa, el octaedro está muy distorsionado debido a que los átomos de oxígeno están muy cerca unos de otros. En la naturaleza el TiO_2 usualmente es coloreado, inclusive se presenta de color negro, debido a la presencia de impurezas de hierro. La solubilidad del dióxido de

titanio depende de su correcta distribución y de su historia química y térmica. El dióxido se usa comercialmente como un pigmento blanco.

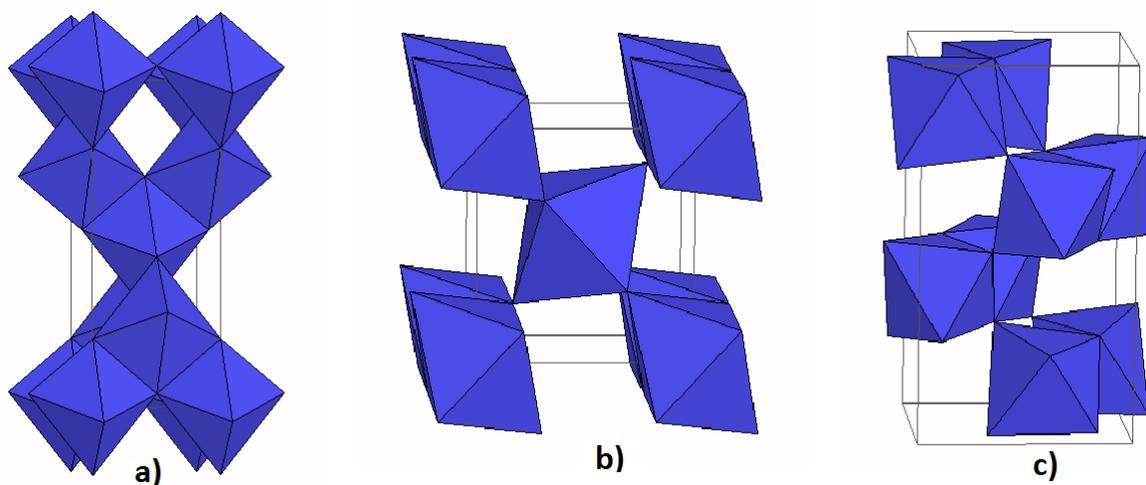


Figura 1.2 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio. a) Anatasa, b) Rutilo y c) Broquita.

El TiO_2 puede ser activado con radiación menor de 387.5 nm, es económico, insoluble, fotoestable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos y aunque únicamente utiliza del 3 al 4% de la energía del espectro UV de la luz solar, ha sido usado para sensibilizar la fotodegradación de muchos compuestos orgánicos. Su actividad sensibilizadora se realiza en suspensión, por lo tanto se dice que es en fase heterogénea.

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional.

El dióxido de titanio es uno de los fotocatalizadores más utilizados por ser barato, reutilizable, no tóxico, resistente a la fotocorrosión, y de alto poder oxidante. Sin embargo para que sea eficiente con el uso de luz solar se necesita bajar su umbral de energía para la fotoexcitación. Una forma de hacerlo es a través del dopaje del TiO_2 con metales de transición e impurezas no metálicas.

Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medio ambiental al proceso, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible.

El problema que presenta el uso particular del TiO_2 radica en que la longitud de onda necesaria para la excitación de sus electrones se encuentra en la región UV, lo que condiciona la aplicación industrial rentable de este proceso.

El TiO_2 tiene una estructura electrónica que le permite absorber la componente UV del Sol y transferir con ello un electrón desde su nivel normal (la banda de valencia) a un nivel de mayor energía (la banda de conducción). Se genera así un hueco en la estructura electrónica de la banda de valencia, y un electrón de alta energía en la banda de conducción. Ambas especies son capaces de difundir hacia la superficie de la partícula y, en contacto con el agua, se generan los radicales libres oxidantes altamente reactivos que promueven la transformación química de contaminantes.

En la Figura 1.3 [17], muestra un esquema del proceso fotocatalítico. El electrón reduce a los aceptores de electrones A y el hueco oxida a los donadores de electrones D. Este último proceso es el principal responsable de la oxidación de la materia orgánica, a la que también contribuyen los radicales formados por la reacción del electrón con el oxígeno disuelto.

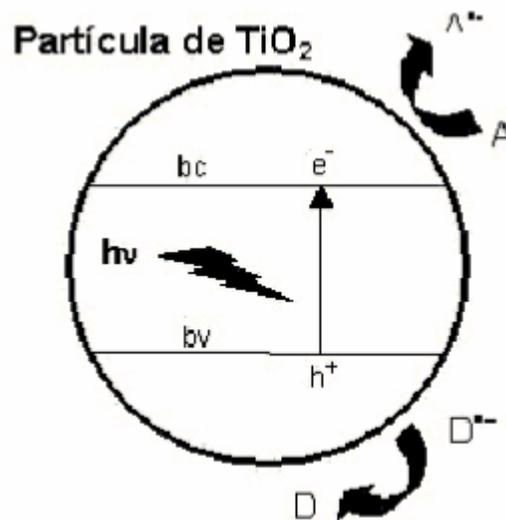


Figura 1.3 Esquema del proceso fotocatalítico.

1.4.2.1 Dopaje del dióxido de titanio

En la década de 1980 se desarrollaron estudios con el objetivo de producir un fotocatalizador activo bajo luz visible y UV, un semiconductor que pudiera adsorber y hacer utilizable ambos espectros espectro UV (290-400 nm) al visible (400-700 nm), de tal manera que la luz solar pudiera utilizarse en fotocatálisis con mayor eficiencia.

En años recientes ha crecido el interés en aumentar la respuesta del espectro UV al visible con el fin de incrementar la eficiencia de la fotocatálisis con TiO_2 y dopar selectivamente el catalizador es una de las estrategias más efectivas para cambiar la estructura intrínseca de la

banda de TiO_2 lo cual puede promover la actividad fotocatalítica incrementando la sensibilidad a la luz solar.

Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido dopado con diversos iones. Uno de los sistemas más prometedores y ampliamente investigados a este respecto es el dióxido de titanio dopado con nitrógeno, que muestra una actividad catalítica significativa en varias reacciones bajo radiaciones de luz visible.

1.4.3 Método Sol-gel

El procedimiento sol-gel es uno de los métodos de síntesis de materiales que presenta gran interés en la actualidad. Este procedimiento consta de tres partes principales: la preparación del sol, la gelación del mismo y la eliminación del solvente (ver figura 1.4). Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida.

El sol puede producirse a partir de una sal inorgánica o un precursor molecular, principalmente metal-alcóxido. En el seno del sistema se forma una red molecular debido a reacciones de condensación, principalmente de especies hidrolizadas y la microestructura que se forma depende fuertemente de las condiciones experimentales.

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

El método sol-gel permite desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula nanométrico.

Básicamente existen tres tipos de proceso sol-gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Estos son [18]:

1. Alcóxidos. El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Es por ello que se ha de trabajar en atmosfera controlada.
2. Carboxilatos. El ligando es un ácido orgánico desprotonado. Son compuestos poco volátiles y de difícil descomposición.
3. β -dicetonas. Son compuestos con dos oxígenos resonantes, con una gran capacidad quelante, alta volatilidad y gran capacidad polimerizante cuando están coordinados con un metal, pero a su vez descomponen a temperatura muy baja.

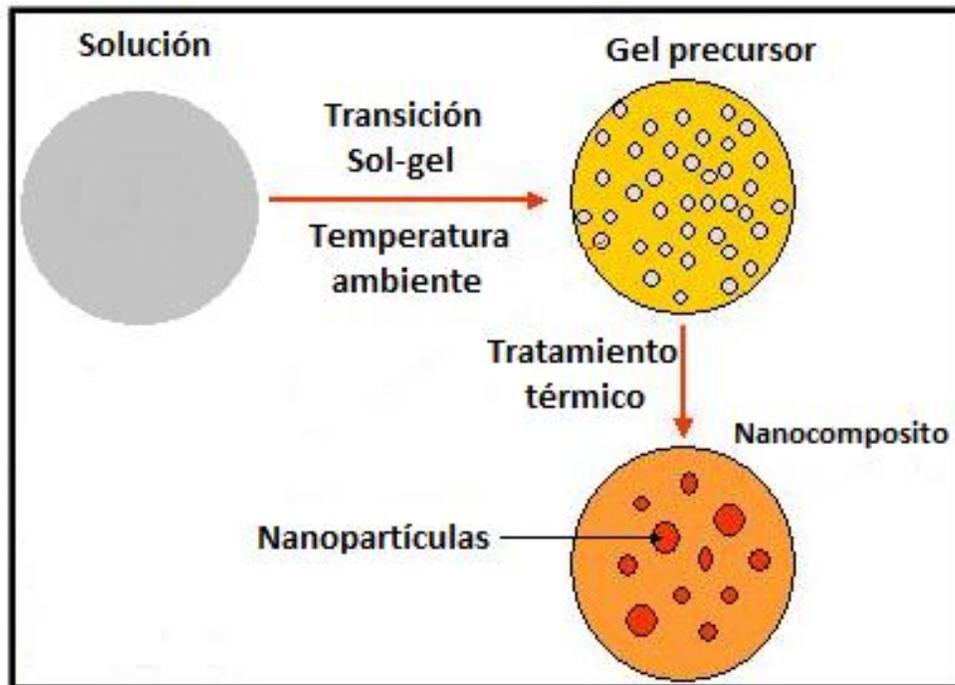


Figura 1.4 Esquema del proceso de síntesis por el método sol-gel.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos rutas principales, la ruta del gel coloidal y la ruta de gel polimérico [19].

En la ruta coloidal se obtiene una rápida velocidad de hidrólisis usando un precursor con una rápida velocidad de hidrólisis y reaccionando con agua en exceso. Se forma un precipitado gelatinoso de hidróxido o partículas de óxido hidratado, las cuales son peptizadas en un paso siguiente en la suspensión coloidal estable [19].

En la figura 1.5 se presentan las cinco etapas del proceso sol-gel coloidal. La sal metálica inicial se convierte en un óxido dispersible mediante un proceso químico, el cual forma el sol por la adición de ácido diluido o agua. Removiendo el agua o los aniones del sol se produce un gel que forma esferas, fibras, fragmentos o capas y su transición es usualmente reversible, la calcinación del gel produce el óxido final [19].

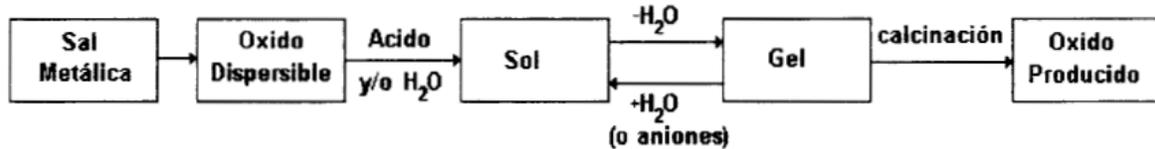


Figura 1.5 Resumen del proceso sol-gel coloidal [19].

En la ruta del gel polimérico, la velocidad de la hidrólisis se mantiene baja agregando sucesivamente pequeñas cantidades de agua y eligiendo un precursor el cual hidrolice relativamente despacio. La etapa final de éste proceso es un fuerte eslabonamiento de la red del gel, con una estructura diferente a la que se obtuvo de la ruta coloidal. Esto se debe a que la red se forma dentro del líquido en forma continua. El gel se formará y se contraerá aún dentro del líquido, ver figura 1.6. El gel forma monolitos duros, fibras, capas o polvos. No es necesario quitar éste líquido para obtener un gel como en la ruta coloidal, la calcinación del gel produce el óxido deseado [19].

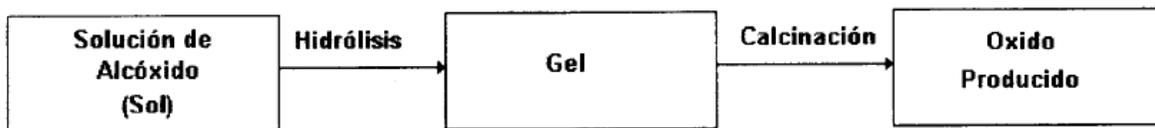


Figura 1.6 Resumen del proceso sol-gel polimérico [19].

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de dióxido de titanio dopado con hierro

Como solución precursora del TiO_2 se partió de una solución sol-gel de tetraisopropoxido de titanio (TiPT) de concentración 0.4 M. Las muestras de TiO_2 dopadas con hierro se sintetizaron a partir de ésta solución TiPT. La figura 2.1 describe de manera general la síntesis y dopado del dióxido de titanio dopado con hierro.

2.1.1 Reactivos empleados para la síntesis

- Alcohol etílico absoluto ACS, marca Fermont
- Ácido clorhídrico al 30 % marca Fluka. TraceSELECT® Ultra, for trace analysis
- Agua desionizada
- Tetraisopropoxido de titanio (TiPT) marca Aldrich 97 %
- Estándar de Fe de 1000 ppm marca Aldrich grado TraceCert®

2.1.2 Solución precursora sol-gel TiPT 0.4 M

Para preparar ésta solución se procede en dos etapas

Solución A.

246.5 mL de etanol absoluto + 2.3 mL de ácido clorhídrico + 1.2 mL de agua desionizada.

Solución B.

59.5 mL Tetraisopropoxido de titanio + 190.5 mL etanol absoluto.

Finalmente, se mezcla la solución B en A.

2.1.3 Preparación del dióxido de titanio dopado con hierro (Fe- TiO_2)

El Fe- TiO_2 se prepara acelerando la etapa de gelificación de la solución precursora de TiPT. En el presente trabajo, se prepararon muestras de TiO_2 con concentraciones de dopaje 0.75, 2 y 3 % mol/mol de Ti/Fe. Por ejemplo, para una muestra dopada al de 3 % mol/mol de Fe, se parte de las siguientes soluciones y reactivos.

1. 75 mL de TiPT 0.4 M
2. 50.26 mL de estándar de Fe 1000 ppm
3. 109.04 mL de etanol absoluto
4. 15.7 mL de H_2O

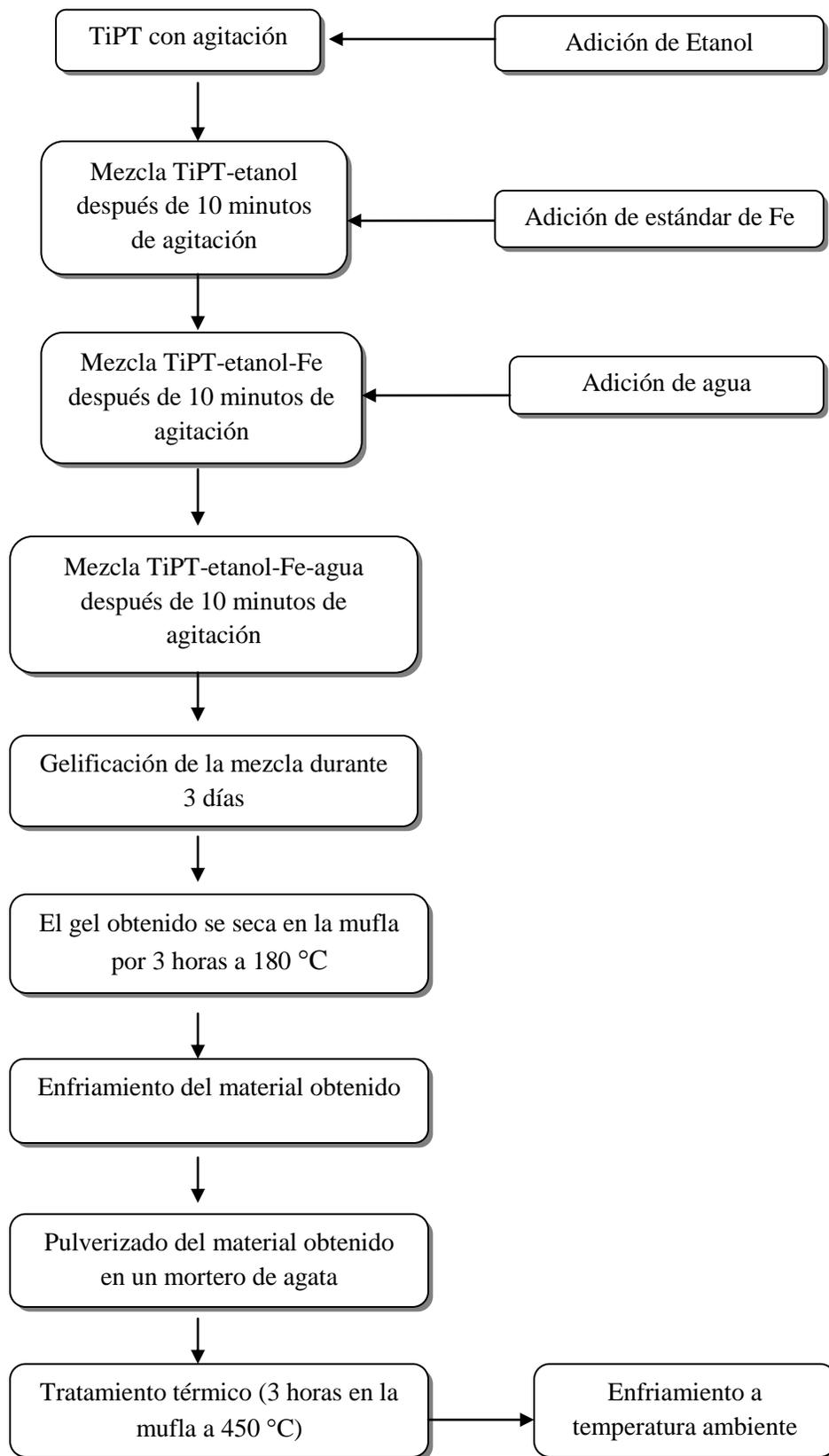


Figura 2.1 Diagrama de bloques de la síntesis y dopado de dióxido de titanio con hierro.

En la figura 2.2 se muestra el gel obtenido de la mezcla de TiPT-etanol-Fe-agua de la síntesis y dopado del dióxido de titanio después de gelificar durante 3 días para una muestra dopada 0.75 % mol/mol de hierro.



2.2 Gel obtenido de la síntesis y dopado del dióxido de titanio

2.3 Manejo del fotoreactor

En una celda de vidrio se colocó un volumen de 45 mL de solución a degradar de concentración inicial de 100 ppb de arsénico con 0.09 g de material de dióxido de titanio dopado con hierro, está se introduce después en un fotoreactor rectangular compuesto por 6 lámparas comerciales de luz negra marca Tecno Lite de 8W (ver Figura 2.3). Cada lámpara proporciona una gama de luz ultravioleta de 320 nm a 390 nm con una emisión máxima a $\lambda_{\text{max}}(\text{emisión})= 355 \text{ nm}$ y una intensidad de luz promedio de $732 \mu\text{m}/\text{cm}^2$. Se burbujeo aire a la solución con un tubo capilar manteniendo un flujo de $47 \text{ cm}^3/\text{s}$. El aire se suministró con una bomba de aire para pecera marca Elite modelo 801. Al momento de encender las lámparas se inició la fotodegradación la cual se mantuvo por un tiempo de veinte minutos. Se tomaron alicuotas de la solución cada 5 minutos, las cuales se filtran para determinar su concentración.

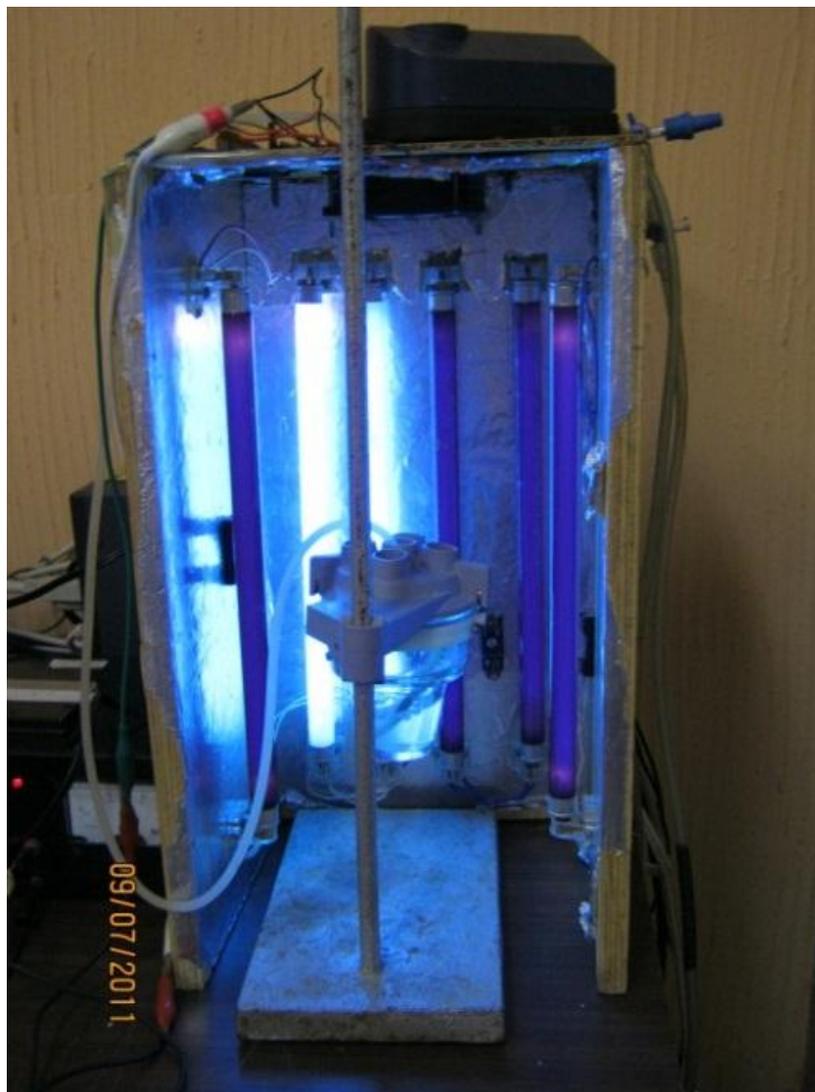


Figura 2.3 Fotoreactor utilizado para fotoxidación de As (III).

2.4 Fotooxidación y remoción de arsénico

2.4.1 Reactivos

Los reactivos usados en el presente estudio fueron los siguientes estándares comerciales:

- Estándar de As total de 1000 ppm marca Aldrich grado TraceCert®
- Trióxido de Arsénico marca J.T. Baker

Estos reactivos fueron utilizados para preparar los estándares ocupados en el estudio fotocatalítico y de adsorción.

Los reactivos utilizados para la preparación de soluciones de electrolito soporte son:

- Hidróxido de sodio granular marca Analytyka®
- Ácido ascórbico J.T. Baker
- Ácido clorhídrico al 30 % marca Fluka. TraceSELECT® Ultra, for trace analysis
- Agua desionizada.
- Ácido sulfúrico concentrado marca J.T. Baker

2.3.2 Preparación de estándares

Los estándares de arsénico total que se prepararon fueron de 25 ppm, 1 ppm, 500 ppb y 100 ppb los cuales únicamente fueron diluciones del estándar comercial Tracert de 1000 ppm en un medio de ácido clorhídrico 0.1 M.

Partiendo de una solución de arsénico III de 1000 ppm, se prepararon diluciones de concentración de 25 ppm, 1 ppm, 500 ppb y 100 ppb. El estándar de 1000 ppm se obtuvo disolviendo trióxido de arsénico en una solución al 0.4% de hidróxido de sodio. Después a la mezcla se añade ácido clorhídrico al 30 % suficiente para bajar el pH a 2. Para completar el aforo de las diluciones de 25 ppm, 1 ppm, 500 ppb y 100 ppb se usó una solución de ácido clorhídrico 0.1 M.

2.3.3 Instrumentos y accesorios

Se utilizó un polarografo marca Metrohm VA 797 para cuantificar la concentración de especies de arsénico en solución acuosa (ver Figura 2.4). Como electrodo de trabajo se usó un electrodo axial de oro. Se usó también un electrodo auxiliar de carbón vítreo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Para la medición de arsénico se utilizan dos métodos uno para arsénico total y otro para arsénico (III). La concentración de arsénico (V) se obtiene por diferencia entre estos dos resultados.



Figura 2.4 Polarografo metrohm.

2.3.4 Acondicionamiento previo del electrodo de oro

Antes de iniciar cada prueba, el electrodo de oro se tiene que acondicionar para asegurar que no se tenga arsénico u otro ion amalgamado en su superficie, lo cual afecta la cuantitatividad y reproducibilidad de las mediciones. El acondicionamiento consiste en un pulido mecánico del disco de oro con polvo de alúmina impregnada en un papel filtro humedecido con agua desionizada. Posteriormente, el electrodo se enjuaga con agua desionizada y se sumerge de forma sucesiva en sendos vasos de precipitado que contienen isopropanol, agua desionizada, isopropanol y finalmente agua desionizada. El electrodo es colocado en la celda electroquímica que contiene 10 mL de una solución de ácido sulfúrico de concentración 0.5 M y se impone un barrido de potencial triangular cuyos parámetros

son los indicados en la Tabla 2.1. El voltamograma que se debe obtener con el electropulido se muestra en la Figura 2.4. Este método para acondicionar el electrodo, reportada recientemente por A. Giacomino [20], permite obtener una mayor y mejor reproducibilidad en la determinación de arsénico comparada con la técnica sugerida por Metrohm [21]. De obtener un voltamograma diferente al de la Figura 2.5, se debe proceder a repetir el pulido mecánico cuantas veces sean necesarias, en la Figura 2.6 se muestra un voltamograma con dos picos anódicos los cuales están asociados con la formación de capas de óxido sobre la superficie del electrodo de oro lo cual es una de las causantes principales de mediciones erróneas. Posteriormente se enjuagan los electrodos con agua desionizada y el electrolito soporte se cambia por una solución de ácido clorhídrico de concentración 0.3 M. Se cambian las condiciones de barrido de potencial y se procede a medir el blanco de la solución en modo diferencial de pulsos de acuerdo con las condiciones dadas en la Tabla 2.2 o Tabla 2.3 dependiendo de la especie de arsénico a cuantificar. Se realiza la lectura de por lo menos 5 blancos con la finalidad de reacondicionar el electrodo de trabajo y estabilizar la línea base.

Tabla 2.1 Parámetros para acondicionamiento del electrodo de oro.

Parámetro	Valor
Tiempo de purga inicial (s)	300
Potencial inicial (V)	0
Potencial de primer vértice (V)	1.5
Potencial de segundo vértice (V)	0
Voltaje de Escalón (V)	0.005951
Frecuencia de barrido (V/s)	0.1
Números de barridos	10

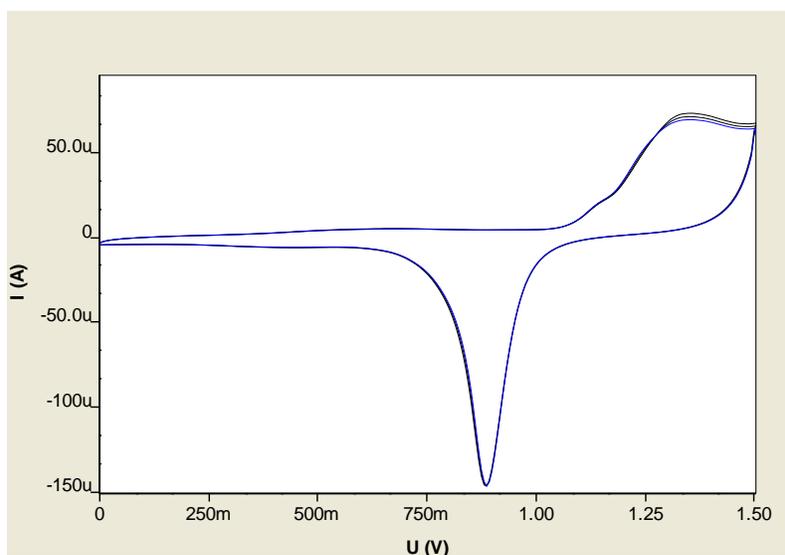


Figura 2.5 Voltamperograma de barrido triangular en electrolito soporte de H_2SO_4 0.5 M.

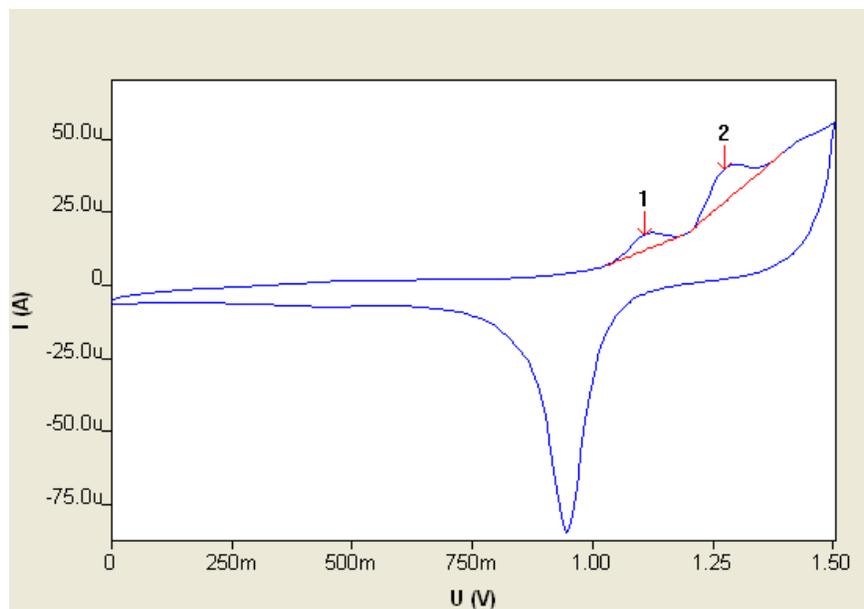


Figura 2.6 Voltamperograma de barrido triangular que muestra picos anódicos.

2.3.5 Análisis de arsénico

Para cuantificar arsénico se usó la técnica Polarografía Diferencial de Pulsos (PDP). Esta consiste en aplicar, durante un tiempo establecido, un potencial catódico de manera constante a una solución electrolito soporte contenida en una celda electroquímica compuesta por tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia, electrodo auxiliar). Una vez cumplido el tiempo de depósito, el catión amalgamado en el electrodo se re-oxida aplicando un barrido anódico de potencial pulsado. Las señales obtenidas son picos polarográficos en función del potencial aplicado, cuya altura es proporcional a la concentración del analito contenido en la solución. En el Anexo A se presentan los principios básicos de la voltamperometría y su clasificación dependiendo del tipo de potencial impuesto a la celda electrolítica (lineal, triangular, pulsado etc).

2.3.5.1 Análisis por PDP de arsénico total

El arsénico muestra un potencial de pico de 130 mV, se utilizó un volumen 10 ml de una solución 0.3 M de ácido clorhídrico como electrolito soporte, un volumen de la muestra a medir y dos adiciones patrón de 100 μ l de un estándar de 500 ppb de arsénico.

Tabla 2.2 Parámetros de análisis de arsénico total.

Parámetro	Valor
Tiempo de purga inicial (s)	200
Ciclos de acondicionamiento	
Potencial inicial (V)	-1
Potencial final (V)	-1.4
Número de ciclos	0
Pretratamiento	
Potencial de limpieza (V)	-1.2
Tiempo de limpieza (s)	120
Potencial de deposición (V)	0
Tiempo de electrodeposición (s)	10
Tiempo de equilibrio (s)	2
Barrido	
Potencial inicial (V)	-0.1999
Potencial final (V)	0.3
Amplitud de pulso (V)	0.05005
Tiempo de pulso (s)	0.04
Voltaje de escalón (V)	0.005951
Tiempo de voltaje de escalón (s)	0.4
Frecuencia de barrido (V/s)	0.014

Observamos que el contenido de ácido clorhídrico en la celda afecta de manera considerable la determinación de arsénico. En esta tesis, previo al análisis de una muestra de arsénico de concentración desconocida, se medía la concentración de un estándar de 2 ppb de arsénico con volumen de 5 mL. Lo anterior permitía asegurar que el equipo realiza lecturas confiables.

2.3.5.2 Análisis por PDP de arsénico (III)

El arsénico muestra un potencial de pico alrededor de 130 mV. Se utilizó un volumen de 10 ml de una solución 0.3 M de ácido clorhídrico como electrolito soporte, un volumen de la muestra a medir con 100 μ l de solución de ácido ascórbico el cual hace que el arsénico se estabilice y dos adiciones patrón de 100 μ l de un estándar de 500 ppb de arsénico.

Tabla 2.3 Parámetros para el análisis de arsénico (III).

Parámetro	Valor
Tiempo de purga inicial (s)	30
Ciclos de acondicionamiento	
Potencial inicial (V)	-1
Potencial final (V)	-1.4
Numero de ciclos	0
Pretratamiento	
Potencial de limpieza (V)	-0.2997
Tiempo de limpieza (s)	120
Potencial de deposición (V)	0
Tiempo de electrodeposición (s)	10
Tiempo de equilibrio (s)	2
Barrido	
Potencial inicial (V)	-0.1999
Potencial final (V)	0.3
Amplitud de pulso (V)	0.05
Tiempo de pulso (s)	0.04
Voltaje de escalón (V)	0.005951
Tiempo de voltaje de escalón (s)	0.4
Frecuencia de barrido (V/s)	0.014

Como ocurre en el análisis de arsénico total, el contenido de ácido clorhídrico en la celda influye en la cuantificación de As (III) por PDP. Además, otra variable a considerar es la cantidad de ascórbico agregado, la cual se recomienda sea alrededor del 10% del arsénico existente en la celda electroquímica. El ascórbico es agregado a la celda junto con la muestra para evitar que el arsénico (V) se reduzca, modificando la cuantificación.

2.4 Fotoxidación y remoción simultánea de arsénico

Para las pruebas de fotoxidación y remoción de arsénico se utilizó una suspensión de 2 g/L de dióxido de titanio dopado con hierro en una solución de arsénico de concentración inicial igual a 100 ppb de arsénico. El grado de dopaje de Fe en TiO₂ estudiado fue de 0.75, 2 y 3 % mol/mol. Para la fotoxidación y remoción simultánea se utilizó el fotoreactor antes mencionado.

2.4.1 Preparación de la muestra

Se preparan 55 mL una solución de As III de concentración inicial de 100 ppb en una celda, partiendo del estándar de 25 ppm, realizando los cálculos respectivos. Previamente se cuantifica el contenido de arsénico inicial.

Se toman 45 mL de la solución de arsénico y se le agrega 0.09 g de material de dióxido de titanio dopado con hierro esto para obtener una solución 2 g/L.

Una vez agregado el material a la celda que contiene los 45 mL de solución, se coloca la suspensión del TiO₂ en el fotoreactor se le burbujea aire, se enciende la luz UV del fotoreactor y se toman muestras de 5 mL cada 5 minutos con una jeringa. Estas alícuotas se filtran con un filtro milipore de 0.45 µm para eliminar cualquier contenido del material en la muestra.

Una vez que se cuenta con muestras a diferentes intervalos de tiempo se mide la concentración de estas en el polarografo, para ello se utiliza 1 mL de la muestra.

2.5 Remoción por adsorción de arsénico

Para las pruebas de remoción de arsénico por adsorción se utilizó una suspensión de 2 g/L de dióxido de titanio dopado con hierro en una solución de arsénico de concentración inicial igual a 100 ppb de arsénico. El grado de dopaje de Fe en TiO₂ estudiado fue de 0.75, 2 y 3 % mol/mol. Para la remoción por adsorción de arsénico por adsorción se utilizó el fotoreactor antes mencionado sin la utilización de luz UV.

2.5.1 Preparación de la muestra

Se preparan 55 mL una solución de As III de concentración inicial de 100 ppb en una celda, partiendo del estándar de 25 ppm, realizando los cálculos respectivos.

Previamente se cuantifica el contenido de arsénico inicial.

Se toman 45 mL de la solución de arsénico y se le agrega 0.09 g de material de dióxido de titanio dopado con hierro esto para obtener una solución 2 g/L.

Una vez agregado el material a la celda que contiene los 45 mL de solución, se coloca la suspensión del TiO₂ en el fotoreactor se le burbujea aire, sin encender la luz UV del fotoreactor y se toman muestras de 5 mL cada 5 minutos con una jeringa. Estas alícuotas se filtran con un filtro milipore de 0.45 µm para eliminar cualquier contenido de material de la muestra.

Una vez que se cuenta con muestras a diferentes intervalos de tiempo se mide la concentración de estas en el polarografo, para ello se utiliza 1 mL de la muestra.

2.6 Análisis PDP de hierro con electrodo de gota de mercurio

2.6.1 Reactivos

Los reactivos usados en el presente estudio fueron los siguientes estándares comerciales:

- Estándar de Fe de 1000 ppm marca Aldrich grado TraceCert®

Los reactivos utilizados para la preparación de soluciones de electrolito soporte son:

- Hidróxido de sodio granular marca Analytika®
- Trietanolamina J.T Baker
- KBrO_3 J.T Baker
- Agua desionizada.

2.6.2 Preparación de estándares y electrolito soporte

Los estándares de hierro que se prepararon fueron de 25 ppm, 5 ppm, y 500 ppb los cuales únicamente fueron diluciones del estándar comercial Tracert de 1000 ppm.

Se preparan 100 mL de un electrolito con trietanolamina 0.01 mol/L + KBrO_3 0.1 mol/L + NaOH 0.3 mol/L. El electrolito soporte consta de 10 mL de agua + 2 mL del electrolito preparado.

2.6.2.1 Instrumentos y accesorios

Se utilizó un polarografo marca Metrohm VA 797 para cuantificar la concentración de especies de hierro en solución acuosa. Como electrodo de trabajo se usó un electrodo de mercurio de gota suspendida (HMDE). Se usó también un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (ver Figura 2.7).



Figura 2.7 Celda con tres electrodos. Electrodo de trabajo de mercurio, electrodo de referencia de Ag/AgCl y electrodo auxiliar de platino.

2.7 Análisis de hierro

Para cuantificar hierro se usó la técnica Polarografía Diferencial de Pulsos (PDP). Esta consiste en aplicar, durante un tiempo establecido, un potencial catódico de manera constante a una solución electrolito soporte contenida en una celda electroquímica compuesta por tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia, electrodo auxiliar). El electrodo de trabajo consta de una gota de mercurio suspendida del extremo de un tubo capilar, esta se forma por la acción de un tornillo micrométrico que impulsa el mercurio a través del estrecho tubo. El analito se deposita sobre la gota de mercurio, el catión amalgamado en el electrodo se re-oxida aplicando un barrido anódico de potencial pulsado. Al final de su vida útil la gota de mercurio es desalojada y sustituida por una nueva. Las señales obtenidas son picos polarográficos en función del potencial aplicado, cuya altura es proporcional a la concentración del analito contenido en la solución.

El hierro muestra un potencial de pico alrededor de - 930 mV. Se utilizó un volumen de 12 ml de electrolito soporte, un volumen de la muestra a medir con 100 μ l y adiciones patrón de 100 μ l de un estándar de 500 ppb de hierro.

Las condiciones para la determinación del hierro están dadas en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Parámetros para el análisis de hierro.

Parámetro	Valor
Tiempo de purga inicial (s)	300
Ciclos de acondicionamiento	
Potencial inicial (V)	0
Potencial final (V)	0
Numero de ciclos	0
Pretratamiento	
Potencial de limpieza (V)	0
Tiempo de limpieza (s)	0
Potencial de deposición (V)	0
Tiempo de electrodeposición (s)	0
Tiempo de equilibrio (s)	10
Barrido	
Potencial inicial (V)	-0.6
Potencial final (V)	-1.3
Amplitud de pulso (V)	0.05
Tiempo de pulso (s)	0.06
Voltaje de escalón (V)	0.005951
Tiempo de voltaje de escalón (s)	0.5
Frecuencia de barrido (V/s)	0.0119

Debido a que durante el desarrollo experimental se observó que sobre la superficie de oro del electrodo de trabajo se comenzaba a formar una capa de color ladrillo lo cual se especuló podría ser hierro desprendido en la muestra, se realizó como prueba adicional la medición de hierro para la cinética de conversión de adsorción de arsénico (III). Los resultados obtenidos comprobaron que no existía hierro desprendido en las muestras. Sin embargo en muestras que se dejaron reposar tres semanas se encontró la presencia de hierro.

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para incrementar la remoción de As (III) es necesario oxidar a especies de As (V) y usar un sistema de eliminación por adsorción de alta eficiencia.

La estrategia empleada en la presente tesis fue usar dióxido de titanio como fotocatalizador, el cual presenta un alto poder oxidante y ha sido ampliamente estudiado por su estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo. Sin embargo, y como se reporta en la literatura, el TiO_2 tiene una baja afinidad por la especie de As (V). Los sistemas de adsorción de arsénico más eficientes reportados son aquellos que involucran especies de hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) en sus estructuras [1]. Nuestra hipótesis es que se puede combinar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 con la afinidad de los grupos hidróxido del hierro en un solo material y eliminar el arsénico del agua hasta concentraciones por debajo de la norma establecida por la Organización Mundial de la Salud (menos de 10 ppb)

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos del estudio de la cinética de degradación de As (III) en medio acuoso usando TiO_2 dopado con hierro.

Por otro lado, como se explicó en la parte experimental, para cuantificar el As (V) por polarografía diferencial de pulsos, se cuantifica primero el contenido de arsénico total en una muestra, luego el contenido de As (III) y el As (V) se obtiene por diferencia.

3.1 Estudio de la oxidación fotocatalítica del arsénico III

Se utilizó polarografía diferencial de pulsos (PDP) para caracterizar la cinética de oxidación y remoción de arsénico empleando el TiO_2 dopado con Fe. El análisis cuantitativo se hizo por el método de adiciones patrón. Los detalles de las condiciones operatorias y de medio de reacción se describen en la sección 2.5.1. Los fundamentos teóricos de la voltametría se presentan en el Anexo A.

La Figura 3.1 muestra un voltamograma PDP obtenido de una determinación de As (III) en solución, en él se grafica corriente (I) en amperios versus potencial (U) en volts. La señal corresponde a una muestra irradiada 5 minutos con luz UV en presencia de 2 g/L de dióxido de titanio dopado con hierro (3 % mol/mol). Como muestra la Figura 3.1 el arsénico presenta un potencial pico localizado alrededor de 0.13 V. La Figura 3.2 presenta los resultados obtenidos por el método de adición patrón medidos de la Figura 3.1 la concentración inicial de As (III) fue de 100 ppb.

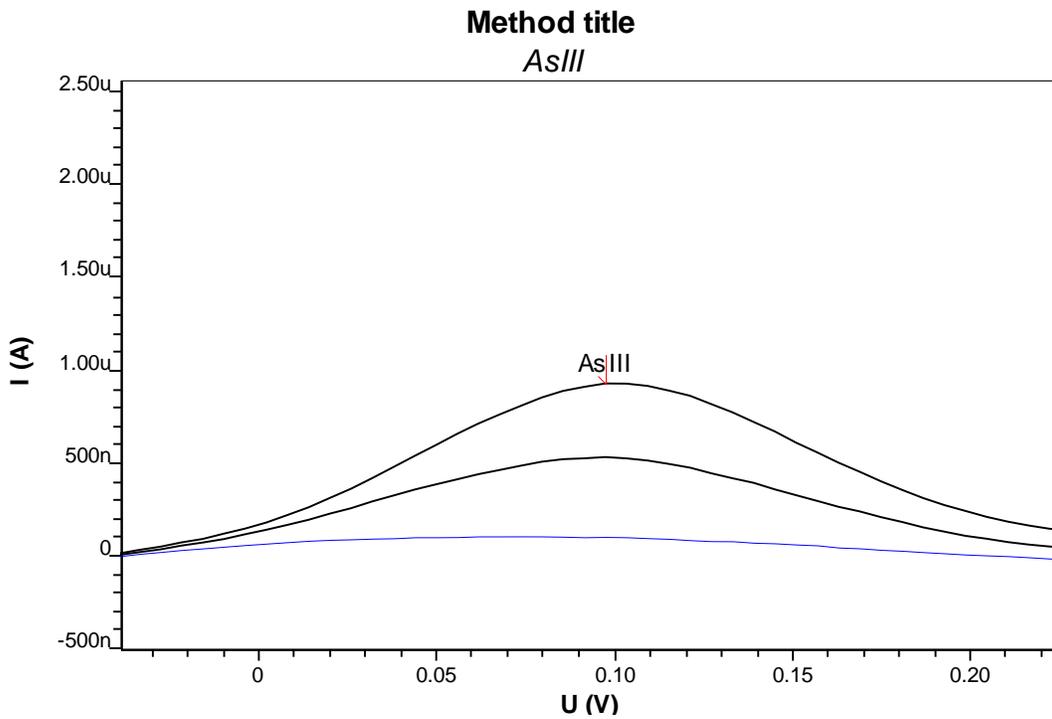


Figura 3.1 Voltamograma de As (III). La señal polarográfica en azul corresponde a la muestra y en color negro se muestra el cambio en la señal luego de dos adiciones estándar de 500 ppb a la celda.

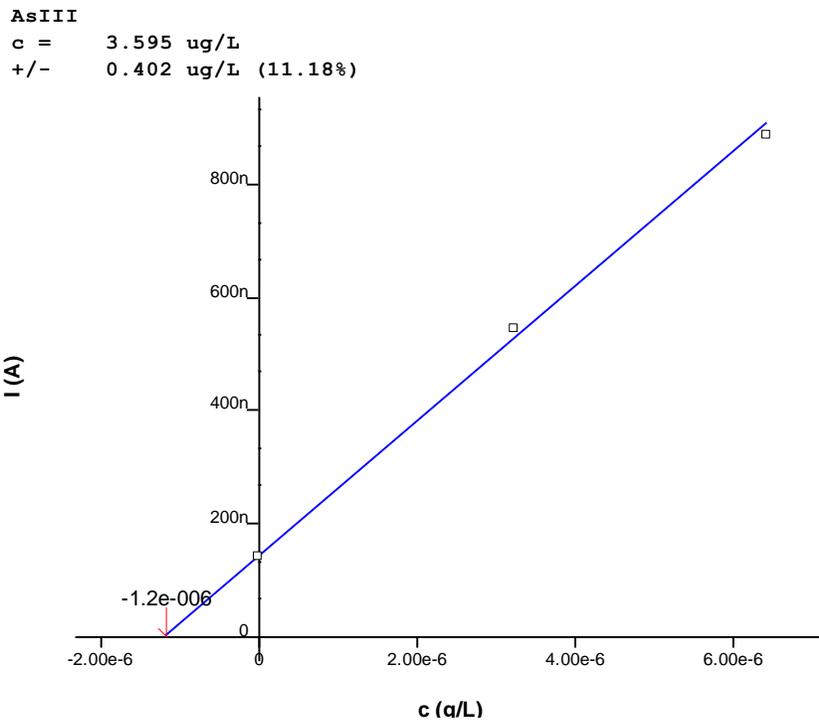


Figura 3.2 Cuantificación de As (III) por adiciones patrón. Se muestra la extrapolación del grafico de corriente pico (I_p) versus concentración de estándar agregado.

La Figura 3.3 presenta los resultados obtenidos de la cinética de conversión de As (III) por oxidación fotocatalítica usando dióxido de titanio con distinto grado de dopaje de hierro (0.75, 2, y 3 % mol/mol) y radiación UV. Se puede observar que usando material dopado con una relación de 0.75 y 2 % mol/mol, se consigue oxidar completamente el As (III) en un tiempo mínimo de cinco minutos. De la misma figura, usando TiO_2 dopado con una relación de Ti/Fe de 3 % mol/mol y para un mismo periodo de tiempo, la conversión de As (III) es solo parcial. Finalmente, la Figura 3.3 presenta también los resultados obtenidos de una solución irradiada con luz UV pero en ausencia del fotocatalizador (conversión fotolítica). Se puede apreciar que en ausencia del material fotocatalítico se requiere de un periodo largo de activación antes de observar una disminución del As (III) en solución.

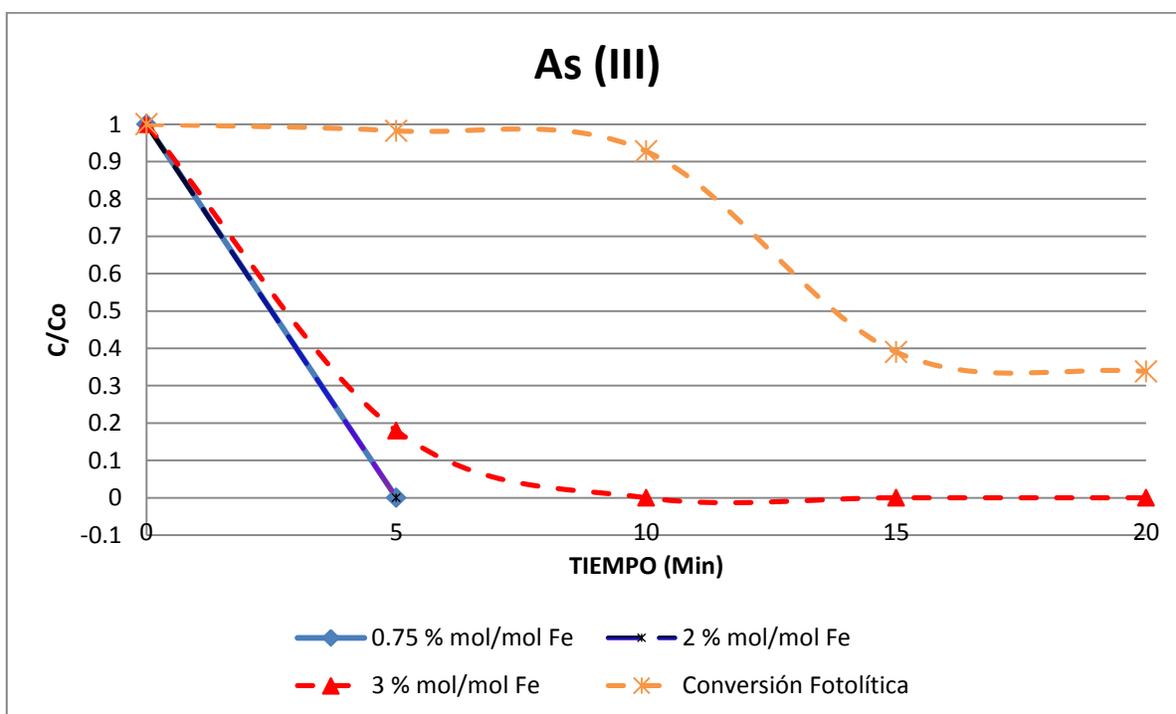


Figura 3.3 Cinética de conversión del As (III) de una solución irradiada con luz UV con diferentes grados de dopado de hierro del dióxido de titanio. La concentración inicial de arsénico es de 100 ppb. Y conversión fotolítica de una solución de 100 ppb de As (III).

La Figura 3.4 presenta la variación de la concentración de arsénico total en solución. Como se mencionó en la parte experimental, medir el As (III) y el arsénico total nos permite cuantificar el As (V) por diferencia. En la Figura 3.5 se muestran los perfiles de concentración de As (V) obtenidos de los datos de la Figura 3.3 y la Figura 3.4. Los resultados presentados en las Figs. 3.3 y 3.5 demuestran que los materiales dopados con 0.75 y 2 % mol de Fe oxidan efectivamente el As (III) a As (V) y que el TiO_2 dopado con 2 % presenta una cinética de remoción del As (V) más rápida.

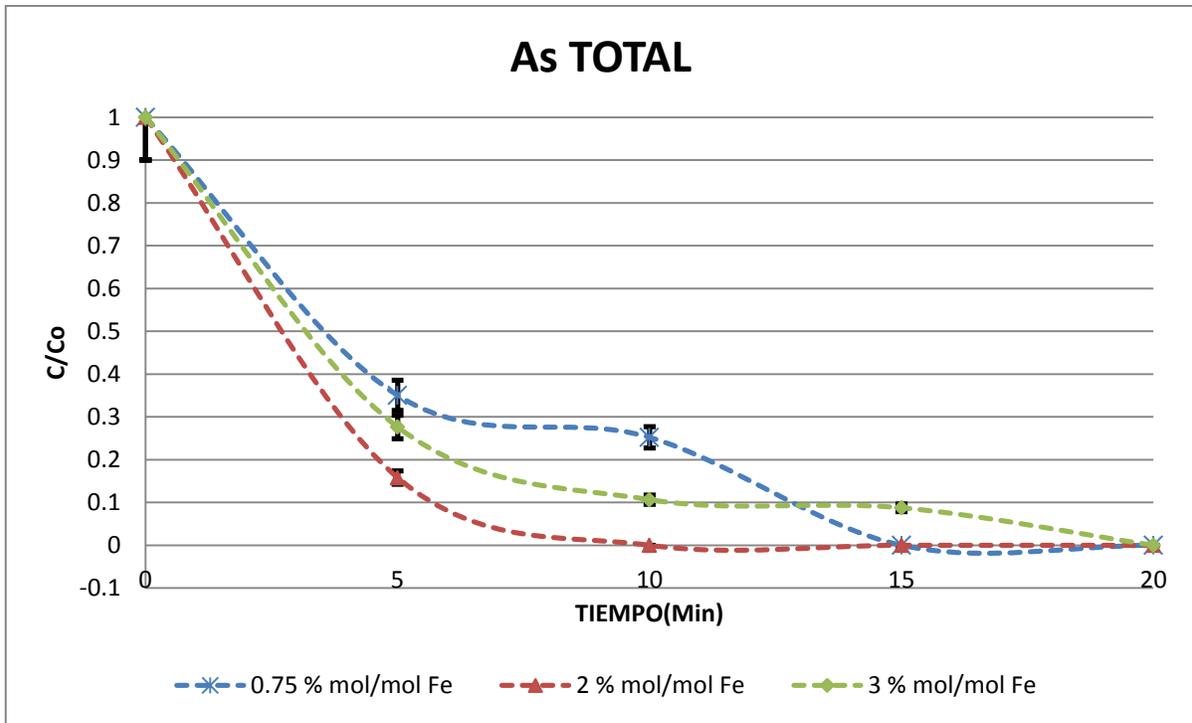


Figura 3.4 Cinética de conversión del arsénico total irradiado con luz UV con distinto grado de dopado de hierro del dióxido de titanio. La concentración inicial de arsénico es de 100 ppb.

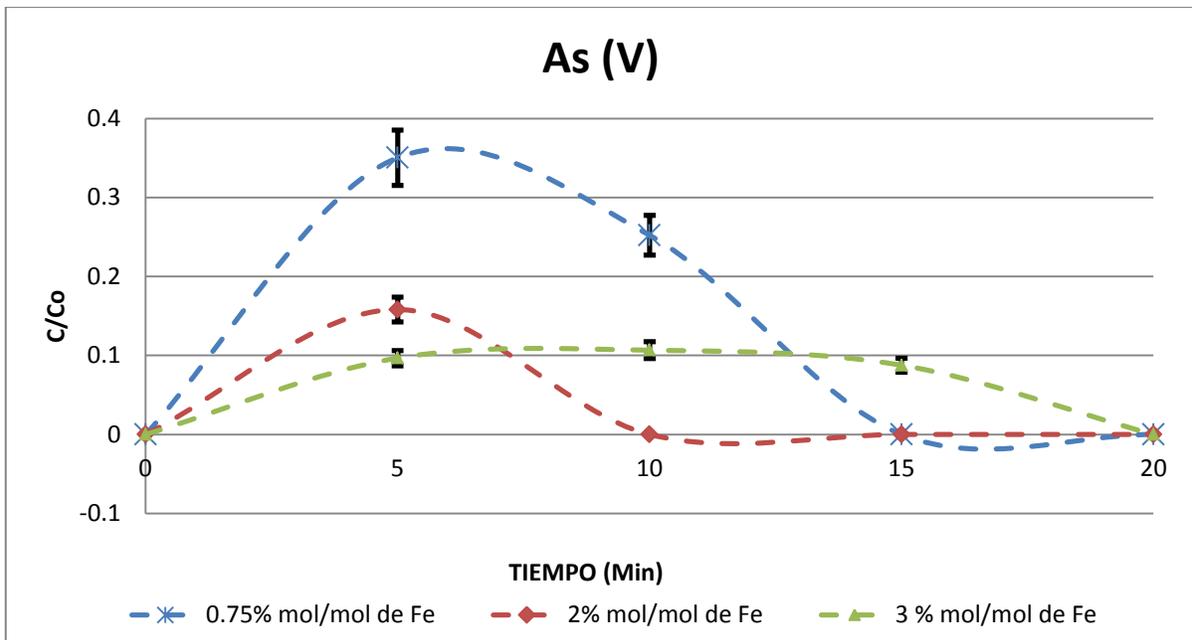


Figura 3.5 Perfil de conversión del As (III) a arsénico (V) por oxidación fotocatalítica. La concentración inicial de arsénico es de 100 ppb.

3.2 Cinética de conversión de arsénico III en ausencia de luz UV

El hierro contenido en el TiO_2 actúa como un buen adsorbente del As (III) sin embargo, no debe descartarse su capacidad oxidante. Entonces, para diferenciar la oxidación derivada del efecto fotocatalítico de aquella obtenida por mezclar dos pares redox, se efectuaron experimentos usando los materiales TiO_2 dopados con Fe pero en ausencia de luz UV. La Figura 3.6 presenta los resultados obtenidos de la cinética de conversión de As (III) en ausencia de luz y usando TiO_2 dopado con 0.75 y 2 % mol/mol de Fe. Se decidió continuar solo con estas muestras ya que presentan una conversión efectiva del As (III) con irradiación UV. De la Figura 3.6, se observa que en ausencia de luz, la concentración de As (III) se reduce gradualmente. Se cuantificó aparte la variación del arsénico total en ausencia de luz usando el TiO_2 dopado y los resultados se presentan en la Figura 3.7. Tomando la diferencia entre los datos obtenidos de la Figura 3.6 de aquellos presentados en la Figura 3.7 se obtiene ahora la variación de la concentración de la especie As (V) en solución (véase la Figura 3.8). Revisando los resultados de la Figura 3.8 se observa que en ausencia de luz hay también una buena reducción de As (V) aunque su remoción no es tan efectiva en comparación con aquella obtenida por fotocatalisis.

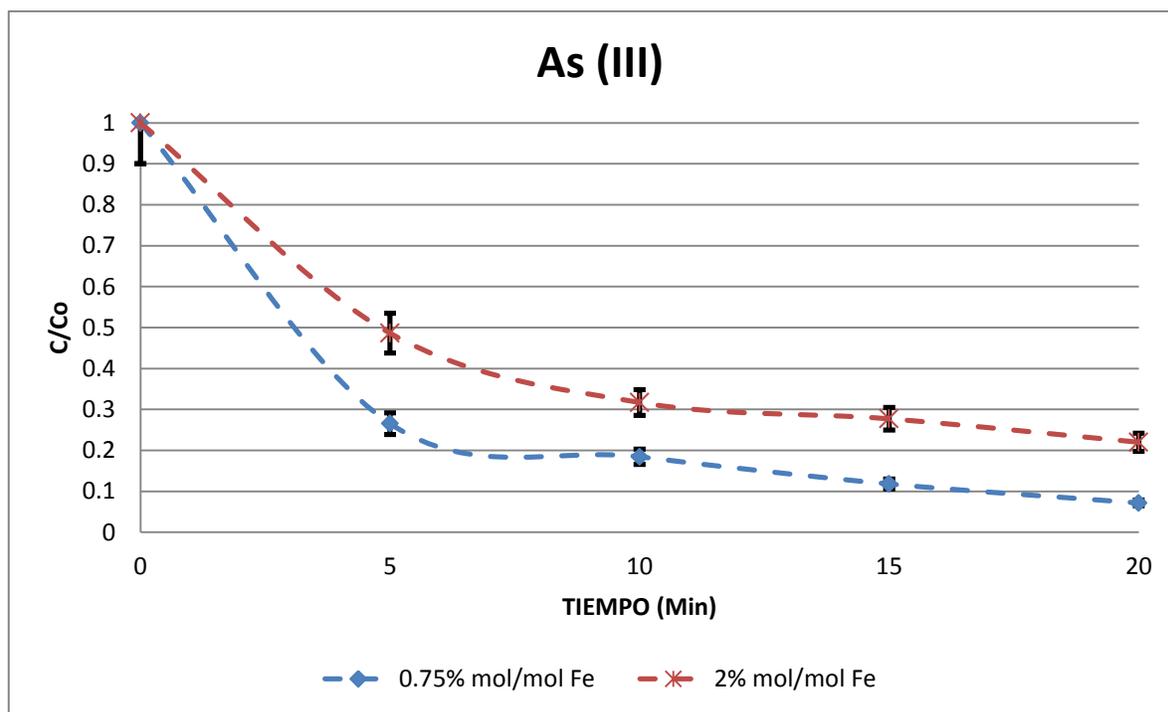


Figura 3.6 Cinética de conversión de adsorción del arsénico (III), sin luz UV con 0.75 y 2 % mol/mol de dopado de hierro del dióxido de titanio. La concentración inicial de arsénico es de 100 ppb.

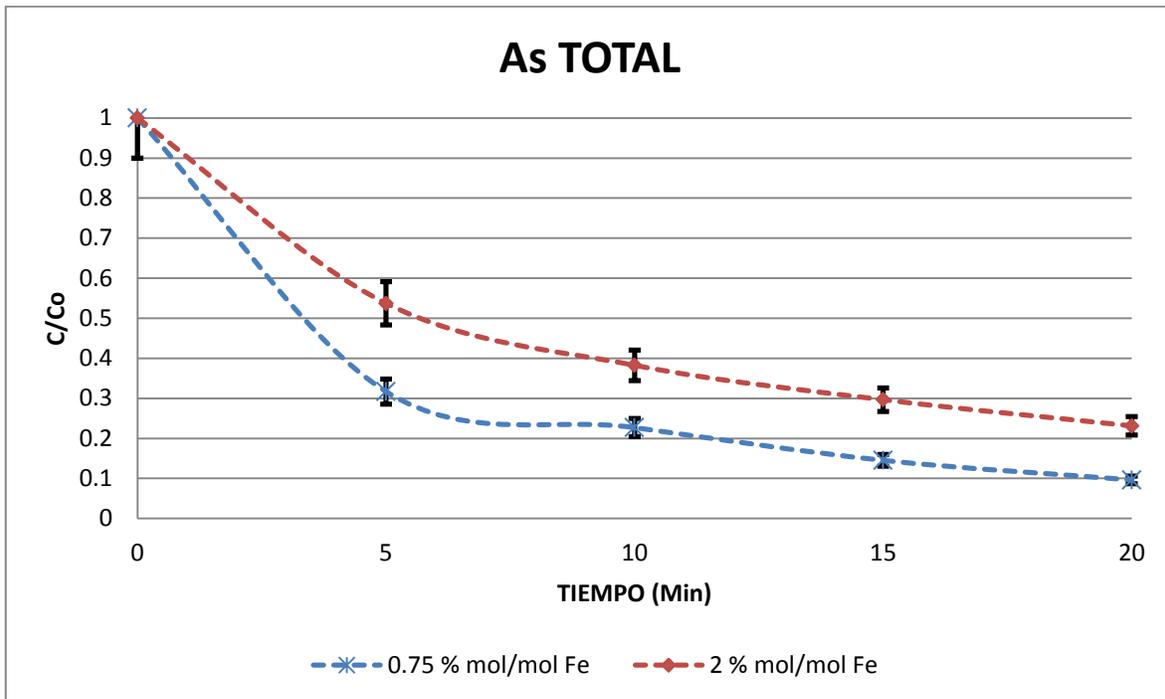


Figura 3.7 Cinética de conversión de adsorción del arsénico total, sin luz UV con 0.75 y 2 % mol/mol de dopado de hierro del dióxido de titanio. La concentración inicial de arsénico es de 100 ppb.

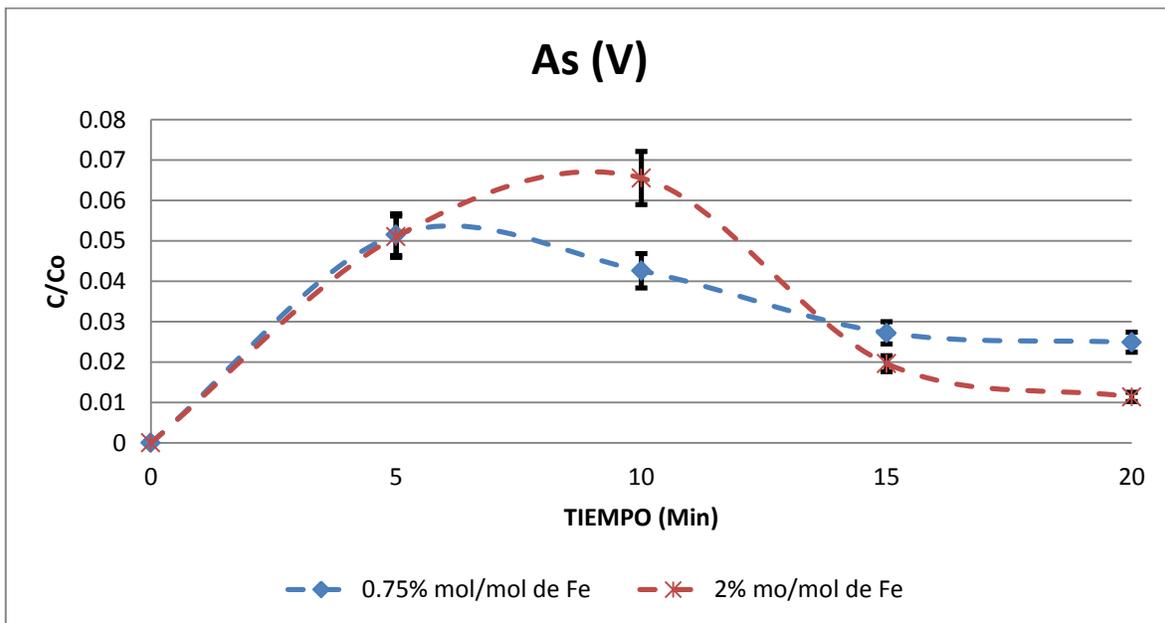


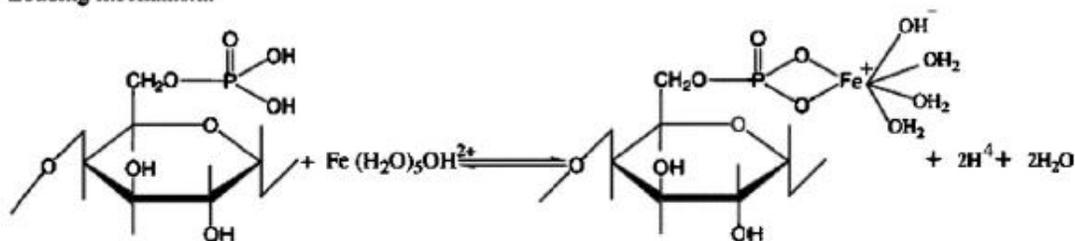
Figura 3.8 Perfil de conversión de As (III) a As (V) en ausencia de luz. La concentración inicial es de 100 ppb.

Al comparar los resultados de la Figuras 3.6 y 3.8 se corrobora que existe una interacción efectiva analito-sustrato entre el $\text{TiO}_2\text{-Fe(OH)}$ y las especies As (III) y As (V). La transformación redox se explica de manera cualitativa usando los datos de potenciales redox estándar reportados en la literatura para los pares As (V)/As (III) y Fe (III)/Fe (II):

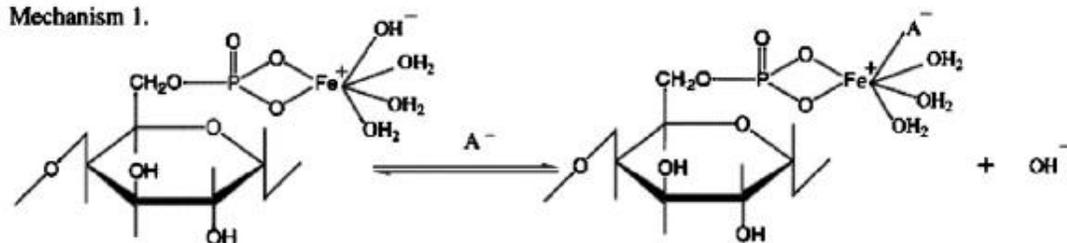


Algunos autores sugieren que el mecanismo de adsorción de especies de arsénico en compuestos dopados con grupos Fe(OH)_3 ocurre vía la formación de esteres mixtos cuando existe además la presencia de grupos fosfato (Ver Figura 3.9). Dado que nuestro material no contiene grupos fosfato, el mecanismo involucrado en la retención del As (V) en ausencia de luz debe involucrar una interacción directa entre los grupos Fe(OH)_3 anclados en el TiO_2 y las especies As (III) y As (V).

Loading mechanism.



Mechanism 1.



Mechanism 2.

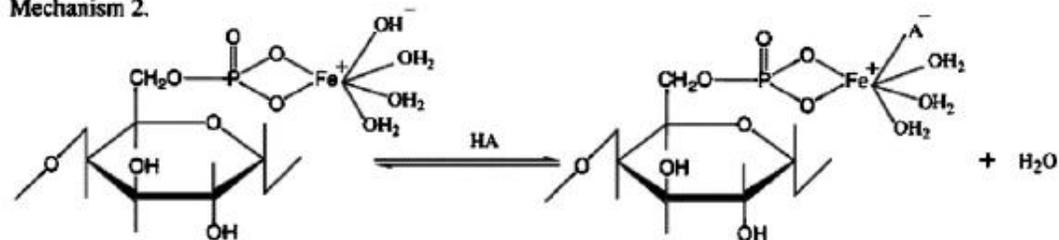


Figura 3.9 Adsorción de los mecanismos de arseniato y arsenito en hierro [1].

3.3 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización de las muestras del dióxido de titanio dopado se llevó a cabo por medio de análisis convencionales, como microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia Raman y difracción de rayos X (DRX).

Una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) proporciona información de la morfología de la superficie, forma y distribución de los tamaños de partícula de un material. En la Figura 3.10 a) se observa dióxido de titanio dopado 0.75 % mol/mol de hierro que presenta una morfología de aglomerados uniformes. La Figura 3.10 b) presenta una estimación del tamaño de partícula para esta muestra, donde el diámetro promedio es de aproximadamente 58 nm. En la Figura 3.11 se observa la micrografía MEB del dióxido de titanio dopado 2 % mol/mol de hierro. Al igual que para la muestra con menor contenido de hierro, se observa una morfología de aglomerados uniformes aunque las partículas son mas pequeñas con un diámetro promedio de 45 nm. En la Figura 3.12 se presenta la micrografía MEB del dióxido de titanio dopado 3 % mol/mol de hierro. Se observa una morfología de aglomerados uniformes con partículas mucho más pequeñas y finas y un diámetro de partícula menor a los 20 nm.

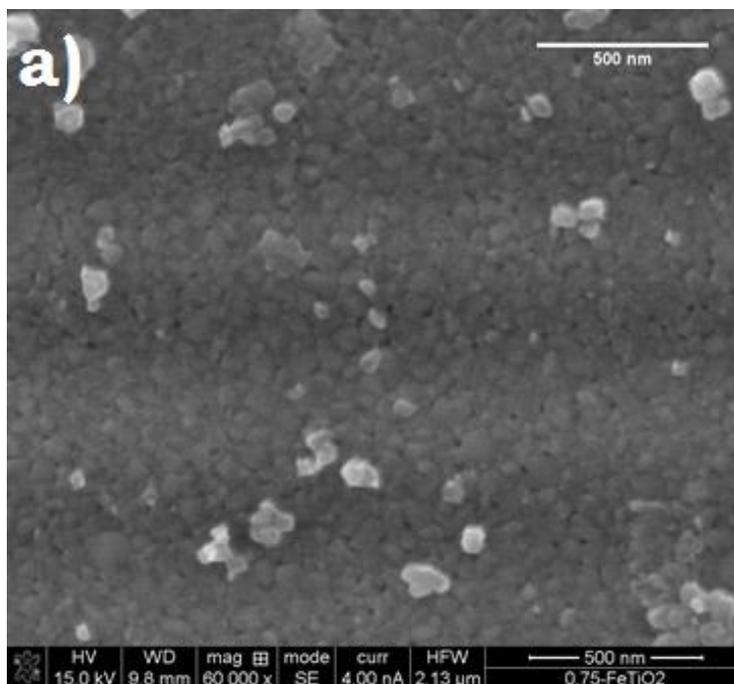


Figura 3.10 a) Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol. La magnificación es de 60 000 x aumentos y la escala se presenta en la figura.

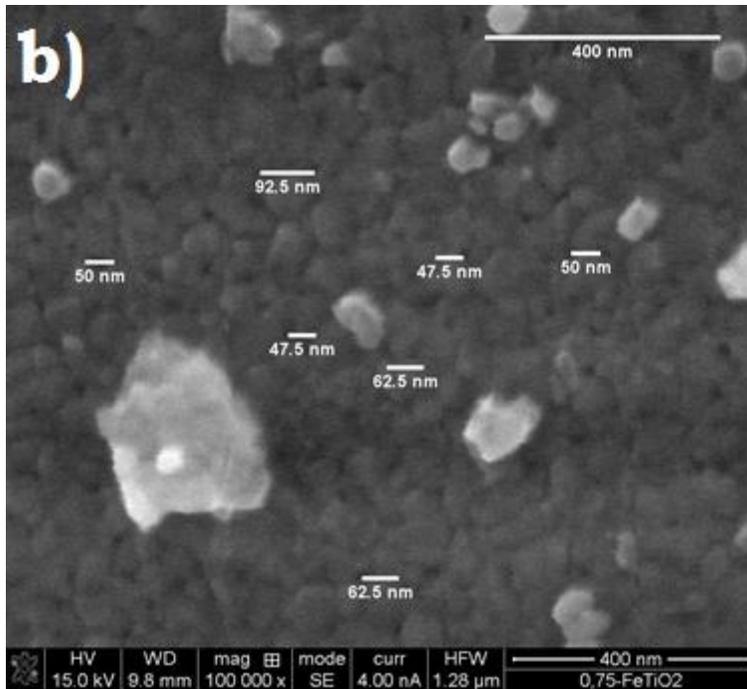


Figura 3.10 b) Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol. La magnificación es de 100 000 x aumentos y la escala se presenta en la figura.

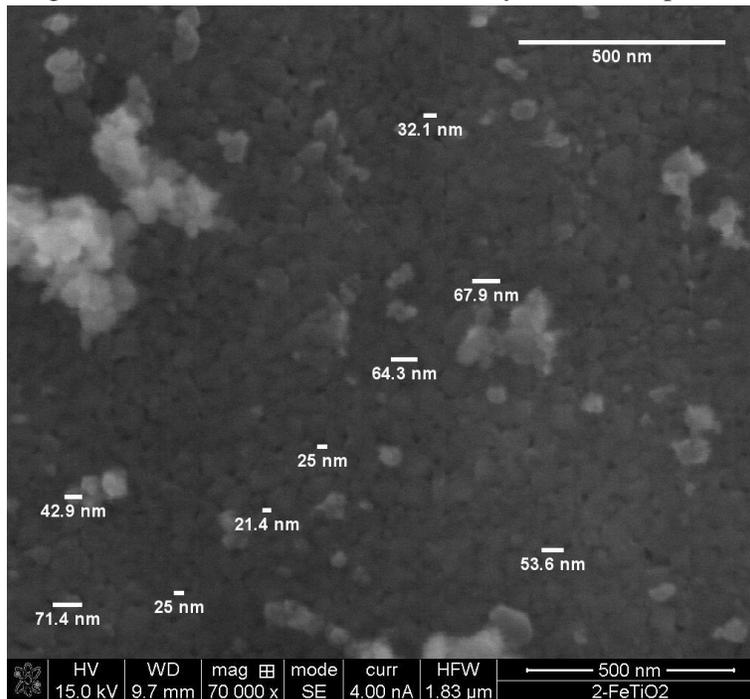


Figura 3.11 Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol. La magnificación es de 70 000 x aumentos. La escala se muestra en la micrografía.

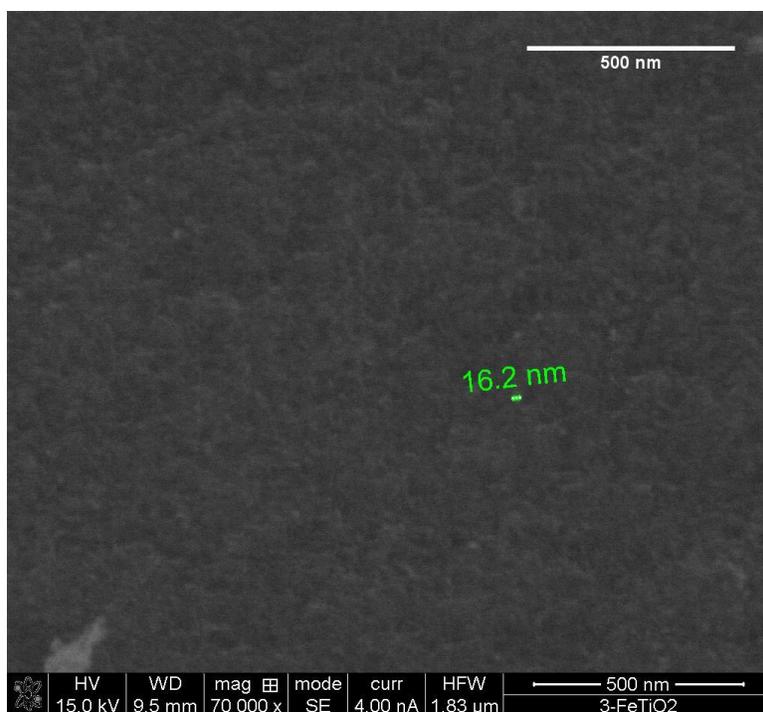


Figura 3.12 Microscopia electrónica de barrido del dióxido de titanio dopado con hierro 3 % mol/mol. La magnificación es de 70 000 x aumentos. La escala se muestra en la micrografía.

En las figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se muestran los espectros de rayos X por dispersión de energía (EDS) de las muestras TiO_2 dopadas 0.75, 2 y 3% mol/mol, respectivamente. Estos análisis nos indican que elementos están presentes en el material. La composición en % atómico por elemento de las muestras de TiO_2 dopado con Fe se resume en la Tabla 3.1. Del EDS, se aprecia que hay un incremento efectivo del contenido de hierro para las muestras TiO_2 dopadas 0.75 y 2% mol/mol.

Tabla 3.1 Composición en % atómico por elemento del dióxido de titanio dopado con Fe por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS). Con fines de comparación, se presenta también el análisis EDS de muestra TiO_2 sin dopar.

TiO_2 dopado con Fe % mol/mol	% OK	% AlK	% ClK	% TiK	% FeK
0	52.19	-	-	47.81	-
0.75	43.78	1.28	-	54.19	0.75
2	47.05	1.2	-	50.34	1.41
3	59.82	2.56	2.28	34.12	1.21

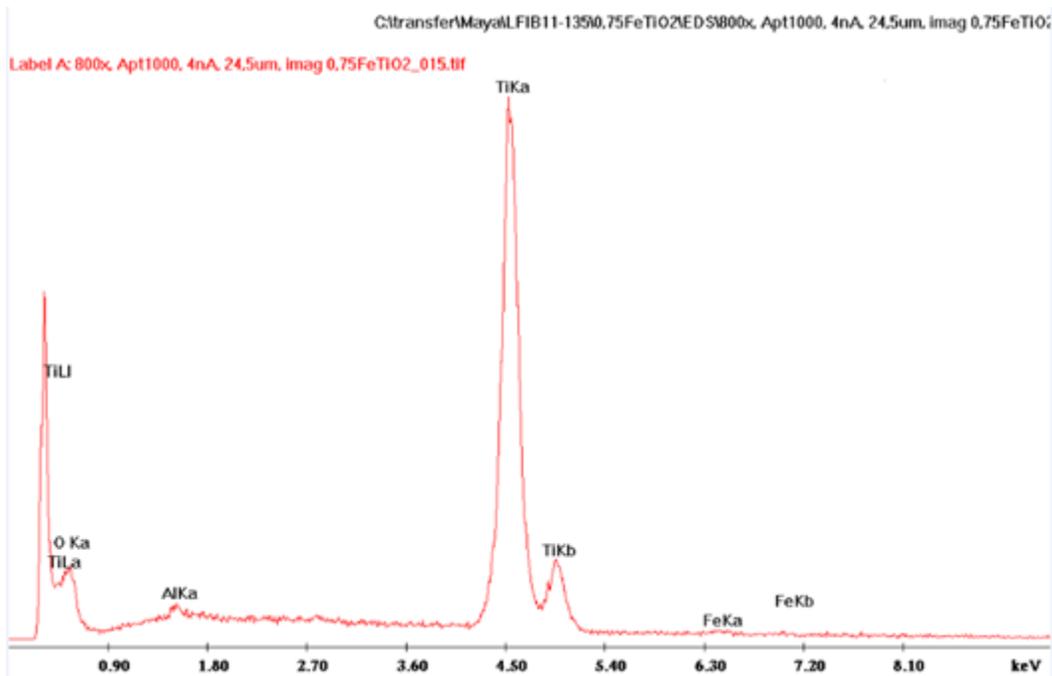


Figura 3.13. Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol.

El análisis de la muestra etiquetada como 3% mol/mol, no únicamente presenta una disminución en el contenido atómico de hierro, si no que además disminuye en comparación con la muestra dopada 2%. Esto sugiere que, aunque se adicione más hierro en la formulación para la síntesis sol-gel del material, hay un grado máximo de Fe que consigue incorporarse en la estructura final del material. Otro aspecto importante observado en EDS, es el contenido de aluminio medido en las muestras TiO_2 dopadas con hierro. Dado que se usó un estándar AAS Tracert como precursor de hierro, se pensó entonces que el precursor sol-gel, tetraisopropóxido de titanio (TiPT) estaba contaminado con aluminio. Para corroborar esta hipótesis, se preparó siguiendo el mismo método, una muestra de TiO_2 pero sin agregar estándar de hierro. Como se aprecia en los resultados de la tabla 3.1 y en el EDS de la Figura 3.16, no se encontró aluminio en ésta muestra. Lo anterior descarta la presencia de Al en el TiPT usado o su incorporación accidental en alguna de las etapas del proceso de síntesis sol-gel. Más aun, la muestra con mayor contenido de aluminio es la dopada 3%, esto es, aquella en la que se utilizó más volumen de estándar de Fe para la síntesis. Para ésta muestra, el incremento de aluminio explicaría la disminución observada en la incorporación del hierro en la matriz TiO_2 . Como se podrá ver más adelante, los análisis de difracción de rayos X muestran la aparición de TiO_2 fase rutilo dopada con aluminio.

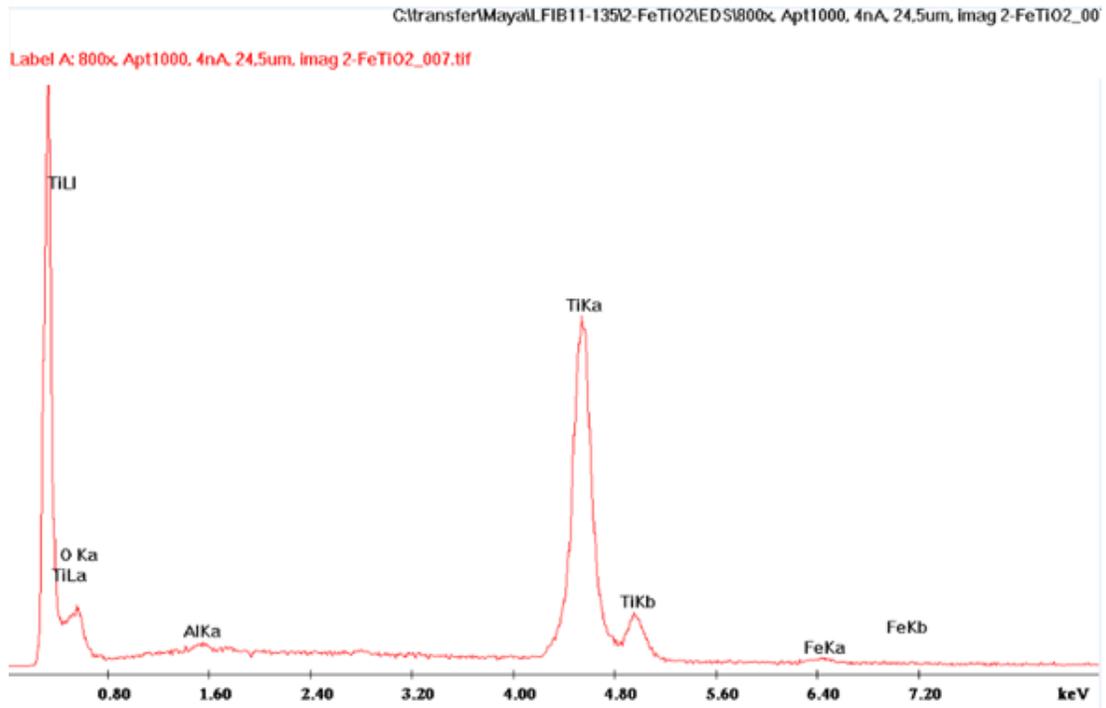


Figura. 3.14 Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol.

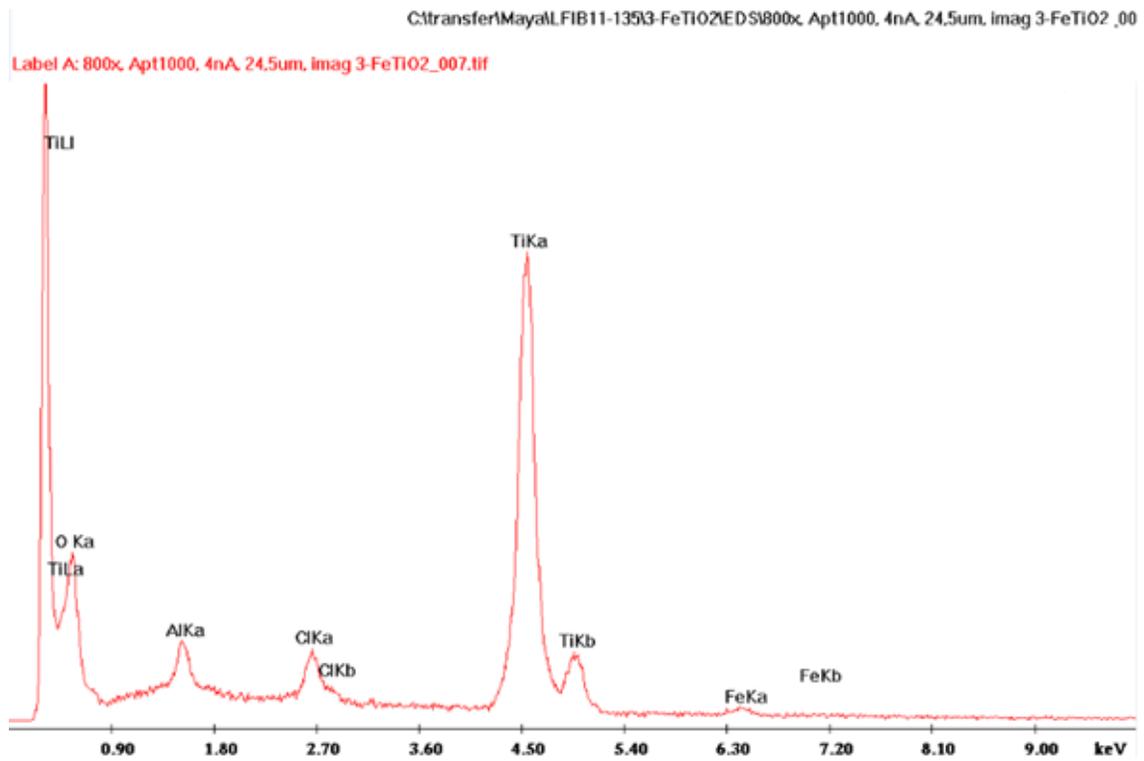


Figura. 3.15. Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio dopado con hierro 3 % mol/mol.

Label A: 15kv, 4nA, TiO2_008

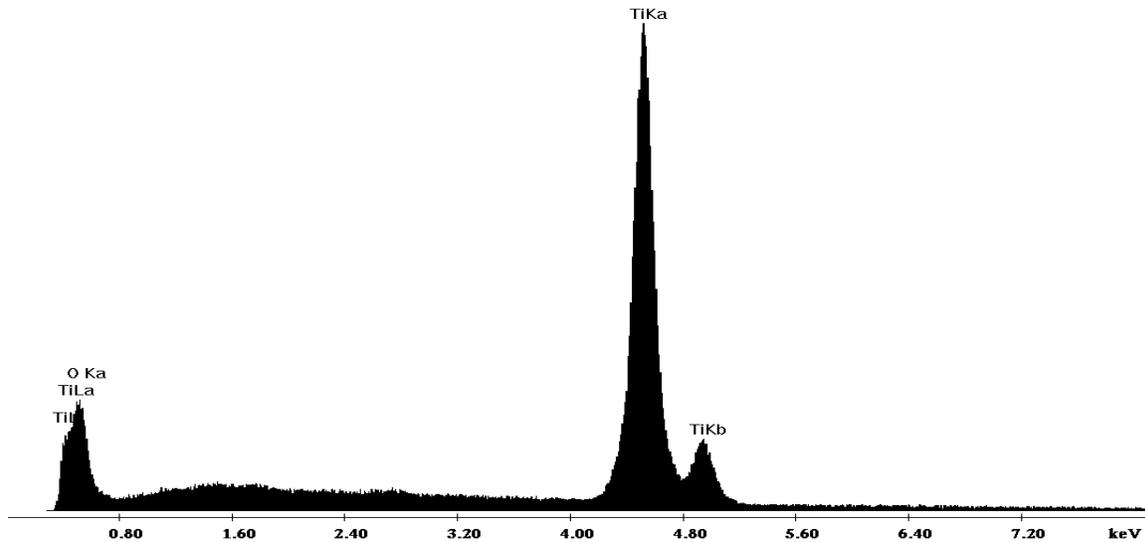


Figura 3.16 Espectro de rayos X por dispersión de energía (EDS) del dióxido de titanio sin dopar.

3.4 Espectroscopia Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopia usando un microscopio Raman. El espectro de Raman de TiO_2 posee cinco bandas activas Raman para la fase anatasa en 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 516 cm^{-1} y 639 cm^{-1} [22] y cuatro bandas activas Raman para la fase rutilo en 143 cm^{-1} , 449 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , y 832 cm^{-1} siendo las bandas 449 cm^{-1} y 610 cm^{-1} las mas intensas [22].

La Figura 3.17 muestra las micrografías Raman de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol. En éstas imágenes se observan cristales con coloración clara y cristales de tono rojizo ó guinda. El tono rojizo es característico de los óxidos y compuestos del ión Fe^{3+} .

Partiendo de esta diferencia de color encontrada en los cristales y de la información Raman arriba mencionada, se llevó a cabo el análisis de las bandas presentes en los materiales TiO_2 dopados con Fe.

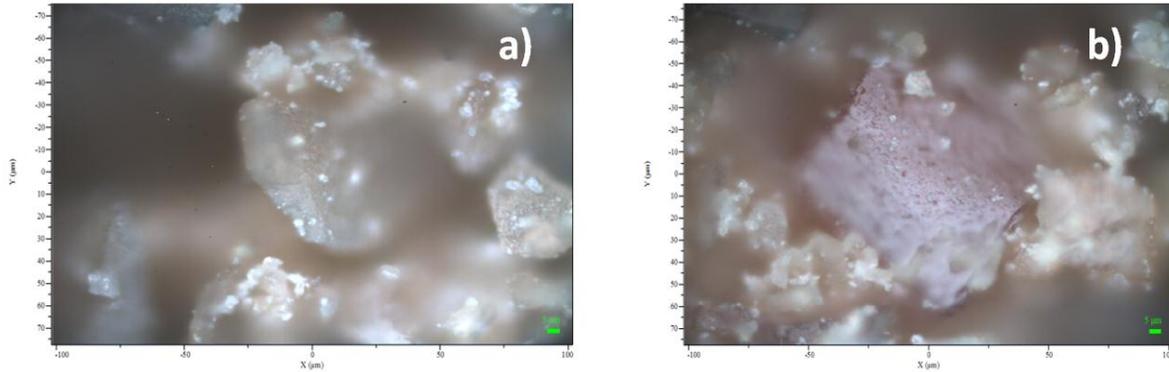


Figura 3.17 a y b Cristales Fe-TiO₂ 2 % mol/mol. En la figura 3.17 a) se aprecia un cristal de coloración clara respecto a la figura 3.17 b) en la cual se aprecia un cristal de tono rojizo o guinda.

El espectro Raman obtenido para la muestra de 0.75 % mol/mol dopado de Fe se muestra en la Figura 3.18, ahí se observa la presencia de bandas asociadas a la fase anatasa tanto para el grano guinda como el grano claro. Las señales para la fase anatasa aparecen como una banda intensa en 140 cm⁻¹ y pequeñas bandas en 193, 394, 511 y 635 cm⁻¹[22]. El espectro de la Figura 3.18 también muestra una banda centrada en 445 cm⁻¹ y otra más en 608 cm⁻¹ [22] para grano guinda y grano claro. Estas bandas se asocian a la fase rutilo y no se considera que sea un desplazamiento de la señal dado que esos valores están dentro del límite de resolución (4 cm⁻¹ según el equipo Raman usado). Esto es congruente con los resultados de difracción de rayos X que identifican la fase rutilo además de la anatasa en la muestra con 0.75 % de Fe.

El espectro Raman medido en la muestra TiO₂ dopada con 2 % de Fe se muestra en la Figura 3.19. Para éste dopaje, se observan también bandas asociadas con la fase anatasa, tanto para el grano guinda como el grano claro. Las bandas de fase anatasa aparecen como una señal intensa en 141 cm⁻¹ y pequeñas bandas en 194, 395 y 511 cm⁻¹[22].

Analizando el espectro Raman de la Figura 3.19 medido en grano color guinda, se aprecia un claro incremento de la intensidad de las bandas de la fase rutilo a 445 cm⁻¹ y 608 cm⁻¹ [22]. Lo anterior sugiere que, y comparado con lo observado en los granos de color claro, hay entonces un incremento de la fase rutilo en granos color guinda, los cuales son más ricos en hierro.

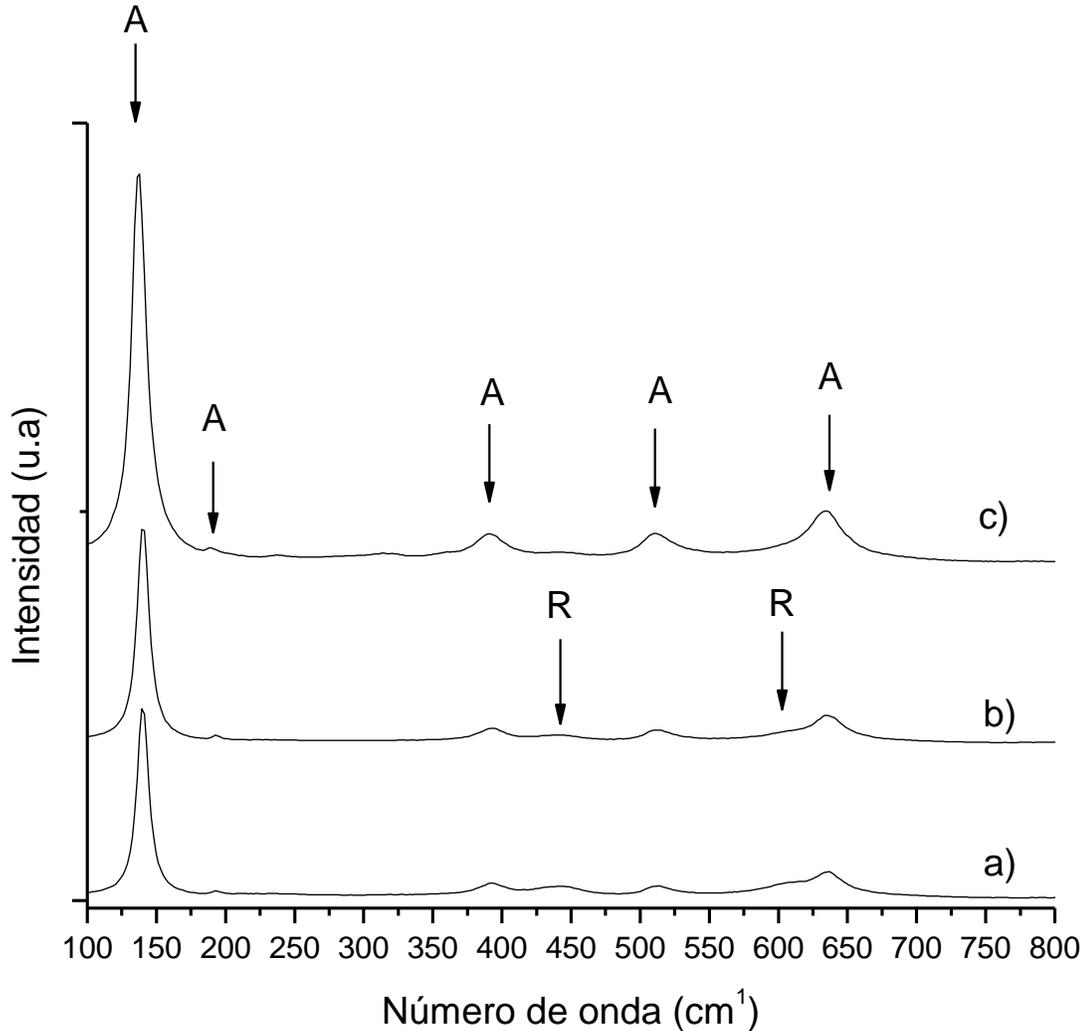


Figura 3.18 Espectros Raman de muestra de 0.75 % mol/mol dopado de Fe. a) granos guindas, b) granos claros y c) muestra de TiO₂ sin dopar.

El espectro Raman obtenido para la muestra TiO₂ dopada con 3 % mol/mol de Fe se presenta en la Figura 3.20. Al igual que para el caso de TiO₂ dopado con 0.75 y 2%, se observa también la presencia de bandas pertenecientes a la fase anatasa. Sin embargo, la intensidad de las bandas Raman para la muestra 3% es mucho menor comparada con los espectros Raman de las muestras con menor contenido de hierro (ver la Figura 3.21). En espectroscopia Raman, el detrimento de la intensidad de la señal se asocia con una disminución del grado de policristalinidad de la muestra [23].

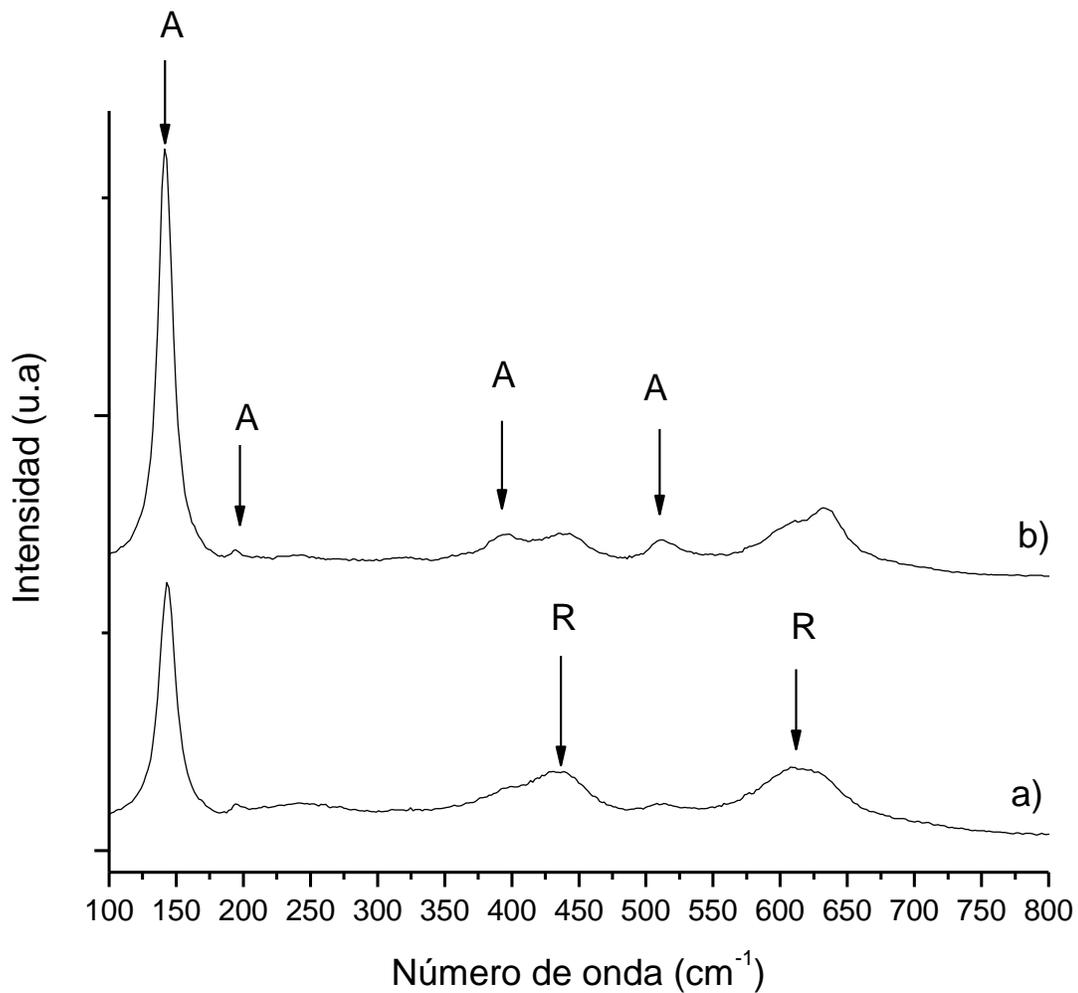


Figura 3.19 Espectros Raman de muestra de 2 % mol/mol dopado de Fe. a) granos guindas, b) granos claros.

Esto resulta congruente con lo observado en el patrón de difracción de rayos X medido en la muestra dopada al 3%, el cual presenta un patrón más ruidoso y más amorfo (ver Figura 3.24). Se observa además un ligero desplazamiento de la señal de anatasa desde 144 a 149 cm^{-1} . Este corrimiento de la banda de 144 cm^{-1} está asociado con la disminución del tamaño del cristal en el TiO_2 [23].

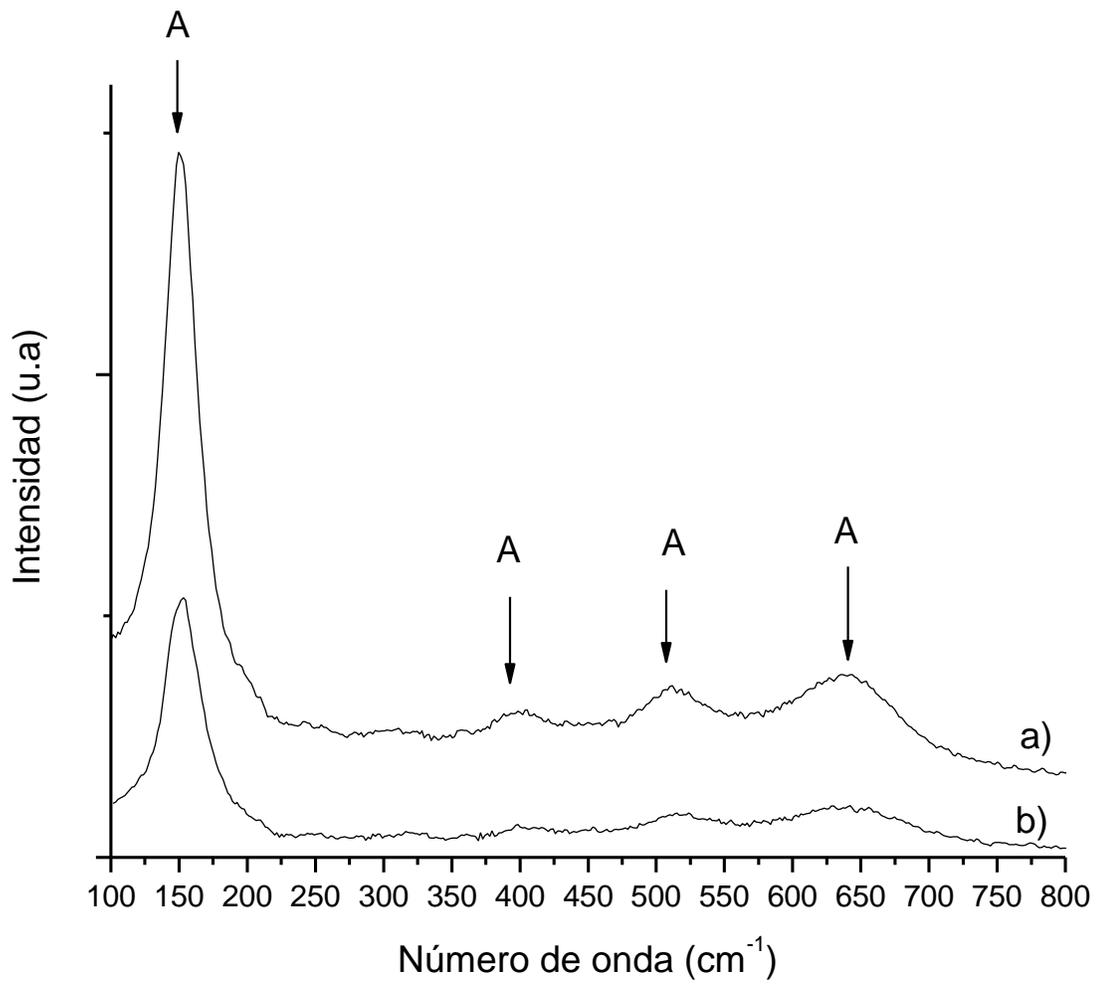


Figura 3.20 Espectros Raman de muestra de 3 % mol/mol dopado de Fe. a) granos guindas, b) granos claros.

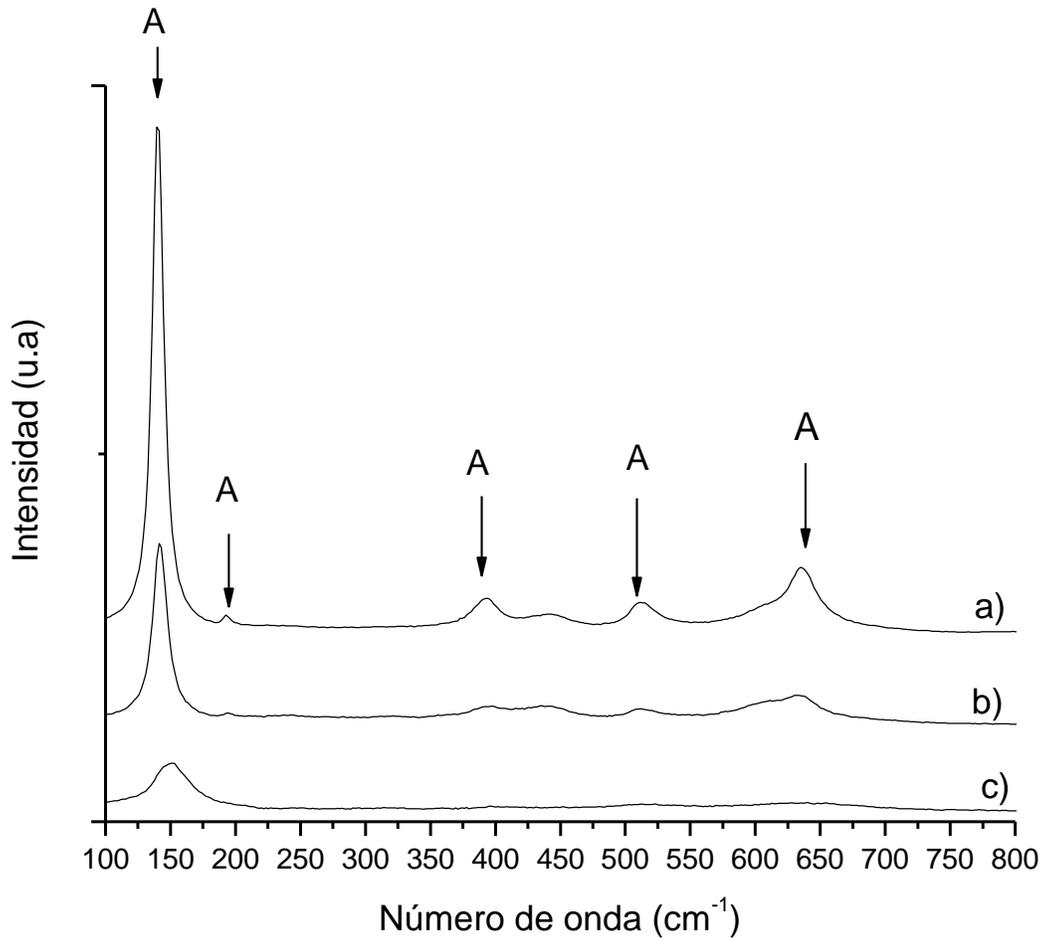


Figura 3.21 Espectros Raman de muestras con diferentes % mol/mol de dopado de Fe para granos claros. a) Fe-TiO₂ 0.75 % , b) Fe-TiO₂ 2 % , c) Fe-TiO₂ 3 %.

3.5 Difracción de rayos X

La figura 3.22 y 3.23 muestran los patrones DRX de las muestras de dióxido de titanio dopado con Fe 0.75 y 2 % mol/mol, respectivamente. Estos difractogramas presentan los picos de difracción de las fases de anatasa y rutilo, cuyos patrones se analizaron por el método Hanawalt y corresponden bien con los datos JCPD 01-084-1286 del TiO₂ anatasa y JCPD 01-089-8304 de TiO₂ fase rutilo dopado con Al₂O₃. Comparativamente, la muestra dopada con 0.75 % de Fe presenta picos de difracción de anatasa menos intensos y más angostos que los que aparecen en la muestra dopada con 2%. En DRX, el incremento del ancho y la disminución de la intensidad de pico se asocian con una disminución del tamaño de cristal. Esto resulta congruente con lo discutido en el análisis MEB, donde se vio que

conforme se aumentaba el contenido de Fe en el TiO_2 , se observaba una disminución del diámetro de partícula. Para la fase rutilo se observa que es la muestra dopada con un 2% de Fe la que presenta los picos de difracción más intensos y angostos. Esto podría estar asociado con el hecho de que para elaborar esta muestra, se requirió un mayor volumen del estándar AAS de hierro y por ende un mayor contenido de aluminio involuntariamente co-dopante.

La Figura 3.24 presenta el patrón de difracción medido en la muestra de dióxido de titanio dopado con Fe 3 % mol/mol. El patrón de difracción se muestra definitivamente mucho más amorfo en comparación con los de TiO_2 con menor contenido de Fe. Dado que las tres muestras de TiO_2 dopado no presentaron un patrón de difracción asociado con algún compuesto de TiO_2 dopado con Fe_2O_3 , creemos que el hierro actuó como un factor capaz de modular el tamaño de partícula y el grado de transformación rutilo-anatasa.

Del estudio presentado en la cinética de remoción de arsénico, se encontró que los fotocatalizadores TiO_2 dopados con 0.75 y 2 % convertían eficazmente el As (III) a As (V). Sin embargo, la muestra con 2% mol/mol de Fe presentó un mejor desempeño para remover el As (V). Ambas muestras están co-dopadas con la misma cantidad de aluminio, por lo que es más factible que sea el Fe quien este asociado con esta propiedad del material. Se requiere de un estudio más profundo para dilucidar cuál es el papel que juega la presencia de aluminio en el desempeño fotocatalítico y de remoción de As de las muestras estudiadas en ésta tesis. Dicha investigación no está en el contexto de la presente trabajo.

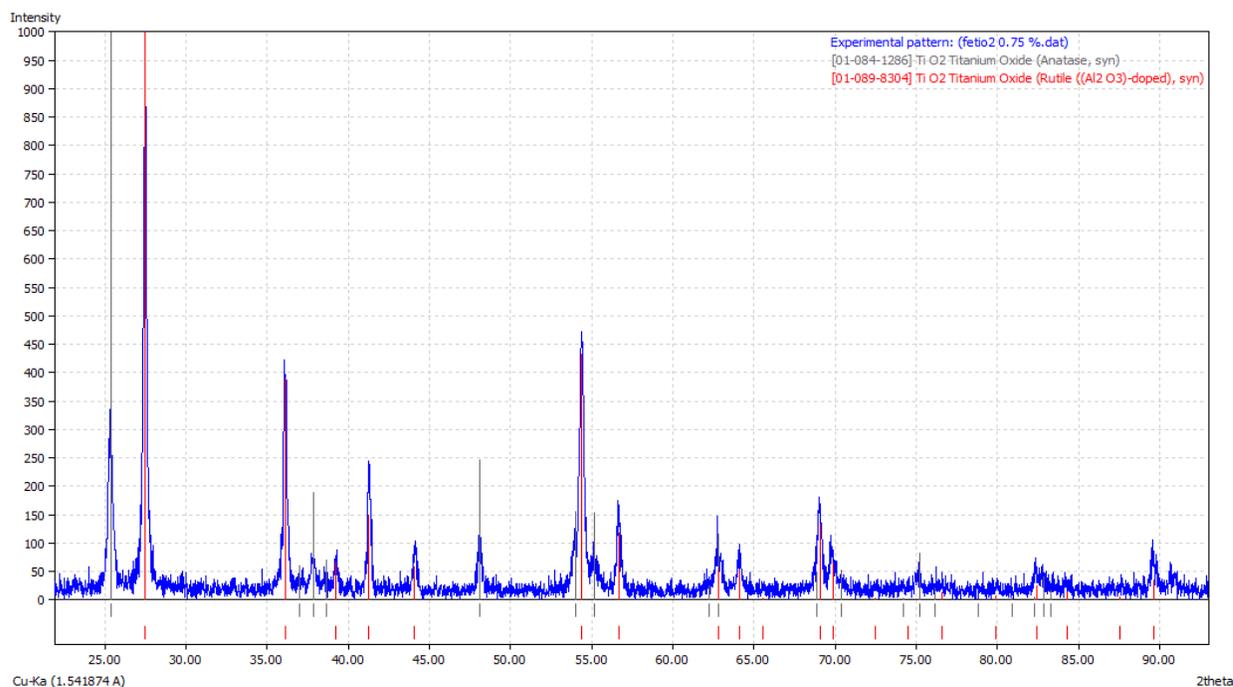


Figura 3.22 Patrones DRX de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 0.75 % mol/mol.

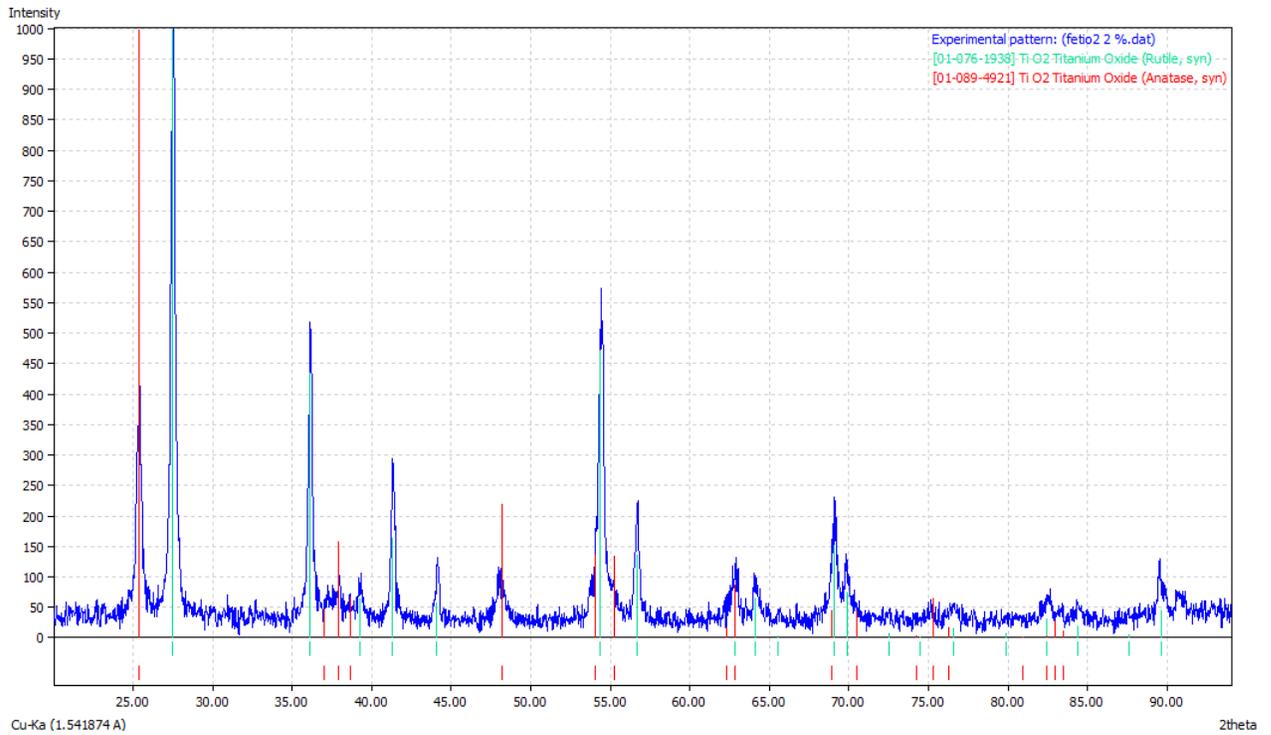


Figura 3.23 Patrones DRX de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 2 % mol/mol

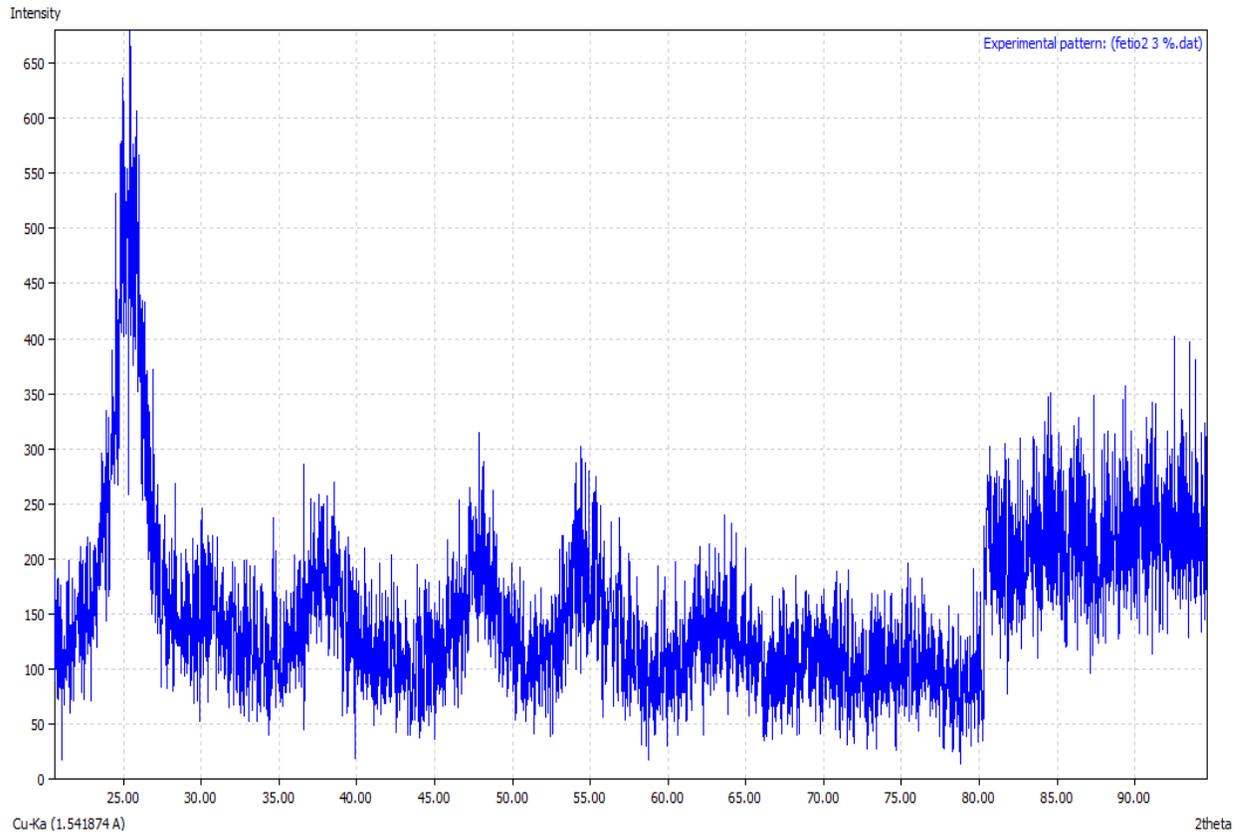


Figura 3.24 Patrones DRX de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro 3 % mol/mol.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron óxidos de TiO_2 dopados con hierro por el método sol-gel partiendo de una solución precursora de alcóxido de titanio (TiPT) y una solución acuosa de estándar de hierro para aplicaciones en absorción atómica. La caracterización de las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB) mostró que el dopaje de hierro afecta el tamaño de partícula, observándose una disminución del diámetro de grano al incrementar el contenido de hierro en el material.

Los análisis EDS hechos a las muestras de TiO_2 -Fe mostró la presencia de aluminio como co-dopante en una proporción similar o mayor al contenido de hierro en cada material. La caracterización estructural de los óxidos por espectroscopia Raman y difracción de rayos X identificaron la presencia de la fase anatasa (TiO_2) y la fase rutilo (TiO_2 dopado Al_2O_3). Se identificó al estándar de hierro usado en la síntesis como posible fuente del aluminio contaminante.

Se estudió la capacidad del material sintetizado para oxidar y remover el arsénico del medio acuoso. Este estudio se efectuó usando dispersiones acuosas del fotocatalizador en soluciones de arsénico de concentración conocida. Se empleó la técnica instrumental polarografía diferencial de pulsos (PDP) para medir las concentraciones de As (III) y As total en solución. La concentración de As (V) se obtuvo por diferencia entre los análisis para As (III) y las mediciones de As total. Con el fin de obtener resultados reproducibles, se optimizó la técnica para el análisis de As (III) y As total por (PDP) la cual emplea un electrodo axial de oro como electrodo de trabajo. El intervalo de concentración en el cual se llevó a cabo las determinaciones de arsénico fue de 100 a 1 ppb con una desviación de ± 0.5 ppb.

La remoción de As (III) usando el TiO_2 dopado con Fe se estudió en presencia y en ausencia de luz UV. Los experimentos de fotocatalisis mostraron que los materiales TiO_2 con un porcentaje de Fe de 0.75 % y 2 % mol/mol, presentaron una conversión óptima de As (III) a As (V). Partiendo de soluciones de concentración inicial de 100 ppb, se logró remover el arsénico del medio acuoso hasta concentraciones menores a la permitida por la OMS (10 ppb).

PERSPECTIVAS

Con el fin de complementar los resultados presentados en ésta tesis, se tiene contemplado realizar la siguiente investigación:

Estudiar el tipo de interacción entre la superficie del fotocatalizador TiO_2 y el arsénico y corroborar si se sigue el modelo de Langmuir-Hinselwood.

Estudiar cuál es el papel que juega el aluminio como co-dopante en el desempeño fotocatalítico del TiO_2 dopado con Fe.

Proponer y armar un prototipo a nivel laboratorio para eliminar arsénico en muestras de agua de forma continua o en semibatch.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *J. Hazard. Mater.*, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- [2] M. Fuentes Díaz, 2005. Arsenic in scales of drinking water distribution networks in the North of Mexico and its detachment. (Arsénico en las incrustaciones en las redes de distribución de agua potable en el norte de México y su desprendimiento). Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Agua Latinoamérica, Marzo-Abril 2005 pág15-17.
- [3] M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos, CYTED. Buenos Aires, Argentina, 2009 pág. 15
- [4] Mandal, B., Suzuki, K.: Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58 (2002), págs. 201–235.
- [5] J . Bundschuh, A. Pérez Carrera, M.I. Litter . Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana, CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- [6] Gettar RT, Garavaglia RN, Gautier EA, Rodríguez RE y Batistoni D. Determinación y especiación de arsénico orgánico e inorgánico en medios naturales contaminados. Unidad de Actividad Química, Gerencia Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica
- [7] Mayeli Alvarez Silva y Alejandro Uribe Salas. Presencia de arsénico en la Comarca Lagunera y su solución desde el punto de vista técnico. 2006.
- [8] Peiró A.M 2003. Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos- preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. 34 p.
- [9] Pelizzetti Ezio. 1995. Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, 453-457
- [10] J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
- [11] Y.H. Hsieh, K.H. Wang, R.C. Ko y C.Y. Chang, Proceedings of the Waste minimisation and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical industries. Mérida, Yucatán, México. Noviembre 14-18, 1999.
- [12] R. Galindo, E.R. Bandala, S. Gelover, M.T. Leal y C. Estrada, Proceedings of the ISES MillenniumForum 2000, 295-298. México D.F. (2000).
- [13] S. Malato, J. Blanco, C. Richter y M.I Maldonado, *Appl. Catal. B: Environmental*, 25, 31 (2000)
- [14] Xavier Domenech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. 2001
- [15] Al-Sayyed G., D'Oliveira J. y Pichat P. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. 1991
- [16] Herrmann J.M 2001. Solar Safe Water. Capítulo 10. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Laboratorio de Química del Medioambiente. 153 p

- [17] Hidalgo M., Apella M., Litter M., Blesa M. 2002 Tecnologías Económicas de Potabilización solar de agua en zonas aisladas de Latinoamérica.
- [18] Cynthia Edit Yañez Zamora. Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO_2 : 8% Y_2O_3 mediante la técnica sol-gel. 2008. Pág 14.
- [19] Mendoza Serna Roberto. Membranas ultramicroporosas de silicato de titanio obtenidas a partir de polímeros inorgánicos para la separación de gases. Tesis de Doctorado en Ciencias, UAM, 2001. pág 9-12
- [20] Giacomino A., Abollino O., Lazzara M., Malandrino M., Mentasti E., Determination of As (III) by anodic stripping voltammetry using a lateral gold electrode: Experimental conditions, electron transfer and monitoring of electrode surface, *Talanta* 83 (2011) 1428–1435
- [21] Application Bulletin 226/2 e, Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode, Herisau, Switzerland.
- [22] M.E. Manriquez, M Picquart, X. Bokhimi, T. López, P. Quintana and J.M Coronado. X-Ray Diffraction, and Raman Scattering Study of Nanostructured ZrO_2 - TiO_2 Oxides Prepared by Sol-Gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol 8, 1-7, 2008.
- [23] N. Sijakovic-Vujicic, M. Gotic and S. Music, M. Ivanda, S. Popovic. Synthesis and Microstructural Properties of Fe- TiO_2 Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 30, 5–19, 2004
- [24] Mario Grágeda Zegarra, Susana Montesinos. Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al.
- [25] http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf
- [26] http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido
- [27] Luz Adriana Nicasio Collazo. Métodos de difracción de Rayos X. Instituto de física de la Universidad de Guanajuato.
- [28] <http://www.uam.es/investigacion/servicios/sidi/especifica/hrxrd.htm>
- [29] <http://www.inspirenano.com/Equipment/Equipment-Items/FOCAS/Horiba-Jobin-Yvon-Inverted-LabRAM-HR800-VIS-NIR.aspx>

ANEXO A. Voltamperometría [3].

Es una rama de la electroquímica, la primera técnica de voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía que se introdujo y fue desarrollada por Jaroslav Heyrovský (1890-1967) en la década de 1920, por lo que fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1959. Desde entonces, diversas formas de voltamperometría se han desarrollado.

En el análisis voltamétrico se mide la intensidad de corriente que atraviesa un electrodo por aplicación de una diferencia de potencial. Las diferentes técnicas voltamétricas se distinguen, esencialmente, por la diferente forma de variación del potencial aplicado.

Se puede decir que la evolución introducida en el tipo de modulación de la forma del potencial ha resultado de una investigación constante dirigida a alcanzar límites de detección cada vez menores, no debiendo olvidarse que las técnicas voltamétricas más avanzadas, con utilización de formas más complejas de modulación de potencial, están asociadas, en general, a límites de detección más bajos.

El método voltamétrico de análisis químico se basa en la interpretación de las curvas intensidad de corriente-potencial, i vs. E , resultantes de la electrorreducción o electrooxidación de las especies en solución.

A continuación, se encuentran resumidas las distintas técnicas voltamétricas de impulsos con las respectivas formas de modulación del potencial y límites de detección. Las designaciones de los símbolos allí presentados son las siguientes:

τ : intervalo de tiempo referente al período de un ciclo;

t : tiempo de duración del impulso;

E_i : potencial inicial;

E_s : paso de potencial entre cada ciclo;

A : amplitud del impulso;

t_i , t_{i1} y t_{i2} : instantes en que se efectúa la medición de la intensidad de corriente.

A.1 Polarografía normal, NP

En el caso de un electrodo de gota de mercurio (DME), la ecuación analítica que traduce, en determinadas condiciones, la dependencia proporcional de la intensidad de corriente con la concentración de la especie en solución se denomina ecuación de Ilkovic y está descrita por:

$$i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_{sol}(A.1)$$

Los símbolos presentes en la ecuación designan:

i_d : intensidad de corriente límite de difusión (μA)

n : número de electrones transferidos, relativos a la reacción global

D: coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

m: flujo de masa (mg s^{-1})

t: tiempo de vida de la gota (s)

C_{sol} : concentración de la especie electro activa en solución (mmol L^{-1})

Los parámetros m y t ($t = t_{\text{máx}}$ tiempo al final del cual la gota es forzada a caer por acción de un martillo mecánico) son ajustados por el analista y se mantienen constantes.

Por esta razón, el producto $708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ en la ecuación de Ilkovic puede ser sustituido por una constante k, tomando la ecuación una forma más simplificada:

$$i_d = kC_{\text{sol}} \text{ (A.2)}$$

Esta ecuación presupone que el mecanismo de transporte de masa de la especie electro activa para la superficie ocurre por difusión, siendo el mecanismo de migración minimizado por adición de un electrolito soporte y el de convección a través de la estabilización de la solución (manteniendo la solución sin agitación) durante la fase de aplicación del potencial de redisolución; también se acepta que la difusión es del tipo lineal y que el área de la gota aumenta con el tiempo. El reconocimiento de que la intensidad de corriente de difusión, i_d , aumentaba con el tiempo, siendo máxima para el tiempo de vida de la gota, al mismo tiempo que disminuía la intensidad de corriente de capacitancia, i_c , llevó a innovaciones en el modo de analizar la intensidad de corriente: ésta ha pasado a ser medida inmediatamente antes de la caída de la gota. No obstante, para valores de concentración inferiores alrededor de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, la i_c es del mismo orden de magnitud de la corriente faradaica i_f , es decir, $i_d \neq i_f$. Dado que la i_d no es directamente proporcional a la concentración de la especie electro activa en solución, la ecuación de Ilkovic deja de ser válida. Resulta de aquí la limitación de la polarografía normal, NP, dictada por la i_c , a valores de concentración del orden de los $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura A.1).

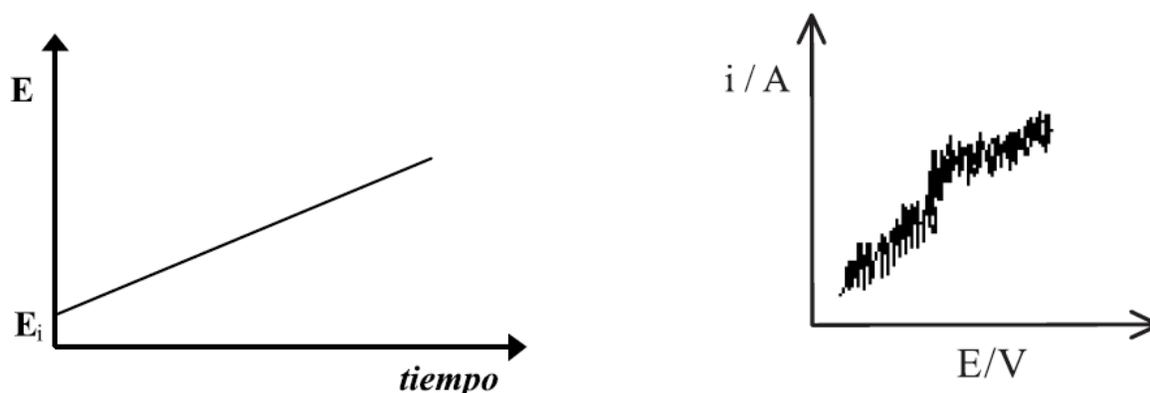


Figura A.1. Técnica de voltamperometría de pulso normal NP: a la izquierda se muestra la forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha el correspondiente tipo de voltagrama i vs. V .

A.2 Voltametría normal de impulsos, NPV

En la voltametría normal de impulsos, NPV (Figura A.2), se mantiene el potencial al valor del E_i durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota (para que no haya agotamiento de la especie en la región próxima del electrodo), y un poco antes de la caída de la gota se aumenta bruscamente el potencial hasta un valor E durante un corto tiempo (~ 50 ms). Se procede a la medición de la intensidad de corriente inmediatamente antes de la caída de la gota, al tiempo t_i , y se termina el impulso llevando el potencial al valor E_i , al mismo tiempo que se desaloja la gota. Dado que la electrólisis es insignificante durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota, la concentración de la solución se mantiene sensiblemente uniforme hasta la aplicación del impulso, que aumenta la intensidad de la corriente faradaica medida, permitiendo alcanzar límites de detección, para la generalidad de los elementos o especies, del orden de los 10^{-6} hasta 10^{-7} mol L^{-1} .

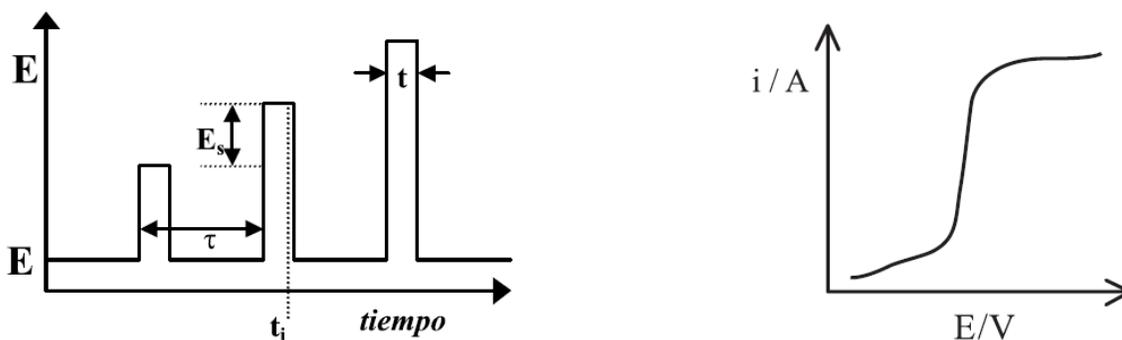


Figura A.2. Técnica NPV: a la izquierda, forma de la modulación del potencial con el tiempo y a laderecha, el correspondiente tipo de voltagrama i vs V .

A.3 Voltametría diferencial de impulsos, DPV

En la voltametría diferencial de impulsos, DPV (Figura A.3), el potencial inicial aplicado durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota aumenta de gota en gota, en pequeños incrementos de amplitud constante, E_s ; un poco antes de la caída de la gota se aplica un impulso de potencial de valor constante durante un tiempo corto. Se miden dos intensidades de corriente en la misma gota: una inmediatamente antes de la aplicación del impulso, al tiempo t_{i1} , y otra inmediatamente antes de la caída de la gota, al tiempo t_{i2} . El registro se efectúa como la diferencia entre estas dos intensidades de corriente, $i_2 - i_1$, en función del potencial, dando origen a voltagramas en forma de “pico”.

El aumento de sensibilidad en esta técnica se debe a la disminución de la contribución de la componente de intensidad capacitiva, una vez que se procede a la sustracción de valores relativamente próximos, permitiendo alcanzar límites de detección, para la generalidad de los elementos o especies, del orden de los 10^{-7} hasta 10^{-8} mol L⁻¹.

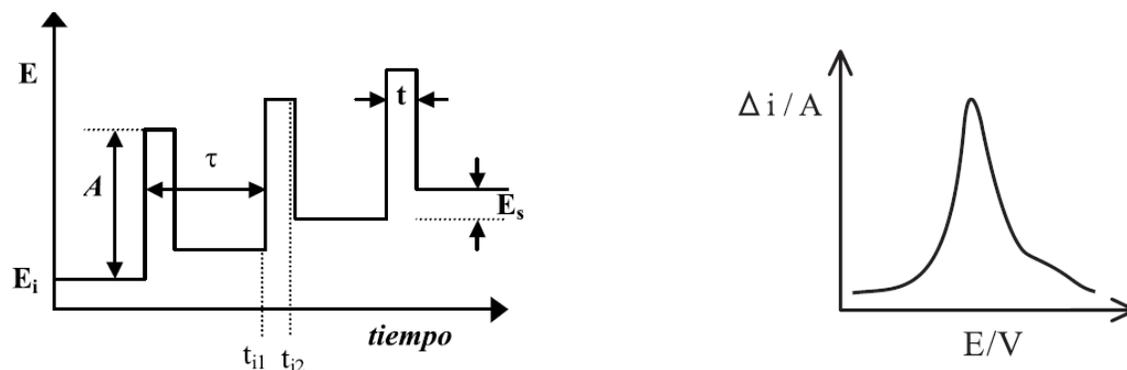


Figura A.3. Técnica *DPV*: a la izquierda, la forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha, el correspondiente tipo de voltograma $\Delta i = i_2 - i_1$ vs. V .

A.4 Voltametría de onda cuadrada, SWV

En la voltametría de onda cuadrada, SWV (Figura A.4), la corriente es medida durante intervalos de tiempo muy cortos en la parte final de la onda positiva, al tiempo t_{i1} , y en la parte final de la onda negativa, al tiempo t_{i2} , de cada onda cuadrada. La diferencia entre las intensidades de corriente, $i_1 - i_2$, se registra en función del potencial en escalón, y el voltograma obtenido es un pico simétrico idéntico al obtenido en la DPV. La SWV, en relación con la DPV, es más rápida y presenta una sensibilidad mayor, ya que la intensidad de corriente global resulta en la suma de dos corrientes: anódica (fase positiva del impulso, oxidación) y catódica (fase negativa del impulso, reducción). Dado que la SWV produce voltagramas en tiempos extremadamente cortos, la vuelve adecuada para ser utilizada acoplada a otras técnicas instrumentales como, por ejemplo, a la cromatografía líquida por detección de las especies que van siendo eluidas. La sensibilidad de la SWV es alrededor de dos a tres veces superior a de la DPV.

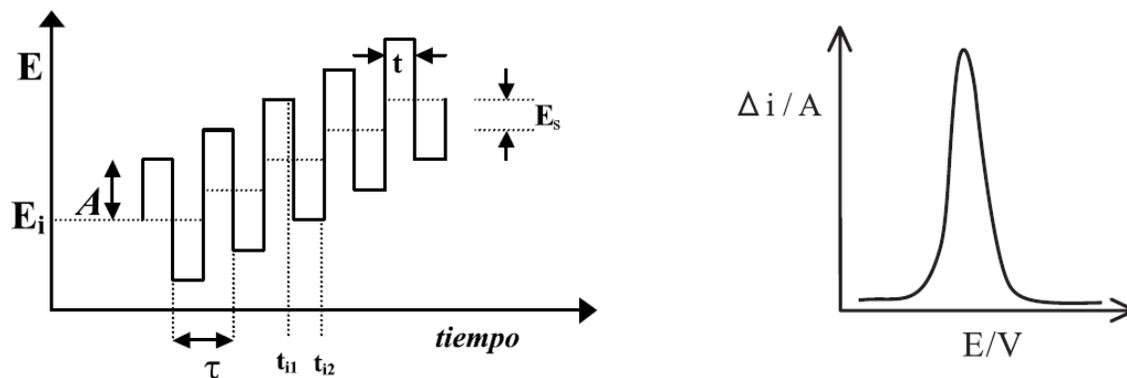


Figura A.4. Técnica SWV: a la izquierda, la forma de la modulación del potencial con el tiempo ya la derecha, el correspondiente tipo de voltograma $\Delta i = i_1 - i_2$ vs V.

A.5 Técnica de adición de estándar

La técnica de adición de estándar es especialmente útil para analizar muestras cuya matriz compleja hace altamente probable la presencia de interferencias.

Las medidas, se van haciendo en la muestra original y después de cada adición del patrón en la muestra. En la mayoría de las versiones del método de la adición de estándar, la matriz de la muestra es casi idéntica después de cada adición y la única diferencia es la concentración del analito agregado.

Como los patrones se preparan en alícuotas de la muestra y la dilución de la muestra es la misma en cada solución, la matriz es idéntica. Por esta razón, en cada solución, las señales serán afectadas de manera similar por las interferencias no espectrales producto de la matriz de la muestra por lo que la curva obtenida permite, en principio, realizar la determinación cuantitativa de manera adecuada. Es importante destacar que esta técnica no elimina las interferencias sino que las compensa, ya que permite obtener la señal de patrones y muestra bajo las mismas condiciones de matriz. También es importante tener en cuenta que la aplicación de esta técnica no garantiza la obtención de un resultado cuantitativo “verdadero” ya que la presencia de algunas interferencias de tipo aditivo o multiplicativo podría afectar el resultado.

La determinación de la concentración de la muestra se realiza mediante la extrapolación de la curva ajustada (señal versus concentración de patrón agregado a la muestra) hasta un valor de señal igual a cero. Al emplear esta técnica de calibración, se tiene la seguridad de compensar y solventar los efectos que producen las interferencias debidas a las diferencias en las propiedades físicas de las soluciones patrones y la muestra y algunas interferencias por parte de la matriz. La verificación del método empleando muestras estándar de referencia es obligada para garantizar el resultado de la determinación.

A.6 Curvas de calibración de la validación del método de adición patrón

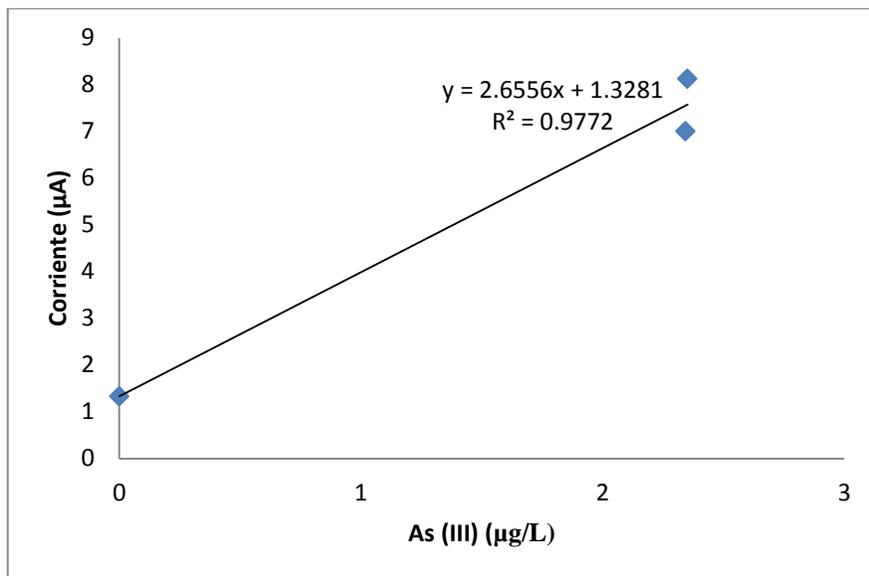


Figura A.6.a) Curva para evaluar la linealidad del método de adición patrón en una muestra de 2 ppb.

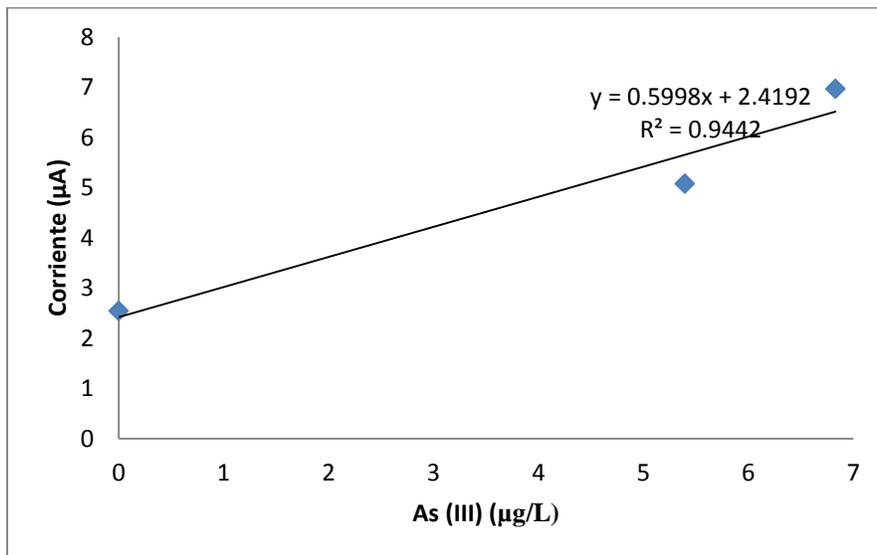


Figura A.6.b) Curva para evaluar la linealidad del método de adición patrón en una muestra de 5 ppb.

La linealidad de la curva de calibración se determina mediante el valor del factor de correlación r^2 , el cual debe ser mayor o igual a 0.9.

ANEXO B. Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) es un instrumento que utiliza un haz de electrones para formar una imagen, este permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los materiales por medio del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales características del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [24].

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos (Ver figura B.1):

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente [25].

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [24].

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas,

ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio [26].

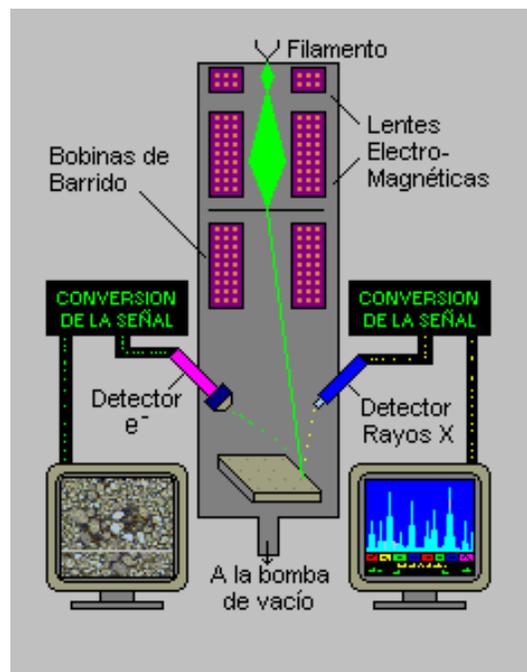


Figura B.1 Componentes del microscopio electrónico de barrido.

ANEXO C. Difracción de rayos X

Un material sólido cristalino está caracterizado por su estructura, es decir, por el arreglo espacial regular de sus átomos. Los métodos de difracción permiten identificar estructuras cristalinas. La difracción de rayos X (DRX) de polvos es una técnica muy utilizada para la identificación de muestras naturales de minerales y rocas, así como para la identificación de fases producidas por reacciones en el laboratorio. El método implica la interacción de la radiación electromagnética con los átomos de la muestra. Cuando el haz de rayos X bombardea una muestra, el haz difractado refleja los planos de la estructura cristalina, que interfieren constructivamente. Esta interferencia sólo ocurre cuando la diferencia en la trayectoria es un múltiplo entero “n” de la longitud de onda λ . Los rayos difractados por cada cristalito, que se encuentra orientado en forma aleatoria formando un ángulo θ con el haz, deben satisfacer la ecuación de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de incidencia del haz con los planos del cristal y d corresponde al espaciado entre los planos en el cristal. El difractograma exhibe la intensidad de la difracción observada en función del ángulo de incidencia. Este difractograma es característico de la muestra, y la identificación de las fases presentes se realiza por comparación con los espectros de patrones disponibles en un banco de datos internacional [3].

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, talque su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal [27].

C.1 Método de polvo [27].

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición.

La cámara de polvo es una caja plana en forma de disco con una aguja ajustable en el centro de la misma para montar la muestra. La pared cilíndrica está cortada diametralmente por un colimador y un obturador del rayo opuesto a aquel. Se sitúa la película dentro de la

cámara, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pasan a través de ellos una vez que la película se adapta adecuadamente a la superficie interna de la cámara.

Un fino haz de rayos X monocromáticos se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y pasan por el obturador antes de salir de la cámara.

Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su espaciado característico existen muchas partículas cuya orientación es tal que forman el ángulo θ apropiado con el rayo incidente, de tal manera que satisface la ley de Bragg.

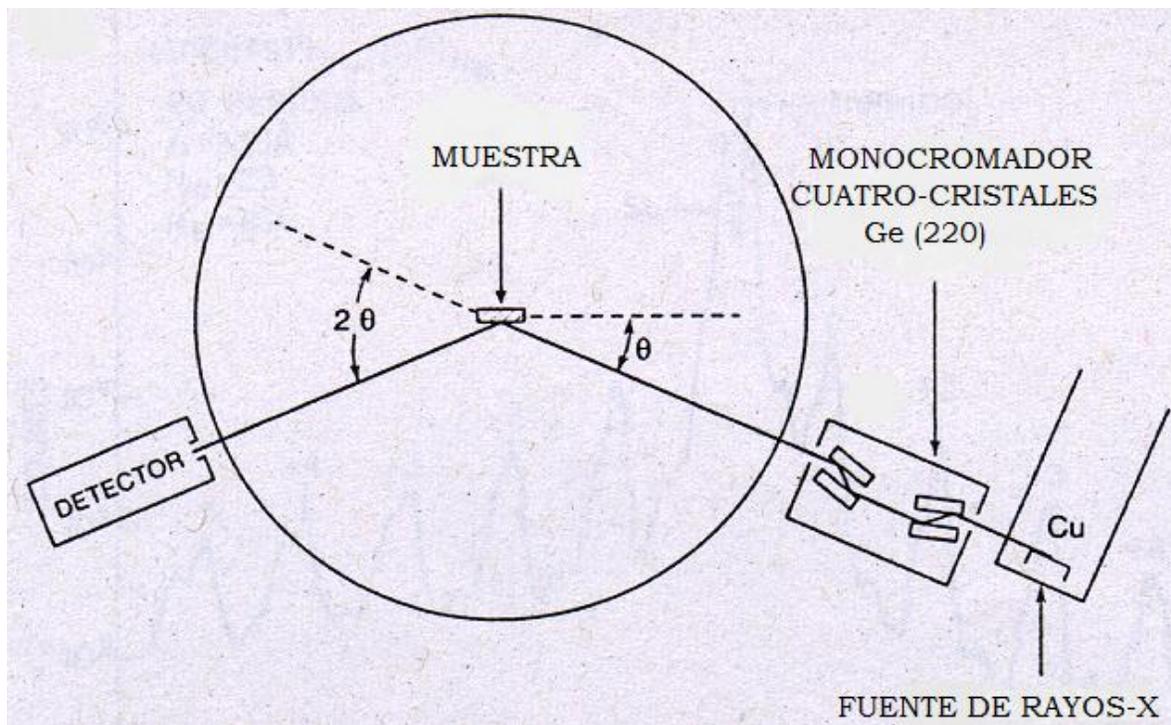


Figura C.1 Esquema de un equipo de DRX [28].

ANEXO D. Espectroscopia Raman [3].

El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de luz: el fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material, de forma que el fotón dispersado presentará energía inferior o superior a la energía del fotón incidente. Las diferencias de energía entre la luz incidente y dispersada están relacionadas a las diversas propiedades vibracionales de las moléculas presentes en el material.

A pesar de que las técnicas de Espectroscopia infrarroja (IR) y Raman aportan información sobre los modos vibracionales de las moléculas, el origen de sus espectros es bastante distinto. A diferencia del IR, cuyas medidas se realizan por absorción de radiación en la región del infrarrojo, en la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por haces intensos de láser en la región UV-visible (ν_0), y se observa la luz dispersada. La luz dispersada puede ser de dos tipos: la dispersión Rayleigh, fuerte y de igual frecuencia que el haz incidente (ν_0), y la dispersión Raman, muy débil y con frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de una molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son llamadas líneas Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Se mide la frecuencia vibracional como una desviación de la frecuencia del haz incidente (ν_0). Por lo tanto, aunque el IR mide directamente las frecuencias de los modos vibracionales, en el Raman esas frecuencias se calculan por diferencia entre luz incidente y luz dispersada.

El momento dipolar de una molécula puede ser generado o modificado por el campo eléctrico de la luz (Y). Cuanto mayor es el campo, mayor es el momento dipolar inducido (P), según la expresión: $P = \alpha Y$. α es la polarizabilidad de la molécula y es una medida de la facilidad con que la distribución de las cargas negativas de la molécula puede ser deformada. Aunque en el IR una vibración es activa si el momento dipolar varía, en la dispersión Raman varía la polarizabilidad. Por lo tanto, como las reglas de selección son diferentes para cada técnica, algunos modos son activos en una técnica y no en otra, aunque otros son activos en ambas técnicas.

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva, que no exige preparación de las muestras y brinda información complementaria a las obtenidas por la espectroscopia de infrarrojo. Con esta técnica, se pueden analizar moléculas diatómicas homonucleares, soluciones acuosas y mezclas complejas heterogéneas; en este último caso, el equipo posee un microscopio que permite seleccionar el área a ser analizada. Por otra parte, la espectroscopia Raman, así como la espectroscopia de infrarrojo, no pueden ser usadas para identificar átomos o iones monoatómicos.

La espectroscopia Raman ha sido utilizada en la identificación de fases y compuestos contenidos en rocas, minerales, productos de corrosión, relaves (jales) y residuos industriales. En el área ambiental es una técnica todavía poco utilizada. Por otra parte, se muestra promisorio ya que permite la realización de microanálisis, contribuyendo a definir

la especiación del elemento químico así como la identificación de moléculas (tipos de uniones involucradas). La identificación es posible incluso cuando los constituyentes de interés se encuentran presentes en cantidades tales que no podrían ser determinados por otras técnicas, como la difracción de rayos X. El análisis por espectroscopia Raman presenta, además, las ventajas del análisis en regiones seleccionadas de la muestras (incluso en partículas individuales), de la identificación de fases poco cristalinas y amorfas, y de pequeñas cantidades de material.

La mayoría de los minerales o compuestos presenta un espectro Raman único, constituido por bandas estrechas y bien definidas, asociadas a vibraciones locales o de red. La técnica permite también la identificación de oxianiones (p. ej., SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , y otros), ya que éstos son buenos dispersantes de la luz, y pueden estar presentes en la forma de compuestos adsorbidos en una matriz.

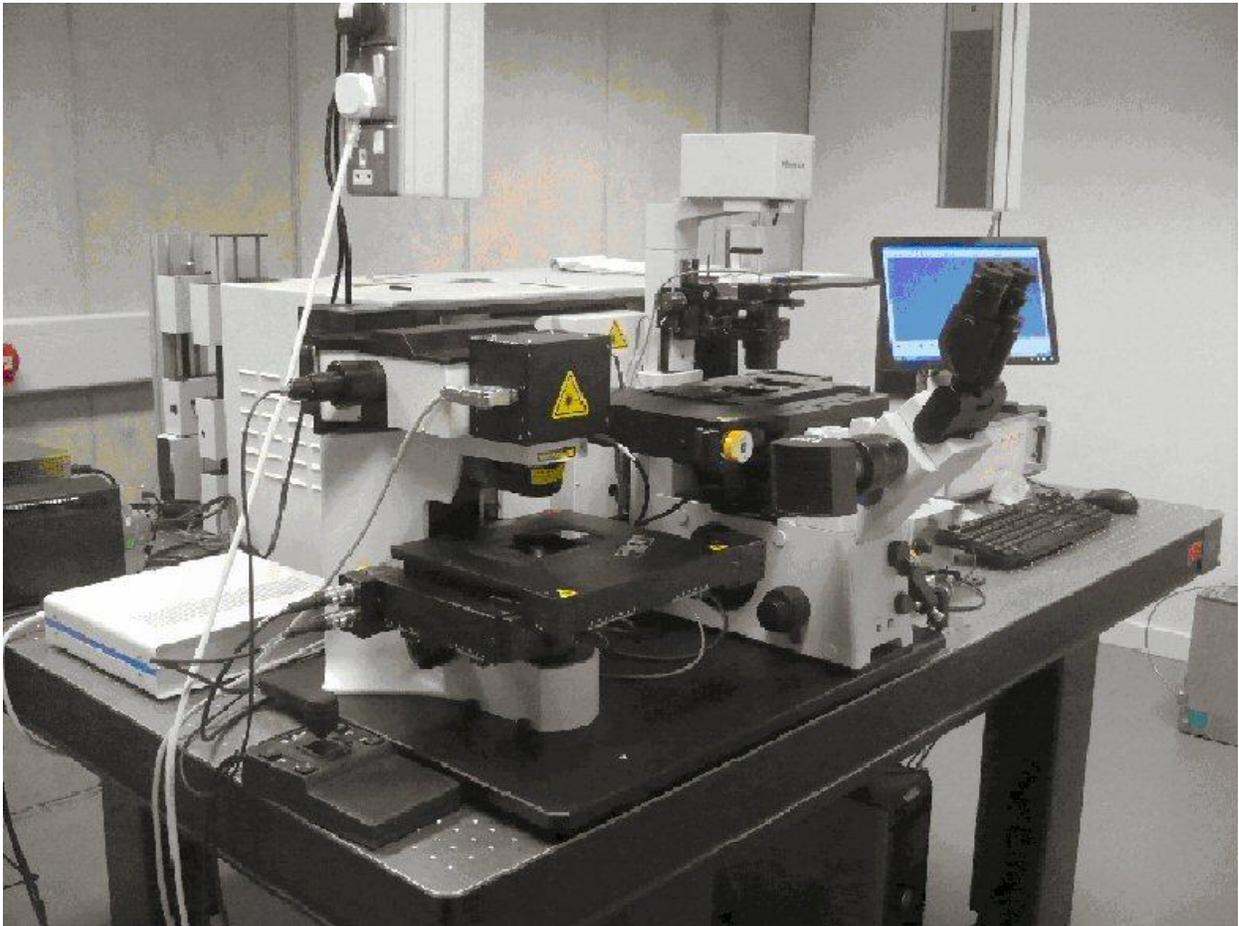


Figura D.1 Microscopio Raman, Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 [29].