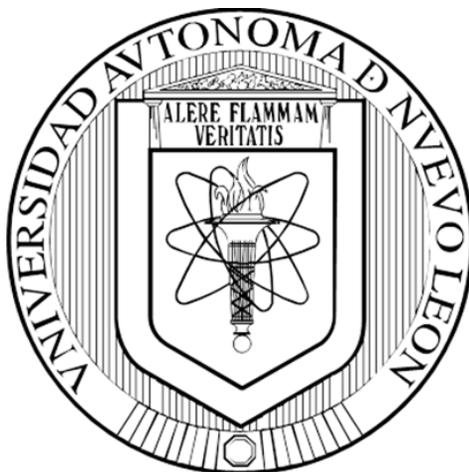


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS  
ORGANOARSENICALES EMPLEANDO  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO  
POR PRECIPITACIÓN CONTROLADA CON UREA**

**POR**

**Q. F. B. DIANA DELGADO DÍAZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

**MARZO, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS  
ORGANOARSENICALES EMPLEANDO  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO  
POR PRECIPITACIÓN CONTROLADA CON UREA**

**POR**

**Q. F. B. DIANA DELGADO DÍAZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

**MARZO, 2019**

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS  
ORGANOARSENICALES EMPLEANDO  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO POR EL MÉTODO  
DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA CON UREA

Aprobación de la tesis:

---

Dra. Laura Hinojosa Reyes  
Presidente

---

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa  
Secretario

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Vocal

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGANOARSENICALES  
EMPLEANDO  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN  
CONTROLADA CON UREA

Revisión de Tesis:

---

Dra. Laura Hinojosa Reyes  
Directora de Tesis

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Co-Directora de Tesis

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Comité Tutorial

---

Dra. Erika Iveth Cedillo González  
Comité Tutorial

---

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa  
Comité Tutorial

# RESUMEN

Q. F. B. Diana Delgado Díaz

Fecha de Graduación: Marzo, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGANOARSENICALES EMPLEANDO  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA CON UREA

Número de páginas:

125

Candidato para el grado de Maestría en  
Ciencias con orientación en Química Analítica  
Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

## Propósito y Método de Estudio:

En el presente trabajo se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de compuestos organoarsenicales (ácido p-arsanílico (p-ASA) y roxarsona (ROX)) en mezcla bajo radiación UV empleando como catalizador  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método de precipitación controlada asistido por microondas, empleando como precursor el oxisulfato de titanio y como agente precipitante urea en relación molar (1:2.5 y 1:5), y con relación de solvente isopropanol: agua (30:70, 40:60 y 50:50 v/v). La síntesis se llevó a cabo a 100 °C durante 45 min. Una vez sintetizados los materiales, se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis con DRS), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y análisis químico elemental. El seguimiento de la concentración de p-ASA y ROX durante la degradación y mineralización por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) y medición de carbono orgánico total en un analizador de COT, respectivamente. Los compuestos de arsénico generados como subproductos de la

degradación de p-ASA y ROX se determinaron por HPLC con detector de espectroscopia de fluorescencia atómica con sistema de generación de hidruro (HPLC-UV-AFS-HG) y la toxicidad del efluente de degradación de p-ASA y ROX mediante pruebas de toxicidad *in vitro* con la bacteria *Vibrio fischeri*. Se evaluó el efecto del solvente y la relación molar de urea en las características del catalizador para establecer las mejores condiciones del proceso fotocatalítico bajo radiación UV (365 nm). En el catalizador de TiO<sub>2</sub> seleccionado con la mejor respuesta en la degradación de p-ASA y ROX, fue evaluado el efecto ecotoxicológico que pudiera presentar por la adsorción y remoción de los contaminantes de As en su superficie, mediante pruebas de toxicidad *in vivo*, empleando el rotífero *Lecane quadridentata*.

### **Contribuciones y conclusiones:**

La adición de urea en la solución precursora de oxisulfato de titanio en la síntesis del material por precipitación controlada permitió la incorporación de impurezas que mejoró las propiedades texturales y ópticas del material, lo que favorece el proceso de fotocatalisis obteniendo mejores resultados en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos con respecto al material comercial TiO<sub>2</sub> P25. Este método de síntesis permitió la obtención de un material homogéneo con tamaño de partícula entre 23 y 52 nm, formando aglomeraciones esféricas de cristales de TiO<sub>2</sub>. Los materiales sintetizados presentaron la fase cristalina anatasa con tamaño de cristalito entre 4.2 y 4.9 nm, cinco veces menor al del material de TiO<sub>2</sub> comercial (25 nm) y, ligeramente menor valor de E<sub>g</sub> entre 3.0 y 3.1 eV para los materiales sintetizados con respecto al P25 (3.2 eV). Mediante el análisis por XPS se determinó la incorporación sustitucional de impurezas no metálicas de N y S, confirmando su contenido por el análisis químico elemental, 0.54 y 6.74 % p/p, respectivamente. La capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> en la remoción de p-ASA y ROX se vio afectada principalmente por la relación de volumen de solvente, donde el TiO<sub>2</sub> preparado con isopropanol:agua (40:60) y Ti: urea (1:5) (T:U1:5(40:60)) presentó las mejores condiciones de reacción. Estos resultados fueron atribuidos a un mayor grado de hidroxilación de la superficie del material y al grado de aglomeración de las partículas de TiO<sub>2</sub> bajo esa condición de síntesis. La degradación fotocatalítica de los contaminantes de estudio se vio favorecida

cuando la disolución se ajustó a pH 9 donde se presentó una menor contribución del proceso de adsorción. La presencia de mesoporos en el material (T:U1:5(40:60)), mejoró la capacidad de adsorción de los contaminantes de As en la superficie. El material (T:U1:5(40:60)) permitió la remoción completa y 67 % de reducción de materia orgánica de la mezcla de los contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Sin embargo, el 80 % corresponde a la adsorción de p-ASA y ROX en el catalizador, alcanzando solamente 20 % de mineralización. El  $\text{TiO}_2$  (T:U1:5(40:60)) superó al catalizador comercial P25 en la remoción de especies de arsénico bajo las mismas condiciones de reacción. Durante la degradación fotocatalítica con el material T:U1:5(40:60) se identificó como subproducto de degradación el  $\text{AsO}_4^{3-}$ , sin embargo mediante la prueba de toxicidad *in vitro* *V. fisheri* se observó una disminución de la toxicidad del efluente después de 240 min de reacción (13%) con respecto al valor inicial(25%). La evaluación de la toxicidad *in vivo* con *L. quadridentata* realizada en el catalizador utilizado en la remoción de los contaminantes de As, indicó que el material empleado en el tratamiento fotocatalítico presentó mayor toxicidad con respecto a los materiales de  $\text{TiO}_2$  sin uso y el  $\text{TiO}_2$  después de adsorción, ya que durante la degradación de los compuestos organoarsenicales se genera como subproducto As(V) que interacciona con la superficie del  $\text{TiO}_2$  a través de la formación de enlaces Ti-O-As.

FIRMA DEL ALUMNO: \_\_\_\_\_

FIRMA DEL DIRECTOR DE TESIS: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por su gran bendición de cada día y guiarme en el camino con fuerza, fortaleza, sabiduría y valentía.

A mi directora de tesis, la Dra. Laura Hinojosa Reyes por brindarme su apoyo y dedicación incondicionales, así como la confianza depositada, su paciencia, conocimientos y motivación durante la maestría.

A mi co-directora de tesis, la Dra. Aracely Hernández Ramírez por su apoyo, paciencia, sus enseñanzas constructivas para la elaboración de este trabajo de investigación.

A los miembros del comité tutorial, el Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa y las Dras. Minerva Villanueva Rodríguez y Erika Iveth Cedillo González por su disposición y aportes de conocimiento y enseñanza para la elaboración de este trabajo más estructurado.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindarme todas las facilidades para la realización del proyecto de investigación.

Al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la FCQ-UANL donde fue desarrollado el presente proyecto de investigación y por todas las facilidades de equipos y materiales otorgados.

A mis amigos y compañeros de laboratorio por su apoyo moral y su motivación incondicional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por los apoyos económico de la beca de maestría (619326) y la beca mixta (para la realización de estancia de investigación nacional) otorgados.

## **DEDICATORIA**

Especialmente a mis padres Raudel Delgado Obregón y Elvia Díaz Dávila por sus oraciones constantes, su grande amor, su formación, sus consejos, enseñanzas, su apoyo incondicional en cada desición tomada en el camino y permitirme ver la vida con optimismo.

A mis hermanos Alberto Raudel, Juan Antonio, Lucia Lizeth y Karina, por su apoyo en los momentos difíciles y por traer alegría a mi vida.

A mi familia en general, por su amor y confianza, por sus abundantes bendiciones, por creer en mí y por siempre recordarme que puedo lograrlo.

## TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 ANTECEDENTES .....	8
1.1.1 Síntesis de TiO <sub>2</sub> mediante el método de precipitación controlada y su uso en fotocatalisis.....	8
1.1.2 Degradación de compuestos organoarsenicales por procesos avanzados de oxidación (PAO) y fotocatalisis heterogénea.....	11
1.2 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA.....	14
1.3 HIPÓTESIS .....	16
1.4 OBJETIVO GENERAL .....	16
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
CAPÍTULO 2 .....	18
MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 Fotocatalisis heterogénea .....	18
2.2 Método de precipitación controlada .....	20
2.3 Síntesis asistida por microondas.....	21
CAPÍTULO 3 .....	22
SÍNTESIS DEL TiO <sub>2</sub> .....	22

3.1	Materiales y métodos .....	22
3.1.1	Reactivos .....	22
3.1.2	Materiales .....	22
3.2	Evaluación preliminar de condiciones de síntesis para la obtención de TiO <sub>2</sub> por precipitación controlada asistido por microondas .....	23
3.3	Síntesis de TiO <sub>2</sub> por precipitación controlada empleando isopropanol como disolvente.....	23
3.4	Caracterización .....	24
3.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
3.4.2	Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis con DRS).....	25
3.4.3	Difracción de Rayos X (DRX) .....	25
3.4.4	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....	27
3.4.5	Fisorción de Nitrógeno .....	27
3.4.6	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X .....	28
3.4.7	Análisis Químico Elemental .....	29
3.5	Experimentos de evaluación de actividad fotocatalítica .....	30
3.5.1	Materiales y métodos .....	30
3.5.1.1	Reactivos .....	30
3.5.1.2	Materiales .....	30

3.5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores bajo estudio en la degradación de p-ASA y ROX en mezcla .....	31
3.5.3 Método cromatográfico para la determinación de p-ASA y ROX en mezcla ....	32
3.5.4 Método para la determinación del contenido de carbono orgánico total (COT)	37
3.6 Método para la determinación de subproductos de degradación .....	38
3.6.1 Materiales y métodos .....	38
3.6.1.1 Reactivos .....	38
3.6.1.2 Materiales .....	38
3.6.2 Determinación de arsénico total y especies de As ( $\text{AsO}_3^{3-}$ y $\text{AsO}_4^{3-}$ ) .....	39
3.6.3 Determinación de As total en el catalizador T:U1:5(40:60) al término de su uso en los procesos de adsorción y fotocátalisis. ....	44
3.7 Evaluación de la toxicidad en el efluente y en el catalizador posterior a su uso en remoción de especies de As .....	45
3.7.1 Materiales y métodos .....	45
3.7.1.1 Reactivos .....	45
3.7.1.2 Materiales .....	46
3.7.2 Evaluación de toxicidad en el efluente obtenido de la degradación de p-ASA y ROX .....	46
3.7.3 Evaluación de toxicidad en el catalizador empleado en la adsorción y en la degradación de p-ASA y ROX .....	47
CAPÍTULO 4 .....	51

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1 Implementación del método de síntesis por precipitación controlada con urea	51
4.1.1 Caracterización de los materiales fotocatalíticos .....	51
4.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
4.1.1.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis con DRS).....	52
4.1.1.3 Difracción de rayos X en polvo (DRX) .....	53
4.1.1.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).....	55
4.1.2 Evaluación del efecto del disolvente en la actividad fotocatalítica del TiO <sub>2</sub> para la remoción de p-ASA y ROX. ....	56
4.2 Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> sintetizado empleando isopropanol: agua como disolvente.....	59
4.2.1 Caracterización de los materiales fotocatalíticos .....	60
4.2.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	60
4.2.1.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa .....	63
(UV-Vis con DRS) .....	63
4.2.1.3 Difracción de Rayos X (DRX) .....	64
4.2.1.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).....	66
4.2.1.5 Fisorción de nitrógeno.....	69
4.2.1.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	71
4.2.1.7 Análisis Químico Elemental .....	75

4.2.2 Evaluación de la actividad de TiO <sub>2</sub> sintetizado con urea en la degradación y mineralización de p-ASA y ROX .....	75
4.2.2.1 Efecto del pH en la adsorción y degradación de p-ASA y ROX.....	82
4.2.2.2 Comparación de la actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> sintetizado con urea y TiO <sub>2</sub> P25.....	85
4.3 Evaluación de la interacción de p-ASA y ROX sobre la superficie del material de TiO <sub>2</sub> sintetizado con urea.....	90
4.3.1 Espectros de FTIR del TiO <sub>2</sub> antes y después de su uso .....	91
4.3.2 Difractogramas de DRX del TiO <sub>2</sub> antes y después de su uso.....	93
4.3.3 Espectros XPS del TiO <sub>2</sub> anterior y posterior a su uso .....	94
4.4 Determinación de las especies reactivas involucradas en la degradación fotocatalítica de p-ASA y ROX.....	96
4.4.1 Participación de huecos (h <sup>+</sup> ).....	96
4.4.2 Participación del radical hidroxilo (*OH).....	97
4.4.3 Participación de Oxígeno singulete ( <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ).....	98
4.4.4 Participación de radical superóxido (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) .....	98
4.5 Evaluación de subproductos de degradación de arsénico por (HG-AFS) .....	101
4.5.1 Determinación de arsénico total .....	101
4.5.2 Determinación de especies de arsénico: arsenito (AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ) y arsenato (AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) .....	102
4.5.3 Determinación de As total adsorbido en el catalizador T:U1:5(40:60). .....	103

4.6	Evaluación del efecto ecotoxicológico.....	104
4.6.1	Evaluación de la toxicidad en el efluente con <i>Vibrio fischeri</i> .....	104
4.6.2	Evaluación del efecto ecotoxicológico en el TiO <sub>2</sub> sintetizado con urea antes y después de su uso empleando <i>Lecane quadridentata</i> .....	105
	CONCLUSIONES.....	111
	Referencias .....	113

## Lista de figuras

Figura 1. Estructuras químicas de compuestos organoarsenicales, derivados del ácido fenilarsónico a) p-ASA y b) ROX. ....	4
Figura 2. Proceso fotocatalítico en una partícula de un semiconductor. ....	19
Figura 3 Rampa de calentamiento para la síntesis de TiO <sub>2</sub> con urea asistida por microondas.....	24
Figura 4. Equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) marca Perkin Elmer serie 2000 .....	32
Figura 5. Espectro de absorción de p-ASA y ROX a 5 mg/L en un rango de 200-400 nm .....	33
Figura 6. Cromatograma de p-ASA y ROX en mezcla a 10 mg/L .....	34
Figura 7. Curva de calibración de p-ASA y ROX en un rango de concentración de 0.5-10 mg/L. ....	36
Figura 8. Equipo TOC-V CSH de la marca SHIMADZU (analizador de carbono orgánico total).....	37
Figura 9. Curva de calibración de arsénico total en un rango de 20 -160 µg/L. ....	41
Figura 10. Curva de calibración de arsenito (AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ) y arsenato (AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) en un rango de 400 a 2000 µg/L. ....	43
Figura 11. Cromatograma por HPLC-UV-AFS-HG para arsenito (AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ) y arsenato (AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) en mezcla a 400 µg/L. ....	44
Figura 12. Micrografías de TiO <sub>2</sub> preparado con TiOSO <sub>4</sub> :CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 1:5 como precursores, empleando como solvente v/v, a) agua, b) etanol: agua (40:60) y c) isopropanol: agua (40:60). ....	52

Figura 13. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)*h\nu)^{1/2}$ vs energía para el cálculo de $E_g$ de los materiales de $TiO_2$ preparados empleando como disolvente agua, etanol: agua e isopropanol: agua. ....	53
Figura 14. Patrones de DRX de nanopartículas de $TiO_2$ sintetizadas empleando como disolventes: agua, etanol: agua e isopropanol: agua.....	54
Figura 15. Espectros de FTIR de $TiO_2$ sintetizado empleando como disolvente: agua, etanol: agua e isopropanol: agua. ....	56
Figura 16. Remoción de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L c/u) por fotocatalisis a pH 9 con $TiO_2$ (1 g/L) como precursores $TiOSO_4: CO(NH_2)_2$ 1:5, empleado como disolventes (v/v): a) agua, b) etanol: agua y c) isopropanol: agua. ....	58
Figura 17. Porcentaje de mineralización p-ASA y ROX en mezcla con $TiO_2$ empleando como precursores $TiOSO_4:CO(NH_2)_2$ relación molar 1:5, usando como disolvente (v/v): Agua, etanol: agua, e isopropanol: agua.....	59
Figura 18. Imágenes de SEM a 100,000X de los catalizadores sintetizados y $TiO_2$ P25.....	62
Figura 19. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)*h\nu)^{1/2}$ vs energía para el cálculo de $E_g$ de los catalizadores $TiO_2$ sintetizado con urea y $TiO_2$ P25.....	63
Figura 20. Difractogramas del $TiO_2$ P25 y $TiO_2$ sintetizados con $TiOSO_4:CO(NH_2)_2$ (mol/mol), 1:2.5 y 1:5.0, empleando isopropanol: agua (v/v), 30:70, 40:60 y 50:50... ..	65
Figura 21. Espectros IR del $TiO_2$ P25 y los catalizadores $TiO_2$ , preparado con $TiOSO_4: CO(NH_2)_2$ relación molar (mol/mol) 1:2.5 y 1:5, empleando isopropanol: agua: 30:70, 40:60 y 50:50.....	68

Figura 22. Isotermas N <sub>2</sub> de adsorción-desorción del catalizador T:U1:5(40:60) y TiO <sub>2</sub> P25.....	69
Figura 23. Distribución de tamaño de poro del catalizador T:U1:5(40:60) y TiO <sub>2</sub> P25. ....	70
Figura 24. Espectro XPS del catalizador T:U1:5(40:60).....	71
Figura 25. Espectros XPS del catalizador T:U1:5(40:60) en la región de a) Ti 2p, b) O 1s y c) C 1s. ....	73
Figura 26. Espectros de XPS del catalizador T:U1:5(40:60) en los niveles de energía de a) N 1s y b) S 2p. ....	74
Figura 27. Degradación de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L) a pH 9 empleando los catalizadores Ti: Urea con relación molar de a) (1:2.5) y b) (1:5), utilizando las proporciones de isopropanol: agua (30:70, 40:60 y 50:50). ....	76
Figura 28. Adsorción de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L) a pH 9 empleando los catalizadores Ti: Urea con relación molar de a) (1:2.5) y b) (1:5), utilizando las proporciones de isopropanol: agua (30:70, 40:60 y 50:50). ....	77
Figura 29. Reducción de materia orgánica de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L c/u) a pH 9, después de adsorción (300 min) y fotocátalisis (240 min), empleando los materiales T:U1:2.5(30:70), T:U1:2.5(40:60), T:U1:2.5(50:50), T:U1:5(30:70), T:U1:5(40:60) y T:U1:5(50:50). ....	78
Figura 30. Gráfica de efectos principales en la obtención de remoción de a) p-ASA y b) ROX por el proceso de adsorción y degradación de c) p-ASA y d) ROX por fotocátalisis.....	79

Figura 31. Gráfica de efectos principales en la obtención a) remoción de carbono orgánico total en el tratamiento de p-ASA y ROX por el proceso de adsorción y b) degradación por fotocátalisis.....	81
Figura 32. Gráfica de efectos principales en la respuesta del a) tamaño de cristalito y b) intensidad de OH. ....	82
Figura 33. Efecto del pH (5, 7 y 9) sobre el proceso de a) adsorción, b) actividad fotocatalítica y la determinación de COT para p-ASA y ROX (10 mg/L c/u) en 240 min, empleando el catalizador T:U1:5(40:60).....	84
Figura 34. Degradación de p-ASA y ROX (10 mg/L) por fotocátalisis a pH 9, empleando los catalizadores T:U1:5(40:60) y TiO <sub>2</sub> P25.....	86
Figura 35. Prueba de adsorción de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9, empleando los catalizadores T:U1:5(40:60) sintetizado con urea y TiO <sub>2</sub> P25 comercial.....	86
Figura 36. Determinación de reducción de COT en el proceso de degradación por fotocátalisis y adsorción, empleando los catalizadores T:U1:5(40:60) y TiO <sub>2</sub> P25....	87
Figura 37. Cinética de pseudo primer orden en la degradación de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9 en 180 min, empleando el catalizador sintetizado a) T:U1:5(40:60) y b) TiO <sub>2</sub> P25.....	89
Figura 38. Prueba de fotólisis en la degradación y mineralización de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9. ....	90
Figura 39. Ilustración esquemática del proceso a) adsorción y b) degradación de especies organoarsenicales empleando el catalizador TiO <sub>2</sub> . ....	91
Figura 40. Espectros FTIR del material T:U1:5(40:60) antes y después de las pruebas de adsorción y fotocátalisis de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9.....	92

Figura 41. Espectros DRX del material T:U1:5(40:60) antes y después de las pruebas de adsorción y fotocátalisis de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9.....	93
Figura 42. Espectros de XPS del material T:U1:5(40:60) sin uso, y después del proceso de adsorción y de fotocátalisis de p-ASA y ROX (10 mg/ L) a pH 9.....	95
Figura 43. Espectros de XPS en la región As 3d del material T:U1:5(40:60) después del proceso de adsorción y de su uso en la fotocátalisis.....	96
Figura 44. Degradación de (a) p-ASA y (b) ROX (10 mg/L) a pH 9 en la presencia de diferentes secuestrantes: control, ácido fórmico (HCOOH), terbutanol (t-BuOH), azida de sodio (NaN <sub>3</sub> ), nitrógeno (N <sub>2</sub> ).....	99
Figura 45. Determinación de arsénico total durante la degradación de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L), a pH 9 por fotocátalisis heterogénea, empleando el catalizador T:U1:5(40:60). .....	101
Figura 46. Cromatograma de especiación AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> y AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> en una muestra durante el proceso de degradación por fotocátalisis de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L) a pH 9. ....	103
Figura 47. Evolución de la toxicidad en la reacción de degradación de p-ASA y ROX durante el tratamiento fotocatalítico, expresada como inhibición (%) de la luminiscencia de <i>Vibrio fischeri</i> . ....	105
Figura 48. Rotífero <i>Lecane quadridentata</i> . ....	107
Figura 49. Regresión lineal IC 95 % del material TiO <sub>2</sub> sin uso, n = 5. ....	108
Figura 50. Regresión lineal IC 95 % del material TiO <sub>2</sub> adsorción, n = 5.....	109
Figura 51. Regresión lineal IC 95 % del material TiO <sub>2</sub> fotocátalisis, n =5.....	109

## Lista de tablas

Tabla 1. Dosis letal media (LD <sub>50</sub> ) oral en rata para las especies de arsénico. ....	2
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de especies de arsénico. ....	3
Tabla 3. Diseño de experimentos factorial completo general 2 <sup>2,3</sup> para la evaluación del proceso fotocatalítico del TiO <sub>2</sub> .....	32
Tabla 4. Condiciones cromatográficas para la determinación de p-ASA y ROX. ....	34
Tabla 5. Parámetros analíticos de la curva de calibración de p-ASA y ROX .....	36
Tabla 6. Condiciones de operación para la determinación de arsénico total y sus especies (AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) por HPLC-UV- AFS-HG. ....	40
Tabla 7. Parámetros analíticos de la curva de calibración de arsénico total. ....	41
Tabla 8. Parámetros analíticos de arsenito (AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ) y arsenato (AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ).....	43
Tabla 9. Rango de toxicidad aguda para <i>Lecane quadridentata</i> empleando los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sin uso, TiO <sub>2</sub> -adsorción y TiO <sub>2</sub> -fotocatálisis. ....	50
Tabla 10. Determinación de tamaño de cristalito y valor de la E <sub>g</sub> de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> relación molar Ti:Urea (1:5) sintetizadas en presencia de diferentes disolventes.....	54
Tabla 11. Condiciones evaluadas en la síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	60
Tabla 12. Factores y condiciones a evaluar en la síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	60
Tabla 13. Valores de la E <sub>g</sub> de los materiales preparados con TiOSO <sub>4</sub> :CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mol/mol) 1:2.5 y 1:5, empleando isopropanol: agua (v/v) 30:70, 40:60 y 50:50 y del TiO <sub>2</sub> Degussa P25.....	64

Tabla 14. Tamaño de cristalito de los catalizadores sintetizados a diferentes relaciones molares de (T:U) a diferente volumen de solvente (isopropanol:agua) y del TiO <sub>2</sub> Degussa P25.....	66
Tabla 15. Parámetros obtenidos por fisisorción de nitrógeno del material sintetizado T:U1:5(40:60) y el TiO <sub>2</sub> P25. ....	71
Tabla 16. Análisis químico elemental del material T:U1:5(40:60).....	75
Tabla 17. Diseño de experimentos factorial completo general 2 <sup>2,3</sup> y respuestas empleadas para el análisis de los efectos principales. ....	80
Tabla 18. Comparación en los porcentajes de degradación y constantes de velocidad de p-ASA y ROX empleando TiO <sub>2</sub> sintetizado con urea y P25.....	89
Tabla 19. Comparación en los porcentajes de degradación y constantes de velocidad de p-ASA y ROX empleando TiO <sub>2</sub> sintetizado con urea en presencia de inhibidores de ROS. ....	100
Tabla 20. Valores de toxicidad obtenidos en el ensayo agudo con TiO <sub>2</sub> sin uso, TiO <sub>2</sub> adsorción y TiO <sub>2</sub> fotocatalisis, empleando el rotífero dulceacuícola <i>Lecane quadridentata</i> .....	110

## NOMENCLATURA

$h^+$	Huecos en la banda de valencia
$\bullet OH$	Radical hidroxilo
$OH^-$	Ion hidróxido
$O_2\bullet^-$	Radical superóxido
$\mu g$	Microgramo
$\mu g As/L$	Microgramos de arsénico por litro
$\mu g/L$	Microgramo por litro
$\mu g/kg$	Microgramo por kilogramo
$\mu L$	Microlitros
$\mu m$	Micrómetro
$^\circ C$	Grados centígrados
%	Porcentaje
% p/v	Porcentaje peso volumen
p/p $^\circ$	Presión relativa
AFS-HG	Espectroscopia de fluorescencia atómica con sistema de generación de hidruros
As	Arsénico
$AsO_3^{3-}$	Arsenito ó Arsénico (III)
$AsO_4^{3-}$	Arsenato ó Arsénico (V)
BC	Banda de conducción
BET	Brauner-Emmet-Teller
BV	Banda de valencia
C	Carbono
CL <sub>10</sub>	Concentración letal que tiene un efecto en el 10 % de la población
CL <sub>50</sub>	Concentración letal media
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COT	Carbono Orgánico Total
Cr(VI)	Cromo hexavalente

EE	Energía de enlace
Eg	Energía de banda prohibida
E.U.A	Estados Unidos de América
eV	Electrón volts
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
g/L	Gramo por litro
g/mol	Gramo por mol
h	Hora
H	Hidrógeno
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HG-AFS	Espectroscopia de fluorescencia con generador de hidruro
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
HOAc	Ácido acético
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
HPLC-UV	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detector ultravioleta
HPLC-UV-AFS-HG	Cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a espectrometría de fluorescencia con sistema de generación de hidruros
IF	Intensidad de fluorescencia
kg	Kilogramo
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato di-básico de potasio
KI	Ioduro de potasio
L	Litro
LOD	Límite de detección
LOEC	Concentración mínima con efecto observado
Log P	Coefficiente de reparto
LOQ	Límite de cuantificación
m <sup>2</sup> /g	Metros cuadrados por gramo

<i>m</i>	Pendiente de la curva de calibración
M	Molaridad
mA	Miliamperio
MeOH	Metanol
mg/L	Miligramo por litro
mg/mL	Miligramo por mililitro
min	Minuto
mL	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
mm	Milímetro
mol/mol	Relación molar
MW	Microondas
N <sub>2</sub>	Nitrógeno molecular
NA	No aplica
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Urea
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
nm	Nanómetro
NOEC	Concentración sin efecto observado
NOM	Norma Oficial Mexicana
O	Oxígeno
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
p-ASA	Ácido p-arsanílico
pH	Potencial de hidrógeno
pKa	Función p de la constante de acidez
P.I	Punto isoeléctrico
ROX	Roxarsona
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TiOSO <sub>4</sub>	Oxisulfato de titanio

t <sub>R</sub>	Tiempo de retención
u.a.	Unidades arbitrarias
U.S. EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente de E. U. A.
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visible
UV-Vis DRS	Espectroscopia ultravioleta visible por reflectancia difusa
W	Watt
W/m <sup>2</sup>	Watt por metro cuadrado
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
V	Volts
v/v	Relación volumen
λ	Longitud de onda

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La problemática mundial relacionada con la calidad del agua es un punto importante a tratar, dado que, representa una amenaza presente y futura para los organismos vivos. En relación a esto, la contaminación por arsénico en las aguas subterráneas ha puesto en peligro la salud y la seguridad de millones de personas en todo el mundo <sup>[1]</sup> y como consecuencia, la búsqueda de alternativas de tratamiento o el desarrollo de tecnologías para su purificación está adquiriendo mayor importancia a nivel mundial. Siendo este metaloide (As) uno de los principales contaminantes detectados en agua potable en países como Argentina, Chile y México <sup>[2]</sup>. El nivel máximo permisible de As total en agua potable, establecido por la Organización Mundial de la Salud es de 10 µg/L <sup>[3]</sup> y el límite de As total para aguas residuales tratadas descrito por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de E. U. A. (U.S. EPA), es de 100 µg/L <sup>[4,5]</sup>.

El As es un metaloide altamente tóxico <sup>[6]</sup>. La toxicidad del As está determinada por el estado de oxidación, así como de la forma química, siendo las especies inorgánicas, las que presentan mayor toxicidad. Las principales especies detectadas de As en agua son arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), y la familia de los compuestos fenilarsónicos, como la roxarsona (ROX) y ácido p-arsanílico (p-ASA). Se ha descrito que el As III es 60 veces más tóxico que el As V para el ser humano <sup>[7]</sup>. En la Tabla 1 se indican los valores de dosis letal media ( $\text{LD}_{50}$ ) de las principales especies de As que han sido detectadas en agua subterránea <sup>[8]</sup>. Los efectos adversos del As para la salud dependen, entre otros factores de la dosis, la especie química y tiempo de exposición. Los efectos agudos (a corto plazo) van desde malestar gastrointestinal (náuseas, diarrea, dolor abdominal) hasta la muerte. La exposición crónica (a largo plazo) se asocia con irritación de la piel y de las membranas mucosas y cáncer <sup>[6]</sup>.

**Tabla 1.** Dosis letal media (LD<sub>50</sub>) oral en rata para las especies de arsénico.

Compuesto	LD <sub>50</sub> oral en rata (mg/kg)
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	14.6
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	48
p-ASA	1000
ROX	81

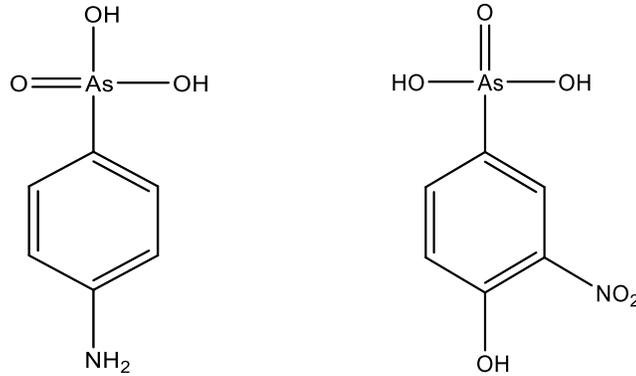
La contaminación del agua con especies organoarsenicales puede ser de origen antropogénico, destaca su amplio uso como pesticida, aditivo para piensos y medicamentos antimicrobianos en veterinaria [9].

Las especies de arsénico son compuestos ácidos débiles con alta polaridad y solubilidad en agua. Las propiedades fisicoquímicas de las especies organoarsenicales se encuentran descritas en la Tabla 2 [1,10,11]. Los valores de pKa permite identificar la especiación ácido / base de los compuestos organoarsenicales. El ácido p-arsanílico se encuentra como un catión a un pH por debajo de su pKa<sub>1</sub> (2.7), una molécula con carga neutra entre su pKa<sub>1</sub> y pKa<sub>2</sub>, y como un anión por encima de su pKa<sub>2</sub>. Por otro lado, la roxarsona se encuentra con carga neutra a un pH inferior a su pKa<sub>1</sub> (3.5), mientras que a un pH más alto que a su primera constante de disociación ácida este se vuelve con carga aniónica a través de la desprotonación de los grupos de hidroxilo y arsenato. Esta característica permite establecer las condiciones de pH para la remoción de estas especies de As.

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de especies de arsénico.

<b>Propiedad</b>	<b>Ácido p-arsanílico</b>	<b>Roxarsona</b>	<b>Arsenato (As V)</b>
<b>Masa molar (g/mol)</b>	217.05	263.04	138.92
<b>pKa</b>	pKa <sub>1</sub> : 2.7 pKa <sub>2</sub> : 4.0 pKa <sub>3</sub> : 9.1	pKa <sub>1</sub> : 3.5 pKa <sub>2</sub> : 5.7 pKa <sub>3</sub> : 9.1	pKa <sub>1</sub> : 2.3 pKa <sub>2</sub> : 6.7 pKa <sub>3</sub> : 11.6
<b>Solubilidad en agua mg/mL</b>	203.2	35.4	∞
<b>Log P</b>	- 0.17	0.60	-1.88

El ácido p-arsanílico (ácido 4-aminofenil arsónico, p-ASA, Figura 1a), se ha utilizado ampliamente en la industria avícola <sup>[1]</sup> y como tratamiento para la enteritis hemorrágica en porcinos <sup>[12]</sup>. La dosis recomendada de p-ASA es de 100 mg/kg <sup>[9,13]</sup>. La roxarsona (ácido 4-hidroxi-3-nitrofenilarsónico, ROX, Figura 1b), se utiliza en aves de corral para promover su crecimiento, en el tratamiento de la coccidiosis y para prevenir infecciones del tracto gastrointestinal. Este compuesto es administrado en pienso en dosis de 20-50 mg/kg <sup>[1,9]</sup>. La Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés), retiró la aprobación de ROX como aditivo de aves de corral en 2013. Sin embargo, la ROX se sigue utilizando ampliamente en China y otros países en desarrollo como México <sup>[12]</sup>.



a) Ácido p-arsanílico (p-ASA)

b) Roxarsona (ROX)

**Figura 1.** Estructuras químicas de compuestos organoarsenicales, derivados del ácido fenilarsónico a) p-ASA y b) ROX.

Estos compuestos organoarsenicales son derivados del ácido fenilarsónico y en su estructura se encuentra un grupo arseniato en la posición 1 y los grupos funcionales hidroxilo, nitro y amino en las posiciones *orto* y *para* [1]. El problema ambiental que relaciona estos compuestos de As es que al no ser metabolizados, son eliminados en las heces de aves sin sufrir cambios en su estructura química y por lo tanto, tienden a acumularse en el suelo y por escorrentía llegar a contaminar los mantos acuíferos [14]. El contenido de As en el estiércol de aves se ha encontrado entre 14.0 y 89.3 mg As/kg de acuerdo a estudios realizados en Estados Unidos y China [12]. En los últimos años ha tomado especial relevancia el empleo alternativo de abono orgánico de estiércol de ave [15] por su alto contenido en nitrógeno y fósforo [16]. Sin embargo, el uso de p-ASA y ROX como aditivos para piensos en aves, torna a esta actividad como discutible, ya que son compuestos muy solubles en agua (p-ASA 203.2 mg/mL; ROX 35.4 mg/mL) [10,11], representando entre el 36 y 75% de As total biodisponible en agua. Por lo que existe evidencia de que estos compuestos de As pueden permanecer en la superficie del suelo, como también puede ser movilizados por los procesos de lixiviación y escorrentía hacia estratos más profundos del suelo

agrícola y provocar contaminación por As en las aguas superficiales debido a su carácter recalcitrante [17]. La ROX ha sido detectada en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales en concentraciones de 2 µg/L de acuerdo a un estudio realizado en Estados Unidos [18].

Dentro de los procesos empleados para remover las especies de arsénico en agua se encuentran los procesos de adsorción y el empleo de resinas de intercambio iónico [19]. La eficiencia de remoción de los compuestos de As depende del pH de la disolución y del material o resina empleado. Además, estos procesos de tratamiento no son eficientes para  $\text{AsO}_3^{3-}$  y el tiempo de vida de las resinas de intercambio es bajo. La presencia de aniones como fosfato, sulfatos, nitratos o los sólidos disueltos en agua reducen la eficiencia de remoción de los compuestos de As por competencia de sitios activos en el material adsorbente. Por ejemplo, se ha descrito que los iones fosfato reducen considerablemente la adsorción de ROX en agua con el empleo de montmorillonita. La capacidad de adsorción de ROX empleando este material adsorbente disminuyó en 28% en presencia de los iones fosfato [20].

Un tratamiento alternativo para la remoción de especies de arsénico son los procesos avanzados de oxidación (PAO), definidos como aquellas tecnologías que utilizan el poder oxidante del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Estos procesos han recibido cada vez una mayor relevancia en la investigación y el desarrollo de tratamientos alternativos para la eliminación o degradación de contaminantes tóxicos en agua. Además, se han utilizado como tratamiento previo para convertir los contaminantes recalcitrantes en compuestos biodegradables que luego pueden tratarse mediante métodos convencionales. La fotocatalisis heterogénea se encuentra dentro de los PAO y ha mostrado una elevada eficiencia en la oxidación de  $\text{AsO}_3^{3-}$  a  $\text{AsO}_4^{3-}$  [21]. En el caso de la ROX, se ha descrito que se degrada durante el tratamiento fotocatalítico generando intermediarios como o-nitrofenol, catecol y benzoquinona. Los subproductos descritos durante este tratamiento por la acción del radical  $\cdot\text{OH}$  son el  $\text{AsO}_4^{3-}$  y ácidos carboxílicos como el ácido maleico, ácido malónico, ácido oxálico [22,23].

El  $\text{TiO}_2$  es el semiconductor más ampliamente utilizado en fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes, debido a su alta actividad fotocatalítica bajo radiación UV, baja toxicidad, alta estabilidad química y bajo costo [22, 24].

Uno de los aspectos críticos que determinan las características de un catalizador y por lo tanto su actividad es el método de síntesis [25]. La precipitación controlada es un método atractivo para llevar a cabo la síntesis del  $\text{TiO}_2$ , por emplear bajos volúmenes de disolventes orgánicos, sencillo, rápido y de bajo costo. En este método se parte de la disolución de una sal inorgánica de titanio a la que se le adiciona controladamente un agente precipitante como urea, que se requiere para que suceda la reacción de hidrólisis [26]. La principal ventaja del empleo de urea frente a otros agentes precipitantes es que en disolución acuosa se descompone a temperaturas mayores a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , produciendo los iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) *in situ* que son suministrados gradualmente al medio de reacción para llevar a cabo la precipitación lenta y homogénea del  $\text{TiO}_2$ , lo que permite la obtención de nanopartículas con mayor cristalinidad, tamaño y morfología uniforme [25, 27].

El método de síntesis por precipitación controlada puede ser asistido por microondas permitiendo mayor velocidad de calentamiento, reduciendo el tiempo de reacción en comparación con las rutas de calentamiento convencionales [25, 28, 29].

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis del catalizador  $\text{TiO}_2$  mediante el método de precipitación controlada con urea asistido por microondas, y se evaluó su actividad fotocatalítica bajo radiación UV en la degradación de los compuestos organoarsenicales en mezcla (p-ASA y ROX). El seguimiento de la reacción durante el tratamiento se llevó a cabo por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detección UV. Mediante HPLC con detector de espectroscopia de fluorescencia atómica y sistema de generación de hidruro (HPLC-UV-AFS-HG), se evaluó la concentración de los subproductos de As generados durante la oxidación fotocatalítica. La determinación de Carbono Orgánico Total (COT) se llevó a cabo para el seguimiento del grado de mineralización de los compuestos y la toxicidad del efluente durante la reacción de fotocatalisis mediante pruebas de toxicidad *in vitro* con *Vibrio fischeri*. También se evaluó el potencial efecto ecotoxicológico que este

catalizador presentó después de ser utilizado en la remoción de los contaminantes de As, ya que las especies de As quedaron adsorbidas en la superficie del catalizador por su alta afinidad por este material <sup>[22]</sup>; para tal efecto se realizaron pruebas de toxicidad *in vivo* empleando el rotífero de agua dulce *Lecane quadridentata* <sup>[30, 31, 32]</sup>.

## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 Síntesis de TiO<sub>2</sub> mediante el método de precipitación controlada y su uso en fotocatalisis

Parida *et al.* en 2009, sintetizaron TiO<sub>2</sub> mesoporoso dopado con nitrógeno por el método de co-precipitación. Para la reacción se disolvió la urea en una disolución acuosa que contenía oxisulfato de titanio y ácido sulfúrico, posteriormente se adicionó etanol en un baño de agua con hielo. La composición molar de TiOSO<sub>4</sub>: agua: urea: etanol fue 1: 86: 45: 24. La mezcla de la solución se mantuvo en agitación durante 3 h. Posteriormente la mezcla se calentó a 80 ° C durante 5 h. El precipitado obtenido se secó a 80 ° C durante 10 h y se llevó a cabo el tratamiento térmico a 400 ° C durante 2 h. Los materiales presentaron la fase anatasa, con tamaños de cristalito entre 9 y 12 nm. La morfología de los materiales fueron partículas esféricas de 500 nm, incorporándose 0.91 % de nitrógeno, con área superficial de 89 m<sup>2</sup>/g y tamaño de poro de 5.6 nm. Mediante XPS se confirmó la sustitución atómica de oxígeno por nitrógeno en la red cristalina de TiO<sub>2</sub>. El material fue evaluado en la degradación de colorantes orgánicos: azul de metileno y naranja de metilo bajo radiación visible, alcanzando porcentajes de degradación de 67 y 59 % respectivamente, en 4 h. Estos resultados fueron comparados con la actividad del material Degussa P25 logrando 23 y 19 % de degradación respectivamente. Los resultados confirman que el material dopado con N presenta mayor actividad fotocatalítica en la región visible <sup>[33]</sup>.

Shao *et al.* en 2013, sintetizaron nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante precipitación utilizando como precursores oxisulfato de titanio (TiOSO<sub>4</sub>), urea como agente precipitante, y el tensoactivo catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente estructurante (para favorecer la formación de nanotubos). La morfología de las muestras se controló efectivamente a través de la adición de diferentes cantidades de CTAB.

La relación molar de  $\text{TiOSO}_4$ :CTAB:urea:etanol: $\text{H}_2\text{O}$  fue 1:(0, 0.025,0.05,0.075,0.1):5:42.93:138.89. La reacción se llevó a cabo a  $80^\circ\text{C}$  con agitación por 8 h. El producto sólido se obtuvo por decantación y filtración, posteriormente se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. En todos los casos se obtuvo la fase cristalina anatasa. El material con relación molar 0.075 CTAB/ $\text{TiOSO}_4$  presentó mayor área superficial específica  $74.3 \text{ m}^2/\text{g}$  y menor tamaño de cristalito  $12.2 \text{ nm}$ . La actividad fotocatalítica del catalizador se evaluó en la degradación de agua residual provenientes de la fabricación de papel caracterizada por un alto contenido de lignina, y con  $500 \text{ mg/L}$  de demanda química de oxígeno (DQO). El resultado fue 73 y 99.5 % de remoción de DQO y de degradación del colorante negro de las aguas residuales bajo radiación UV (lámpara de Hg) en 12 h de reacción empleando  $1.0 \text{ g/L}$  de catalizador a pH 3.0. El  $\text{TiO}_2$  sintetizado exhibió mayor respuesta fotocatalítica que el material comercial P25 en el mismo tiempo de reacción (31.8 y 68.2 %, respectivamente) <sup>[34]</sup>.

Song *et al.* en 2014, sintetizaron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con forma de flor, por el método de precipitación empleando hexafluorotitanato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  como precursor de titanio y urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (0.5 M) como agente precipitante. La disolución se mantuvo en agitación a  $90^\circ\text{C}$  durante 30 min. El precipitado se lavó con agua desionizada y posteriormente se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 5 h. Por último, se calcinó en una atmósfera de aire a  $550^\circ\text{C}$  durante 2 h. Se obtuvo la fase cristalina anatasa con un diámetro de poro de 10-13 nm. El catalizador se evaluó en la degradación de rodamina B bajo radiación UV (300 W) alcanzando 91.4% de degradación en 40 min de reacción <sup>[35]</sup>.

Yang *et al.* en 2014, sintetizaron  $\text{TiO}_2$  micro/ nanoestructuradas (NTMs) por el método hidrotermal mediante la reacción de precipitación empleando 2 mmol de sulfato de titanio  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  y 4 mmol de urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  en 40 mL de agua desionizada. La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 h. Posteriormente se realizó el calentamiento asistido por de microondas a  $180^\circ\text{C}$  durante 30 min. El precipitado obtenido se lavó con agua desionizada y etanol posteriormente se secó a  $70^\circ\text{C}$

durante 5 h. El material presentó la fase cristalina anatasa, tamaño promedio de cristalito de 9.4 nm. La morfología del material fue esférica con tamaño de nanopartículas entre 5 y 10 nm y una distribución mesoporosa con un área superficial específica de 124 m<sup>2</sup>/g. El catalizador se evaluó en la reducción de Cr (VI) y en la degradación de naranja de metilo a pH 4 bajo radiación UV (365 nm, 300 W) durante 60 min de reacción, obteniendo 98% de remoción de Cr(VI) y 100% de degradación de naranja de metilo. La actividad fotocatalítica se comparó con la del TiO<sub>2</sub> P25. Las constantes de velocidad ( $K_{app}$ ) de pseudo primer orden fueron para P25 de 1.9 y 0.44 min<sup>-1</sup> para Cr(VI) y naranja de metilo, respectivamente; en comparación con las  $k_{app}$  empleando NTMs que fueron de 11.6 y 2.9 min<sup>-1</sup>, respectivamente. El catalizador preparado por precipitación controlada presentó actividad superior con respecto al material comercial, lo cual fue atribuido a su mayor área superficial y menor tamaño de cristalito [36].

Yang *et al.* en 2015, sintetizaron microesferas de TiO<sub>2</sub> en una ruta asistida por microondas, empleando como precursor de titanio, oxisulfato de titanio TiOSO<sub>4</sub> y urea CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Se disolvió 2 mmol TiOSO<sub>4</sub> y 4 mmol de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en 40 mL de agua desionizada: etanol (1:1). La solución acuosa se calentó en microondas a 120 °C durante 30 min. El precipitado se lavó con agua desionizada y etanol. Posteriormente se secó a 70 °C durante 5 h. El material mostró estructura cristalina de fase tetragonal anatasa, con tamaño promedio de ~ 0.5 μm de diámetro. El uso de solvente favoreció la formación de microesferas con superficie lisa. El área superficial que se obtuvo fue 141 m<sup>2</sup>/g y el tamaño de poro entre 3 y 5 nm con distribución mesoporosa. Se evaluó la reutilización del material en la eliminación de Cr(VI) y azul de metileno en agua residual bajo radiación UV (lámpara de mercurio de 300 W, λ=365 nm). Se obtuvo 75 y 92% de remoción, respectivamente durante los tres ciclos (90 min de radiación por ciclo) [37].

### 1.1.2 Degradación de compuestos organoarsenicales por procesos avanzados de oxidación (PAO) y fotocatalisis heterogénea

Zheng *et al.* en 2010, llevaron a cabo la degradación de ácido fenilarsónico (AF) por fotocatalisis heterogénea empleando TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (área específica de 50 m<sup>2</sup>/g) como catalizador. Los experimentos se llevaron a cabo con 0.1 g/L del catalizador en 100 mL de solución acuosa de AF 38 μmol/L (10 mg/L). La suspensión resultante se agitó en oscuridad durante 1 h. La solución se saturó con el gas deseado mediante purga (aire, oxígeno o argón) durante 15 min antes de la irradiación. La irradiación de la suspensión se llevó a cabo con 15 lámparas de mercurio de baja presión recubiertas de fósforo ( $\lambda=350$  nm) con una intensidad máxima de luz incidente ( $5.2 \pm 0.1 \times 10^6$  fotones / s / cm<sup>3</sup>). Se obtuvo la degradación completa de AF en presencia de oxígeno durante 20 min de reacción. La disminución de la concentración de AF del 10-20 % sin radiación UV fue por la adsorción del contaminante en la superficie del TiO<sub>2</sub>. La velocidad de degradación en función del pH de la solución (3,5, 6.5, 9 y 11), mostró mejor respuesta a pH 6.5 con una constante de velocidad de  $0.68 \pm 0.10$  min<sup>-1</sup>. En este estudio encontraron como subproducto de degradación arsenato (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), así como otros subproductos orgánicos (fenol, catecol e hidroquinona). Además, reportan el balance de masas del arsénico total durante el proceso de degradación que fue de 80 a 90 % y que estuvo relacionado con la adsorción de AF en la superficie del TiO<sub>2</sub> [38].

Lu *et al.* en 2014, llevaron a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> nano comercial HTTi-01-D de área superficial 300 m<sup>2</sup>/g en la degradación de ROX bajo radiación UV (potencia de 16 W y 315 nm >  $\lambda$  > 280 nm). Los experimentos se llevaron a cabo en un tiempo de reacción de 4 h empleando 0.1 g de catalizador en 50 mL de solución acuosa de ROX a pH de 2, 4, 6, 8 y 10 y con concentraciones iniciales de contaminante de 15, 20, 25, 30 y 35 mg/L. El pH tuvo un efecto importante en la degradación fotocatalítica y adsorción del compuesto de As. Para una disolución de ROX de concentración inicial 35 mg/L se obtuvo degradación de 53.74 % en 240 min a pH 10; sin embargo, la cantidad de ROX que se adsorbió fue

de 28% en estas condiciones de reacción. Durante la degradación fotocatalítica de ROX se identificaron intermediarios como o-nitrofenol, catecol y benzoquinona. El principal subproducto de As derivado de la degradación de ROX fue arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Sin embargo, la degradación completa de ROX por el proceso fotocatalítico se logró después de 7 h bajo radiación UV [22].

Zheng *et al.* en 2014, llevaron a cabo la degradación fotocatalítica de p-ASA y ROX de manera individual bajo radiación UV (15 lámparas de Hg de 350 nm, intensidad luminosa =  $5.2 \pm 0.1 \times 10^6$  fotones / s /  $\text{cm}^3$ ) empleando como catalizador  $\text{TiO}_2$  P25 (área superficial específica 50  $\text{m}^2/\text{g}$ ). La cantidad de catalizador fue de 0.10 g/L y la concentración inicial del compuesto fue 38  $\mu\text{mol/L}$  (10 mg/L ROX y 8.2 mg/L p-ASA). Se evaluó el efecto del pH sobre la degradación y adsorción de p-ASA y ROX en un rango de pH entre 3.5 y 11.5. La mayor adsorción alcanzada para ROX fue de 95% a pH 3.5, mientras que para p-ASA fue de 98 % a pH 7.6. Por otra parte, la degradación fotocatalítica para ROX y p-ASA se vio favorecida a pH 6.5 alcanzando 100 % de degradación en 30 min y presentando una constante de velocidad de  $1.50 \pm 0.20 \mu\text{M}/\text{min}$  (p-ASA) y  $2.80 \pm 0.20 \mu\text{M}/\text{min}$  (ROX). En ese sentido realizaron pruebas control sin radiación UV indicando que 20 y 25 % de ROX y p-ASA se adsorben en el  $\text{TiO}_2$  en esas condiciones experimentales. Durante la degradación por fotocatálisis se identificó la formación de arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) como subproducto de la reacción [39].

Adak *et al.* en 2015, evaluaron la efectividad del proceso de oxidación UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para el tratamiento de ROX y nitarsona (NIT) de manera individual en agua residual agrícola. El proceso se llevó a cabo con disoluciones de ROX y NIT de 100 mg/L c/u. La radiación UV empleada fue 253.7 nm y las relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :compuesto organoarsenical evaluadas fueron 1:1, 5:1, 10:1, 25:1, 50:1, 60:1, 70:1, 80:1, y 100:1. La degradación del 99.5% de los compuestos organoarsenicales ROX y NIT mediante el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  se obtuvo empleando la relación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :compuesto organoarsenical (50:1), a pH 6.7, 260  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  de radiación acumulada durante 60 min de reacción. En el caso de las muestras de agua residual

agrícola, en el proceso de oxidación fue afectada por la alcalinidad (bicarbonatos) y la materia orgánica disuelta, reduciendo el porcentaje de oxidación de compuestos organoarsenicales debido al secuestro de radicales hidroxilo [3].

Xie *et al.* en 2016, degradaron p-ASA, en agua y lixiviados de suelo mediante el proceso Fenton. Durante la reacción se evaluó el efecto del pH de la disolución, las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , y la presencia de materia orgánica disuelta (DOM) sobre la eficiencia del proceso. Para una concentración inicial de 10 mg As/L de p-ASA en solución acuosa se obtuvo un porcentaje de oxidación de p-ASA a As(V) mayor a 99% en 30 min de reacción empleando 0.53 mmol/L  $\text{Fe}^{2+}$ , 2.12 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH 3.0. El porcentaje de mineralización alcanzado en 30 min de reacción fue de 12.4%. La presencia de ácido húmico en los lixiviados de suelo disminuyó el porcentaje de oxidación de p-ASA debido al secuestro de  $\cdot\text{OH}$  y la reducción del proceso de adsorción de  $\text{AsO}_4^{3-}$  por la adsorción competitiva de la materia orgánica sobre el hidróxido férrico, incrementando con ello, la concentración requerida de  $\text{Fe}^{2+}$  (10.0 mmol/L) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40.0 mmol/L) en un tiempo de tratamiento mayor (120 min) para lograr una oxidación casi completa de p-ASA. Sin embargo, los niveles de As residual en la solución de los lixiviados se mantuvieron  $<70.0 \mu\text{g As/L}$  lo cual cumple con el límite establecido de As (100  $\mu\text{g/L}$ ) para agua residual tratada para su uso en irrigación recomendado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de E. U. A. (U.S. EPA) [5, 4].

## 1.2 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) como UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton y fotocátalisis heterogénea se han empleado como alternativas de tratamiento de aguas para la remoción de compuestos organoarsenicales (AF, ROX, p-ASA y NIT), alcanzando porcentajes de degradación entre 53.7- 100 % en tiempos de reacción entre 20-420 min; en la mayoría de los trabajos publicados no se describe el grado de mineralización alcanzado, con excepción del proceso Fenton empleado para la degradación de p-ASA donde se obtuvo 12.4 % de mineralización en 30 min [4].

En el caso de la fotocátalisis heterogénea, se ha evaluado la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> comercial del tipo nano y P25 en la degradación de ROX entre (10 y 35 mg/L) bajo radiación UV (280 y 350 nm). La remoción completa de ROX fue favorecida a pH alcalino (7.5-10.0) en tiempos de reacción entre 20 y 240 min y se detectó cómo subproducto de reacción la formación de la especie AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Sin embargo, el proceso asistido por TiO<sub>2</sub>/UV que describe un tiempo de reacción de 30 min emplea radiación UV de 15 lámparas de mercurio, lo que no lo hace un proceso sustentable. Por otro lado, en estos estudios de degradación fotocatalítica se encontró que adicionalmente se adsorbían las especies de ROX y p-ASA en la superficie del catalizador (aproximadamente entre 20 – 28 %), además en un estudio se reporta que el balance de masa del As total durante el proceso de degradación fue de 80 a 90 % relacionado el 10% restante con la adsorción de As en la superficie del catalizador, mostrando que estos contaminantes presentan una alta afinidad por materiales a base de TiO<sub>2</sub>. Así mismo se ha descrito que el valor de pH afecta el proceso de remoción de especies de arsénico por adsorción y degradación, debido a la atracción electrostática entre la superficie del catalizador y la forma predominante de los contaminantes de As en solución, donde el proceso de adsorción se vio favorecida a pH entre 3.5 – 7.6, mientras que el proceso de degradación lo fue a pH 6.5 – 11.5.

Por otro lado, el método de precipitación controlada ha sido utilizado para preparar  $\text{TiO}_2$  empleando como precursores de titanio:  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$  y  $\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  con urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como agente precipitante y disolvente agua o agua desionizada y etanol (1:1). El material preparado por esta ruta presentó la fase anatasa con tamaño de cristalito de 9.4 nm, y área superficial entre 124 y 141  $\text{m}^2/\text{g}$ . La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  sintetizado ha sido evaluada en la degradación de colorantes orgánicos y agua residual alcanzando en la mayoría de los casos porcentajes de remoción entre 75 y 100 %, bajo radiación UV en tiempos de reacción entre 60 y 90 min. Además, un estudio describe la degradación de colorantes orgánicos empleando radiación visible con porcentajes entre 59 y 67 %. En algunos de estos trabajos se mejoró su actividad con respecto a la del material P25.

De manera que a la fecha no se han encontrado estudios donde se lleve a cabo la degradación de la mezcla de p-ASA y ROX usando como catalizador  $\text{TiO}_2$  sintetizado por precipitación controlada con urea asistida por microondas. Además, cabe resaltar que, aunque se ha llevado a cabo la degradación de estos compuestos organoarsenicales por PAO como la fotocatálisis heterogénea empleando  $\text{TiO}_2$  comercial como catalizador, no se ha descrito el porcentaje de mineralización o el efecto ecotoxicológico que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pudiesen presentar por la adsorción de las especies de As en su superficie durante el proceso fotocatalítico, dada la alta afinidad que presenta el  $\text{TiO}_2$  por los compuestos de As.

### 1.3 HIPÓTESIS

La degradación y mineralización completa de p-ASA y ROX en mezcla, se lleva a cabo empleando el catalizador  $\text{TiO}_2$  sintetizado por precipitación controlada con urea.

### 1.4 OBJETIVO GENERAL

Degradar y mineralizar p-ASA y ROX en mezcla empleando el catalizador  $\text{TiO}_2$  preparado por precipitación controlada con urea.

### 1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar  $\text{TiO}_2$  por el método de precipitación controlada con urea asistido por microondas.
- Caracterizar los materiales obtenidos por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis con DRS), fisorción de  $\text{N}_2$  (método BET), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y análisis químico elemental.
- Evaluar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  en la degradación y mineralización de compuestos organoarsenicales (p-ASA y ROX) en mezcla bajo radiación UV mediante el seguimiento de la reacción por HPLC con detector UV y determinación de carbono orgánico total (COT).
- Determinar los subproductos de degradación de arsénico mediante HPLC con detector de espectroscopia de fluorescencia atómica con sistema de generación de hidruro (HPLC-UV-AFS-HG).
- Realizar las pruebas control de adsorción y fotólisis de p-ASA y ROX en mezcla, bajo las mejores condiciones de reacción encontradas durante el tratamiento de estos contaminantes por fotocatalisis heterogénea.
- Comparar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  preparado por precipitación

controlada con urea con la del TiO<sub>2</sub> P25, bajo las mejores condiciones de reacción encontradas durante el tratamiento por fotocatalisis heterogénea.

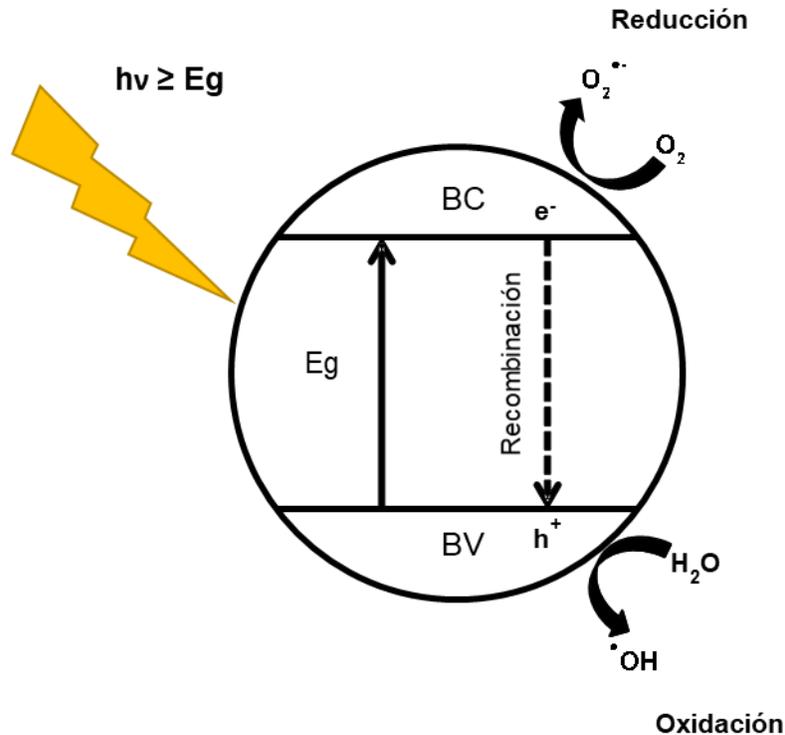
- Explicar el mecanismo de degradación de p-ASA y ROX empleando el TiO<sub>2</sub> sintetizado por precipitación controlada con urea.
- Evaluar la toxicidad del efluente tratado por fotocatalisis mediante las pruebas de inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri*.
- Evaluar el efecto ecotoxicológico de TiO<sub>2</sub> que pudiera generar durante el proceso de remoción de p-ASA y ROX mediante pruebas de toxicidad *in vivo* empleando el rotífero acuático *Lecane quadridentata*.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de los procesos avanzados de oxidación (PAO), definidos como aquellas tecnologías que generan radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) para la oxidación de contaminantes orgánicos <sup>[40]</sup>. Este proceso (Figura 2) consiste en la absorción directa o indirecta de fotones de luz UV y/o visible por un sólido semiconductor de banda ancha ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) como el  $\text{TiO}_2$ . Cuando el semiconductor es iluminado con radiación de energía igual o superior a la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) se produce la absorción de fotones por parte del semiconductor, produciéndose la transición de electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia a la banda de conducción, con la generación del par electrón-hueco ( $e^- / h^+$ ), que participan en reacciones óxido-reducción en la superficie del catalizador. En la aplicación de este proceso para eliminación de contaminantes orgánicos en agua, los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) en la banda de valencia pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o reaccionar con iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) o moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbidos formando los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), especies oxidantes responsables de la degradación y mineralización del contaminante tratado <sup>[28]</sup>. Por otra parte, los electrones ( $e^-$ ) generados en la banda de conducción, pueden reducir el oxígeno presente en la suspensión para formar el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), agente altamente oxidante empleado como tratamiento para convertir los contaminantes recalcitrantes en compuestos biodegradables <sup>[29]</sup>.



**Figura 2.** Proceso fotocatalítico en una partícula de un semiconductor.

El proceso fotocatalítico se puede describir que ocurre en cinco etapas: [24]

1. Transferencia de los contaminantes hacia la superficie del semiconductor.
2. Adsorción de los contaminantes en la superficie del semiconductor.
3. Reacciones de oxidación-reducción sobre los contaminantes adsorbidos en la superficie del semiconductor.
4. Desorción de los contaminantes hacia el centro de la suspensión.
5. Degradación de los contaminantes.

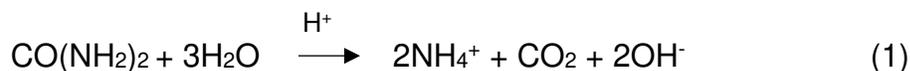
El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el semiconductor más utilizado en fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes. Algunas características que influyen en la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  son la alta estabilidad química, la resistencia fotoquímica, bajo costo, baja toxicidad y alta actividad fotocatalítica bajo radiación UV [22, 24, 42]. El  $\text{TiO}_2$  existe en tres fases

cristalinas: anatasa, brookita y rutilo, siendo la anatasa la fase que exhibe la mayor actividad fotocatalítica al presentar una superficie altamente reactiva y ser termodinámicamente estable [41, 42].

## 2.2 Método de precipitación controlada

Uno de los aspectos críticos que determinan la actividad del catalizador es el método de síntesis. Para la preparación del TiO<sub>2</sub> se han descrito los métodos (a) hidrotermal, (b) deposición electroquímica, (c) sol-gel, (d) deposición química de vapor, (e) combustión y, (f) precipitación controlada [25].

En el proceso de síntesis por precipitación controlada se parte de la disolución en medio acuoso de una sal inorgánica de titanio. Se adiciona a la disolución de manera controlada, un agente precipitante como puede ser NaOH, NH<sub>4</sub>OH, o urea, los cuales proporcionan los iones hidróxido al medio para llevar a cabo la reacción de hidrólisis [24]. La principal ventaja del uso de urea frente a otros agentes precipitantes es que este compuesto en medio ácido (ácido sulfúrico), se hidroliza produciendo ion amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y la liberación gradual de iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) al medio de reacción favore la precipitación lenta y homogénea del TiO<sub>2</sub>, lo que permite la obtención de nanopartículas de mayor cristalinidad, tamaño y morfología uniforme [25, 27]. En las ecuaciones (1 y 2) se describe el método de síntesis por precipitación controlada empleando urea como agente precipitante [25, 36]. Debido a que el método de síntesis por precipitación controlada requiere control de la temperatura durante el proceso de reacción, éste puede ser asistido por microondas [36, 37].



### 2.3 Síntesis asistida por microondas

Se denomina microondas a las ondas electromagnéticas de alta frecuencia que se encuentran entre las regiones de radio y las regiones infrarrojas del espectro electromagnético (sus frecuencias oscilan entre 0.3 y 300 GHz). Estas ondas contienen campos eléctricos y magnéticos que se propagan en la misma dirección perpendicular entre sí. En contraste con el calentamiento convencional, donde el calor penetra lentamente desde el exterior hacia el interior de la molécula, el calentamiento por microondas por pérdida dieléctrica se produce directamente desde el interior de la molécula. Por lo tanto, el calor aparece justo en el núcleo de la molécula y se extiende desde el interior hacia el exterior de la misma. Después de interactuar con la materia y las microondas pueden ser reflejadas o absorbidas por el material. Las moléculas polares tienen momentos con dipolos moleculares que interactúan con la radiación electromagnética de alta frecuencia a 2450 MHz, los dipolos se alinean y aleatorizan  $4.9 \times 10^9$  veces por segundo. Esta interacción hace que las moléculas vibren y giren, lo que a su vez hace que la disolución se caliente [43]. En este estudio, las moléculas polares como el agua y el isopropanol se usaron como disolventes en la síntesis de  $\text{TiO}_2$ .

La síntesis de nanomateriales asistido por microondas es una ruta prometedora que permite una velocidad mayor y corto tiempo de reacción en comparación con las rutas de calentamiento convencional. Por lo tanto, se encuentra que el método de precipitación controlada asistido por microondas que permite la obtención de nanoestructuras con una distribución de tamaño de partícula y una morfología uniforme [27, 28, 29].

## CAPÍTULO 3

### SÍNTESIS DEL TiO<sub>2</sub>

#### 3.1 Materiales y métodos

##### 3.1.1 Reactivos

- Oxisulfato de titanio (IV)  $\geq 29$  % (TiOSO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich)
- Urea  $\geq 99.0$  % (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Sigma Aldrich)
- Isopropanol 99.8 % ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, Tedia)
- Ácido sulfúrico concentrado 96-98 % (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DEQ)
- Agua bidestilada
- Alcohol etílico absoluto 99.95 % (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, J.T. Baker)

##### 3.1.2 Materiales

- Matraz bola fondo plano (Pyrex)
- Plancha de calentamiento IKA (C-MAG HS 10)
- Pipetas Pasteur de transferencia (VWS)
- Vasos de precipitado 50 mL (Pyrex)
- Probeta graduada de 50 mL (Pyrex)
- Balanza analítica Legibilidad 0.0001 g, Ohaus Pioneer
- Horno de microondas MARS 6 (CEM)
- Bomba de vacío HIGH VACUM PUMP LAV 3 (Fischer Technical Company)
- Estufa aireada (Quality Lab Inc, modelo 30 GC Lab Oven)
- Papel filtro # 40 (WHATMAN™, diámetro 125 mm)
- Mufla (Barnstead Thermolyne, modelo 47900)
- Equipo de filtración (Pyrex)

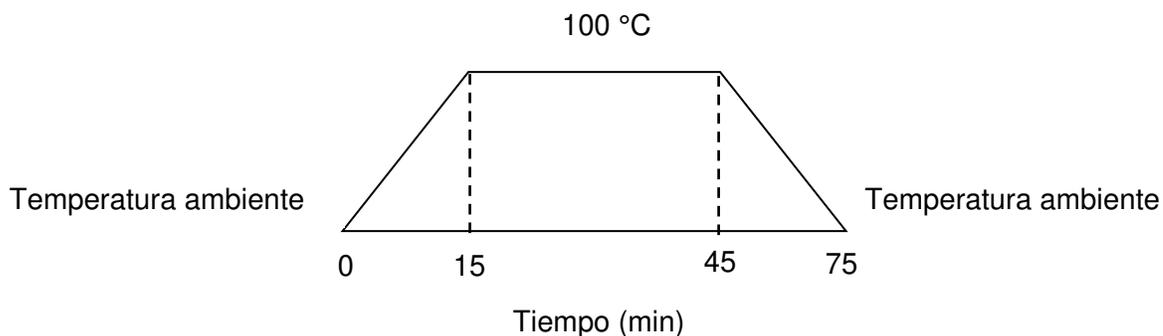
### **3.2 Evaluación preliminar de condiciones de síntesis para la obtención de TiO<sub>2</sub> por precipitación controlada asistido por microondas**

Para llevar a cabo la síntesis por precipitación controlada de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> se realizaron pruebas preliminares empleando una relación molar del precursor de oxisulfato de titanio: urea (1:5). Los solventes empleados fueron: agua, y la combinación de etanol: agua e isopropanol: agua en una relación de 40:60 (v/v) para ambos, respectivamente. La mezcla de los reactivos mencionados en la sección 3.1.1, se acidificó con 250  $\mu$ L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se dejó en agitación 2 h. El proceso fue asistido por microondas a 100 °C durante 45 min empleando una rampa de calentamiento (Figura 3).

### **3.3 Síntesis de TiO<sub>2</sub> por precipitación controlada empleando isopropanol como disolvente**

1. La síntesis de TiO<sub>2</sub> con urea se realizó en un matraz de bola fondo plano, se disolvió 2.5 g de TiOSO<sub>4</sub>, en 30 mL de agua bidestilada, 250  $\mu$ L de ácido sulfúrico concentrado e isopropanol en cantidades de 30, 40 y 50 mL a una relación (v/v) hasta completar 100 mL con agua bidestilada manteniendo en agitación durante 1 h [24, 41].
2. Se disolvió 2.35 y 4.69 g de urea en 30 mL de agua bidestilada. Esta disolución se agregó gota a gota y se mantuvo en agitación constante durante 1 h. La relación molar del precursor de titanio (TiOSO<sub>4</sub>) y el agente precipitante (urea) fue de 1:2.5 y 1:5. El valor final de pH en la disolución de los precursores de síntesis fue de  $\leq 2$ .
3. La solución obtenida se transfirió a los vasos de teflón y el proceso fue asistido en microondas empleando rampa de calentamiento a 100 °C durante 45 min (Figura 3).
4. El polvo obtenido se filtró y se lavó con agua bidestilada y posteriormente se secó a 60 °C por 20 h en estufa.

5. El material se calcinó a temperatura de 450 °C por 4 h.



**Figura 3** Rampa de calentamiento para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  con urea asistida por microondas.

### 3.4 Caracterización

#### 3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica no destructiva donde un haz de electrones, en la región de energía de 0.2 - 40 keV, se enfoca y se genera un barrido en la superficie de la muestra cerca de 0.4 - 5 nm para transformar a una imagen de alta resolución. La imagen puede estar formada por los electrones secundarios emitidos por la interacción del haz incidente con la muestra. Esta interacción proporciona información de la topografía de la superficie. La diferencia de contraste producida por los electrones emitidos a diferentes alturas (campo de penetración) produce una apariencia tridimensional en la imagen. Sin embargo, las imágenes también pueden estar formadas por electrones dispersados elásticamente (electrones retrodispersados) y en tal caso la imagen contiene información sobre la composición de la muestra, ya que el contraste se debe a la interacción electrón-átomo, por lo que es sensible a la masa atómica <sup>[44]</sup>. Para el análisis por SEM, se utilizó un equipo JSM-6701F (JEOL) a 8 kV. Las muestras se dispersaron con etanol, sobre una superficie de aluminio (3 x 3 mm) a una distancia de trabajo de 5 mm.

### 3.4.2 Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis con DRS)

Esta técnica instrumental determina la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de un fotocatalizador en polvo mediante espectroscopia UV/Vis de reflectancia difusa (DRS), a partir del espectro de reflectancia ( $R$ ) del material.

La banda óptica ( $E_g$ ) de un semiconductor sólido se puede determinar con mayor precisión a partir de la intersección de la tangente extrapolada de la gráfica de la función logarítmica ( $\ln \alpha / S$ ) contra la energía de fotones absorbida ( $h\nu$ ), donde  $\alpha$  y  $S$  representan absorción y coeficiente de dispersión, respectivamente. Los espectros de los catalizadores preparados en polvo se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa Evolution 300 PC (Nicolet) con una esfera de integración Praying Mantis y el material de referencia utilizado fue sulfato de bario. El espectro se registra en un intervalo de 200-800 nm. En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, de esta manera es posible conocer el valor  $E_g$  (energía de banda prohibida) de los semiconductores. La relación  $\alpha/S$  se puede calcular a partir de la reflectancia experimental mediante la ecuación de Kubelka-Munk ecuación (3) [42, 44].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

En donde:

$F(R)$  = es la función de reflectancia difusa

### 3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica útil para la identificación de fases cristalinas en una muestra. Para ello se realiza la medición de la intensidad de los rayos X diseminados sobre la superficie de un cristal que se difracta en un ángulo de  $2\theta$  y las ondas dispersas en átomos en diferentes posiciones llegan al detector. La

información estructural en cristales se determina con la ayuda de la ecuación de Bragg, que describe el principio de la difracción de rayos X en términos de una reflexión de los rayos X por conjuntos de planos reticulares ecuación (4):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (4)$$

Donde:

$n$  = es el orden de difracción y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por planos adyacentes

$\lambda$  = es la longitud de onda del fotón incidente

$d$  = es la distancia interplanar

$\theta$  = es el ángulo de difracción

El análisis de Bragg trata a los rayos X como una reflexión de espejo en los planos reticulares. A medida que los rayos X penetran en el interior del material, se producen múltiples reflejos en miles de planos paralelos consecutivos [42, 44]. En la práctica, los cristalitas de tamaño finito dan lugar a picos de Bragg de ancho finito. Este tamaño de ensanchamiento permite estimar el valor del cristalito mediante la ecuación de Scherrer dada por ecuación (5):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \operatorname{Cos}\theta} \quad (5)$$

Donde:

$D$  = Dimensión cristalina media normal a los planos difractados

$k$  = Constante de la forma del cristal (0.9)

$\lambda$  = Longitud de onda de rayos X

$\beta$  = Ancho de pico a la altura máxima media

$\theta$  = Ángulo de Bragg

Los materiales calcinados se analizaron por DRX para identificar la fase cristalina formada mediante un difractómetro Bruker AXS modelo D2 Phaser con un ánodo de Cu  $k\alpha$  de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , en un intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , y con un tamaño de paso de  $0.05^\circ/0.5 \text{ s}$ .

#### **3.4.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en la detección de las vibraciones de los átomos de una molécula midiendo la absorción de luz electromagnética por la muestra. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente haciendo incidir radiación infrarroja a través de una muestra (transmisión) y determinando la energía particular a la cual se absorbe la luz. El rango de barrido en número de onda corresponde a la región del IR medio o fundamental y abarca desde  $4000$  hasta  $600 \text{ cm}^{-1}$  y coincide con la energía necesaria para excitar los modos fundamentales de rotación y vibración en los materiales; por lo tanto, la absorción de la señal IR incidente se debe a la excitación entre los estados vibratorios basales y excitados y muestran los modos de vibración específicos, característicos de cada estructura molecular que depende de la fuerza de enlace, estructura, masas de los átomos [44, 45].

Para el análisis de los materiales se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One serie 74301 con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) como accesorio portamuestra. Las mediciones se analizaron en el rango de  $4000$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

#### **3.4.5 Fisisorción de Nitrógeno**

El método Brauneuer-Emmet-Teller (BET) es el procedimiento más comúnmente utilizado y proporciona una evaluación precisa y específica del área de superficie mediante la adsorción de múltiples capas de nitrógeno, medida en función de la presión relativa mediante un analizador automatizado. La formación y adsorción de

moléculas de gas en la superficie exterior permite determinar el área de superficie. Para el análisis de área superficial específica por el método BET, se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción con N<sub>2</sub> mediante el equipo de adsorción / desorción de nitrógeno (TriStar II 3020 Micromeritics Instrument Corporation). La distribución del tamaño de poros se calculó empleando el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH). [44, 46, 47]

### 3.4.6 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X

La técnica por XPS se empleó para determinar la composición elemental de un compuesto, proporcionando información de sus enlaces químicos, la cual consiste en el uso de fotones como rayo incidente. La energía de los fotones debe ser suficiente para causar la ionización de los electrones internos o del núcleo para estimular la emisión de fotoelectrones ecuación (6). La energía de los fotoelectrones que salen de la muestra es característica de cada elemento. Cada área de pico es proporcional al número de átomos presentes en el material; la forma del pico y la energía de enlace (EE) pueden ser ligeramente alteradas por el ambiente químico del átomo emisor.

$$EE = h\nu - EC - \phi \quad (6)$$

Donde:

$h\nu$  = es la energía del fotón incidente

$EC$  = energía cinética del electrón medido

$\phi$  = es la función de trabajo, que debe estar bien definida para cada equipo con el fin de determinar con precisión el (EE) que generalmente se mide en referencia al nivel de Fermi del material.

La profundidad del análisis en XPS es de aproximadamente 1-10 nm dependiendo de la energía de incidencia de los fotones, la energía cinética de los electrones

salientes y el ángulo de recolección. La técnica XPS requiere condiciones de vacío ultra alto (UHV, presión en un rango de  $10^8$  a  $10^{10}$  mbar), por lo que las muestras deben evaluarse siempre en condiciones secas <sup>[44]</sup>.

El análisis de los materiales se llevó a cabo con un equipo PHI 5000 Versa Probe II. El sistema trabaja con haz de rayos-X Al-K $\alpha$  monocromático y cuyo tamaño de punto puede ser de 9 a 200  $\mu\text{m}$ . Este haz de rayos-X, a diferencia de los sistemas convencionales, se produce por el escaneo de un haz de alto voltaje (15 kV) sobre un ánodo de aluminio, generando a su vez un haz monocromado que escanea la superficie de la muestra.

### **3.4.7 Análisis Químico Elemental**

Esta técnica se empleó para determinar el contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre presente en los materiales sintetizados empleando como agente precipitante urea. Para el análisis de los catalizadores en estudio, una cantidad previamente pesada se depositó en cápsulas de estaño e introducidas en un analizador elemental LECO TC-436 para llevar a cabo la completa e instantánea oxidación de los materiales mediante la combustión con oxígeno a 1150 °C. Los diferentes productos de combustión (N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), son transportados con helio como gas portador y después son separados por cromatografía de gases y analizados con un detector de conductividad térmica, que provee una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. El porcentaje de cada elemento se obtuvo a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra.

## 3.5 Experimentos de evaluación de actividad fotocatalítica

### 3.5.1 Materiales y métodos

#### 3.5.1.1 Reactivos

- Ácido p-arsanílico 99.6 % ( $C_6H_8AsNO_3$ , Fluka Analytical)
- Roxarsona 99.9 % ( $C_6AsNH_6O_6$ , Fluka Analytical)
- Agua bidestilada
- Hidróxido de amonio (28.0 – 30.0 %) ( $NH_4OH$ , J.T. Baker)
- Ácido nítrico (grado trazas), ( $HNO_3$ , Fisher Chemical)
- Metanol grado HPLC ( $CH_3OH$ , Fisher Scientific)
- Ácido acético  $\geq 99.5$  % ( $CH_3COOH$ , Fermont)
- Dióxido de titanio Degussa (P25 comercial) 99.6% de pureza ( $TiO_2$ , Aeroxide).

#### 3.5.1.2 Materiales

- Matraz volumétrico 500 mL (Pyrex)
- Vaso precipitado de 500 y 100 mL (Pyrex)
- Tubos de ensayo de 12 x 75 mm
- Pipetas volumétricas de 25 mL (Pyrex)
- Espectrofotómetro UV-VIS (Cary 50 Scan)
- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución, detector UV (Perkin Elmer, serie 200)
- Columna fase reversa Pursuit 5 Diphenyl 250 x 4.6 mm, 5  $\mu m$  (Phenomenex)
- Guarda columna 8.4 x 4.6 mm Diphenyl Varian
- Jeringa de inyección 25  $\mu L$  (Hamilton)
- Filtros de disco, membranas de celulosa regenerada (RC), 0.45  $\mu m$  (Phenomenex)
- Balanza analítica legibilidad 0.0001 g (Ohaus Pioneer)

- pH metro, Orion Start A111 (Thermo Scientific)
- Analizador de carbono orgánico total (TOC-V<sub>CSH</sub> Shimadzu)

### **3.5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores bajo estudio en la degradación de p-ASA y ROX en mezcla**

La actividad fotocatalítica del catalizador TiO<sub>2</sub> sintetizado se evaluó en la degradación de p-ASA y ROX en solución, como se describe a continuación:

1. Se preparó una solución de 500 mL de p-ASA y ROX en mezcla con una concentración inicial de 10 mg/L c/u. El pH de la solución se ajustó a 5, 7 y 9 con NH<sub>4</sub>OH y HNO<sub>3</sub> 0.1M según sea el caso.
2. Se adicionó el catalizador (1.0 g/L) y la suspensión se mantuvo en agitación magnética y en oscuridad durante 1 h para establecer el equilibrio de adsorción/desorción del catalizador. Posteriormente la suspensión se irradió con una lámpara de mercurio (35 W/m<sup>2</sup>,  $\lambda = 365$  nm, TecnoLite) durante 240 min.
3. Cada 60 min durante el tiempo de reacción, se recuperó una alícuota la cual se pasó a través de un filtro de celulosa regenerada de 0.45  $\mu$ m. En cada muestra se determinó la concentración de degradación de p-ASA y ROX por HPLC/UV.
4. Se seleccionó la mejor condición de relación de solvente y relación de precursores y, se procedió con pruebas control de adsorción y fotólisis. Para efectos comparativos se evaluó la actividad fotocatalítica del material comercial TiO<sub>2</sub> P25.
5. Se evaluó por fotocatalisis el mecanismo de degradación de p-ASA y ROX en mezcla en presencia de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés). Se utilizó ácido fórmico, terbutanol y azida a una relación molar de 1:200

(especie As: ROS) <sup>[48]</sup>. La concentración empleada fue de  $9.34 \times 10^{-3}$  mol/L (c/u) y en el caso del N<sub>2</sub> se realizó un burbujeo constante del gas en la disolución durante 30 min previo a la reacción y después de manera continua durante el proceso fotocatalítico.

El análisis estadístico de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó con el programa Minitab 17 Statistical Software usando como respuesta (% de degradación y % de mineralización en 240 min). Se generó un total de 6 experimentos. Ver Tabla 3.

**Tabla 3.** Diseño de experimentos factorial completo general 2<sup>2,3</sup> para la evaluación del proceso fotocatalítico del TiO<sub>2</sub>

Factores	Niveles		
TiOSO <sub>4</sub> :CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mol/mol)	1: 2.5		1:5.0
Isopropanol:agua (v/v)	30:70	40:60	50:50

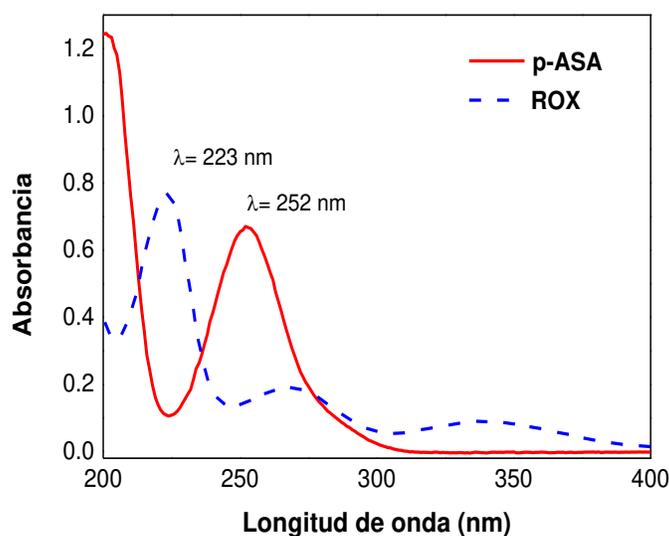
### 3.5.3 Método cromatográfico para la determinación de p-ASA y ROX en mezcla

Para determinar el tiempo de elución p-ASA y ROX por HPLC detector UV (Figura 4), primeramente, se determinó la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para los compuestos organoarsenicales a una concentración inicial de 5 mg/L.



**Figura 4.** Equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) marca Perkin Elmer serie 2000

Los espectros de absorción para ambos compuestos de As fueron registrados en un rango de 200 a 400 nm de absorbancia en un espectrómetro UV-Vis (CARY 50 Scan Marca Varian). Los máximos de absorción se registraron a 223 y 252 nm para ROX y p-ASA, respectivamente. (Figura 5)



**Figura 5.** Espectro de absorción de p-ASA y ROX a 5 mg/L en un rango de 200-400 nm

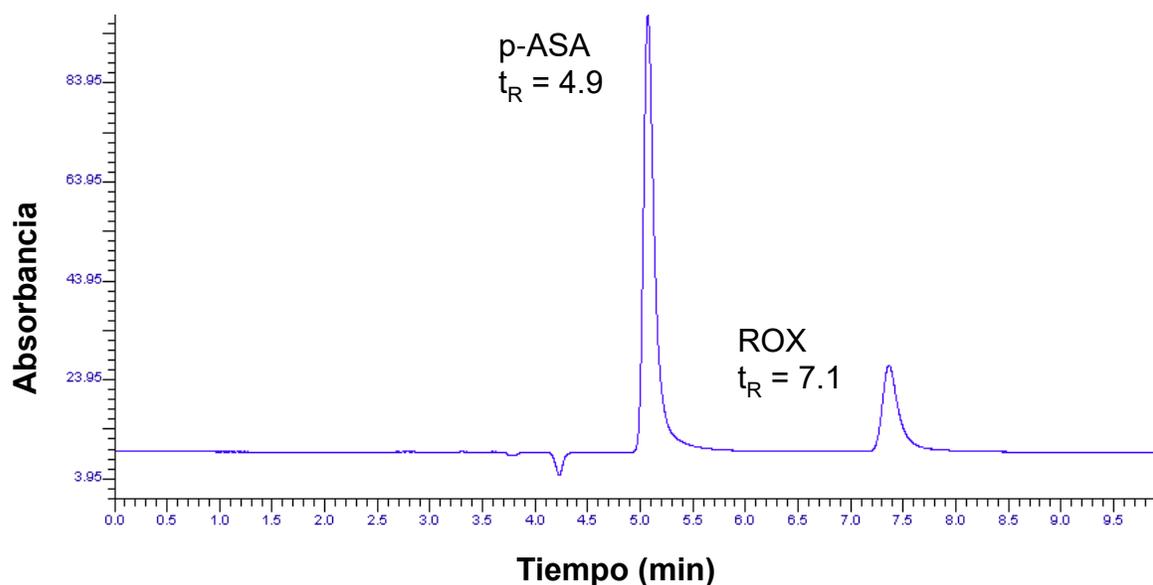
La longitud de onda de trabajo para HPLC se seleccionó a partir del análisis de los cromatogramas de p-ASA y ROX registrados a longitudes a 223 y 252 nm a una concentración inicial de 10 mg/L. Se pudo observar una mejor respuesta cromatográfica para ambos contaminantes a 252 nm, por lo cual se seleccionó esta longitud de onda para el posterior análisis cromatográfico de los compuestos de As.

El análisis cromatográfico se realizó por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) con detección UV a partir de las condiciones descritas por Chen y col <sup>[49]</sup>. Ver Tabla 4.

**Tabla 4.** Condiciones cromatográficas para la determinación de p-ASA y ROX.

<b>Condiciones cromatográficas</b>	
Fase estacionaria	Persuit 5 Diphenyl 250 x 4.6 mm 5 $\mu$ m
Fase móvil	2% ácido acético / metanol (96:4, v/v)
Flujo	1 mL/min
Volumen de inyección	20 $\mu$ L
Tiempo de análisis	10 min
Detección	UV (252 nm)

El cromatograma de los estándares de p-ASA y ROX en mezcla a una concentración de 10 mg/L (Figura 6) presentó un tiempo de análisis de 10 min y los tiempos de retención ( $t_R$ ) fueron 4.9 min para p-ASA y 7.1 min para ROX.



**Figura 6.** Cromatograma de p-ASA y ROX en mezcla a 10 mg/L

La curva de calibración (Figura 7) de los compuestos de As se realizó en un rango de concentración (0.5 -10 mg/L).

La reproducibilidad del método se evaluó al analizar por triplicado los estándares de p-ASA y ROX a dos niveles de concentración 1.0 y 10.0 mg/L, para determinar el porcentaje de desviación estándar relativa (DER). Un valor menor al 5% de DER indica una buena precisión en los resultados cromatográficos. Estos parámetros analíticos del método cromatográfico se describen en la Tabla 5.

La ecuación de regresión se determina por ecuación (7).

$$y = bx + a \quad (7)$$

Donde:

$a$  = es la ordenada al origen

$b$  = es la pendiente de la recta

$x$  = es la variable independiente (concentración del analito)

$y$  = es la variable dependiente (intensidad o área del pico cromatográfico).

Para la determinación de los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) para p-ASA y ROX se emplearon las siguientes ecuaciones (8 y 9):

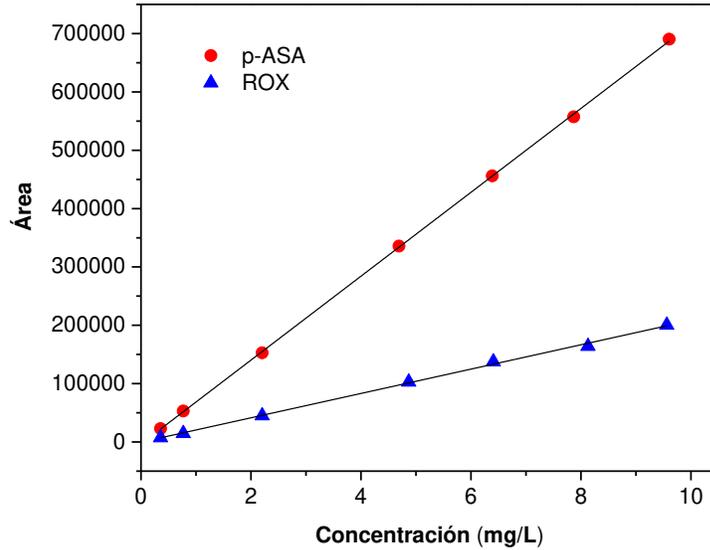
$$LOD = s \times \frac{3.3}{b} \quad (8)$$

$$LOQ = s \times \frac{10}{b} \quad (9)$$

Donde:

$b$  = pendiente de la curva de calibración de p-ASA y ROX

$s$  = desviación estándar (calculada de la medición por triplicado del estándar de menor concentración 0.5 mg/L).



**Figura 7.** Curva de calibración de p-ASA y ROX en un rango de concentración de 0.5-10 mg/L.

**Tabla 5.** Parámetros analíticos de la curva de calibración de p-ASA y ROX

Analito	Ecuación de la recta	Coeficiente de correlación (R <sup>2</sup> )	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Desviación estándar relativa (DER) <sup>1</sup>	
					(1.0 mg/L)	(10.0 mg/L)
p-ASA	$y = 71897x - 3464$	0.9999	0.05	0.17	2.6 (1.0 mg/L)	0.2 (10.0 mg/L)
ROX	$y = 20862x - 308.5$	0.9985	0.06	0.1	1.5 (1.0 mg/L)	0.3 (10.0 mg/L)

<sup>1</sup>n= 3, DER= Desviación estándar relativa

### 3.5.4 Método para la determinación del contenido de carbono orgánico total (COT)

El análisis de carbono orgánico total (COT) se emplea como un parámetro para evaluar la eficiencia de la oxidación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, al determinar el grado de mineralización de los mismos durante los procesos de tratamiento del agua como la fotocatalisis heterogénea. Esta medición consiste en la combustión de los contaminantes (680 °C) en un reactor catalítico que contiene un catalizador de platino soportado sobre alúmina y, el posterior análisis del gas resultante (CO<sub>2</sub>) mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) para determinar carbono total (CT). Para las mediciones de carbono inorgánico (CI), el sistema añade automáticamente ácido fosfórico a los contaminantes, de esta manera disminuye el pH de la muestra y el hacer burbujear aire provoca la generación de CO<sub>2</sub> a partir de carbonatos y bicarbonatos. El COT se obtiene por diferencia de CT y del CI<sup>[45]</sup>. El carbono orgánico total se puede medir empleando analizadores de COT (Figura 8).



**Figura 8.** Equipo TOC-V CSH de la marca SHIMADZU (analizador de carbono orgánico total).

## 3.6 Método para la determinación de subproductos de degradación

### 3.6.1 Materiales y métodos

#### 3.6.1.1 Reactivos

- Estándar de arsénico 1000 mg/L alta pureza (Fluka Analytical)
- Arsenato de sodio dibásico heptahidratado 98 – 102 % ( $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich)
- Óxido de arsénico III 99.9 % ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , Sigma Aldrich)
- Agua bidestilada
- Borohidruro de sodio  $\geq 99$  % ( $\text{NaBH}_4$ , Fluka Analytical)
- Hidróxido de sodio 98.4 % ( $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich)
- Fosfato monobásico de sodio dihidratado  $\geq 99$  % ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Sigma Aldrich)
- Fosfato dibásico de sodio  $\cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 99.5$  % ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich)
- Peróxido de hidrógeno al 30 % ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Jalmek)
- Ácido nítrico grado trazas ( $\text{HNO}_3$ , Fisher Chemical)
- Yoduro de potasio  $\geq 99.5$  % ( $\text{KI}$ , Sigma Aldrich)
- Tiourea  $\geq 99.0$  % ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , Sigma Aldrich)
- Ácido clorhídrico grado trazas ( $\text{HCl}$ , Fisher Scientific)

#### 3.6.1.2 Materiales

- Matraz volumétrico 25, 100, 250 mL (Pyrex)
- Micropipeta 100 – 1000  $\mu\text{L}$  (Accumax PRO)
- Vaso precipitado de 100 mL (Pyrex)
- Tubos de ensayo de 12 x 75 mm
- Filtro grado 40 Whatman <sup>TM</sup>
- Tubos de teflón para microondas (MW)
- Campana de Extracción

- Balanza analítica Legibilidad 0.0001 g, Ohaus Pioneer
- Horno de microondas MARS 6 (CEM)
- Bomba de vacío HIGH VACUM PUMP LAV 3 (Fischer Technical Company)
- Estufa aireada (Quality Lab Inc, modelo 30 GC Lab Oven)
- Papel filtro # 40 (WHATMAN™, diámetro 125 mm)
- Equipo de filtración (Pyrex)

### **3.6.2 Determinación de arsénico total y especies de As ( $\text{AsO}_3^{3-}$ y $\text{AsO}_4^{3-}$ )**

La espectroscopia de fluorescencia atómica acoplada con generador de hidruros (AFS-HG), es una técnica que consta de tres etapas: generación, volatilización y transferencia del hidruro para su posterior atomización. Esta técnica se basa en la excitación de átomos gaseosos mediante radiación óptica de longitud de onda (frecuencia) y la medición de la radiación de fluorescencia resultante. La intensidad de la fluorescencia depende de la fuente de radiación incidente y la concentración de los átomos del analito en el estado fundamental. Esta técnica es útil para determinar elementos que forman vapores e hidruros como el arsénico.

La determinación del arsénico total y sus especies ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) a partir de las alícuotas tomadas durante la reacción fotocatalítica se realizó en un equipo de AFS modelo AF-640A de la marca Rayleigh. Las condiciones de operación de arsénico total se resumen en la Tabla 6.

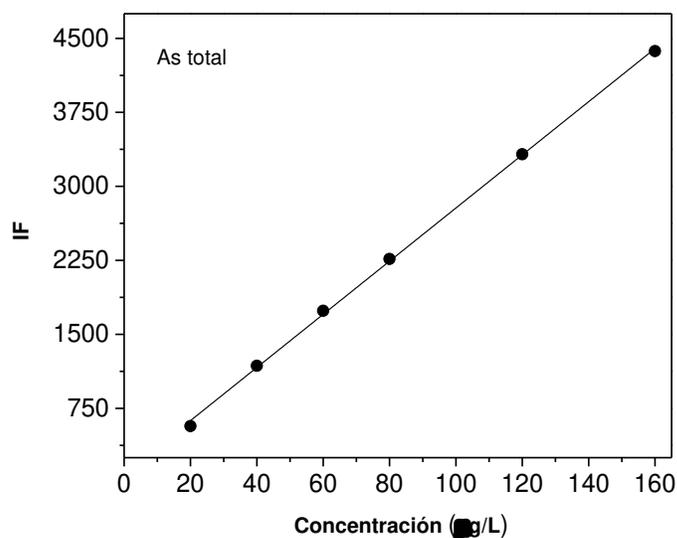
**Tabla 6.** Condiciones de operación para la determinación de arsénico total y sus especies ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) por HPLC-UV- AFS-HG.

<b>Arsénico total</b>	
Digestión / Oxidación	$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$
Solución ácida	HCl 10%
Agente reductor	$\text{NaBH}_4$ al 2% en NaOH al 0.5%
Volumen de muestra	300 $\mu\text{L}$
Lámpara	Cátodo hueco de As
Gas acarreador	Argón 700 mL/min
Voltaje	290 V
Corriente de lámpara	60 mA
Temperatura de atomización	400 °C
Tipo de atomización	Flama
<b>Especies de As (<math>\text{AsO}_3^{3-}</math>, <math>\text{AsO}_4^{3-}</math>)</b>	
Columna	Intercambio aniónico, Hamilton PRP-X100
Fase móvil	Buffer de fosfatos 60 mM, pH 6
Solución ácida	HCl 10 %
Agente reductor	$\text{NaBH}_4$ al 2% en NaOH al 0.5%
Volumen de muestra	300 $\mu\text{L}$
Lámpara	Cátodo hueco de As
Gas acarreador	Argón 600 mL/min
Voltaje	290 V
Corriente de lámpara	100 mA
Temperatura de atomización	400 °C
Tipo de atomización	Flama

La preparación del  $\text{NaBH}_4$  2% (p/v) con NaOH 0.5% (p/v) se preparó con 4.0 g de  $\text{NaBH}_4$  y se agregó 1 g de NaOH para asegurar la estabilidad del  $\text{NaBH}_4$  y se aforó con agua bidestilada a 200 mL. Para la preparación del HCl al 10% (v/v) se tomó una alícuota de 20 mL de HCl concentrado grado trazas y se aforó a 200 mL con agua

bidestilada. En el caso de la mezcla KI al 10 % / CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S al 10% en relación (1:1 v/v) para reducir las muestras se preparó con un 1.0 g de KI y 1.0 g de CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S y se aforó a 25 mL con agua bidestilada.

Se prepararon estándares para la curva de calibración en un rango de 20 – 160 µg/L a partir de una disolución stock de As de 1000 µg/L. En la Figura 9 se presenta la curva de calibración resultante, en la cual se grafica concentración vs intensidad de fluorescencia (IF). Los parámetros analíticos se describen en la Tabla 7.



**Figura 9.** Curva de calibración de arsénico total en un rango de 20 -160 µg/L.

**Tabla 7.** Parámetros analíticos de la curva de calibración de arsénico total.

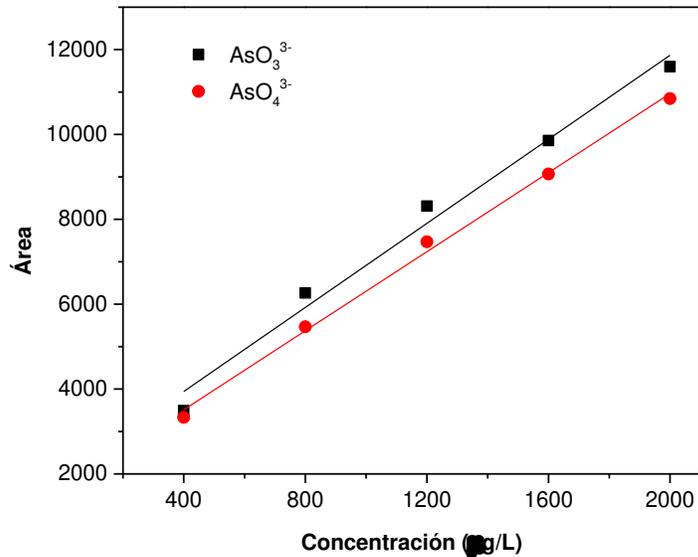
Rango de trabajo (µg/L)	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
20 – 160	$y = 26.9394x + 86.7471$	0.9994	4.27	14.25

Las muestras (0.8 mL) obtenidas de la reacción fotocatalítica se oxidaron con 0.1 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) grado traza y 0.1 mL de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en baño María a una temperatura controlada de 100 °C durante 2 h. Estas muestras se diluyeron a un volumen final de 10 mL con agua bidestilada. Se tomaron alícuotas de 1 mL, a la que se le adicionaron 1 mL de la mezcla de tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) al 10% (p/v) / yoduro de potasio (KI) 10% (p/v), y se aforaron a un volumen final de 5 mL con agua bidestilada. Las mezclas se dejaron reaccionar durante 30 min. Finalizando este tiempo de reacción se procedieron a determinar el contenido de arsénico total por AFS-HG empleando las condiciones descritas en la Tabla 7. Todas las muestras se analizaron por duplicado y se midieron blancos reactivos para cada tiempo de reacción. Para el caso de los estándares se realizó el mismo tratamiento que las muestras sin el proceso de digestión.

Para la determinación de la concentración del analito ( $c_x$ ), en este caso arsénico, se procede a realizar el despeje de  $c_x$  en la ecuación de la recta de calibración (7), resultando la ecuación (10).

$$c_x = \frac{y_x - a}{b} \quad (10)$$

Para la determinación de las especies de arsénico (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), se empleó una columna de intercambió iónico Hamilton PRP-X100 (250 x 4.6 mm), primeramente, se realizó una solución stock de 100 mg/L para arsenito y arsenato. En el caso de arsenito (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) se utilizó un matraz volumétrico de 100 mL conteniendo 75 mL de agua bidestilada, se agregó 0.013 g de (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) y 10 mL de NaOH 1 %. Posteriormente se ajustó el pH entre 6 y 7 con HNO<sub>3</sub> y se aforó a 100 mL con agua bidestilada. Por otra parte, el arsenato (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) en un matraz volumétrico de 100 mL se agregó 0.042 g de AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y se aforó con agua bidestilada. Estas soluciones stock se emplearon para realizar las curvas de calibración (400 – 2000 µg/L) de arsenito y arsenato, Figura 10. Los resultados de la curva se encuentran expresados en la Tabla 8.



**Figura 10.** Curva de calibración de arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) en un rango de 400 a 2000  $\mu\text{g/L}$ .

**Tabla 8.** Parámetros analíticos de arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

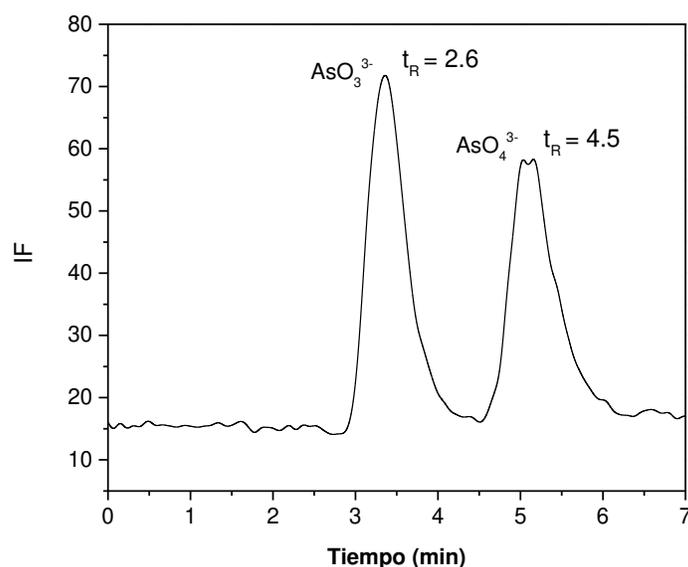
Analito	Rango de trabajo ( $\mu\text{g/L}$ )	Ecuación de la recta	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Arsenito	400 – 2000	$y = 4.95x + 1960.9$	0.986	106.9	323.9
Arsenato	400 – 2000	$y = 4.66x + 1647.8$	0.997	113.7	344.4

En la Figura 11, se presenta el cromatograma del estándar de arsenito y arsenato en mezcla a una concentración de 400  $\mu\text{g/L}$ . El tiempo de análisis fue de 7 min donde el

arsenito es la primera especie de As en eluir con un tiempo de retención de 2.6 min y posteriormente el arsenato a un tiempo de retención de 4.5 min.

Las muestras tomadas y filtradas cada hora durante la reacción de degradación fotocatalítica, se miden directamente en el equipo de HPLC con detección AFS-GH empleando para la separación cromatográfica las condiciones descritas en la Tabla 7.

Se calculó el límite de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) mediante las ecuaciones (8 y 9) descritas anteriormente.



**Figura 11.** Cromatograma por HPLC-UV-AFS-HG para arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) en mezcla a 400  $\mu\text{g/L}$ .

### 3.6.3 Determinación de As total en el catalizador T:U1:5(40:60) al término de su uso en los procesos de adsorción y fotocátalisis.

Debido a la fuerte interacción de los contaminantes de As con la superficie del material, se evaluó el As total en el catalizador T:U1:5(40:60) al término de su uso en

el los procesos de adsorción y fotocatalisis en la remoción de p-ASA y ROX. El material se filtró (Filtro grado 40 Whatman <sup>TM</sup>), se lavó con agua (100 mL) y por último se secó en estufa aireada a 80 °C por 20 h. Posteriormente se realizó una predigestión ácida, para la cual se pesó 0.2 g de catalizador y se transfirió a tubos de teflón para microondas, se añadió 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2.5 mL de HCl trazas y 1.5 mL de HNO<sub>3</sub> trazas, la mezcla de los reactivos se agitó y se dejó reaccionando por 30 min en campana de extracción. Posteriormente el material se digirió en un equipo de microondas a 200 °C por 20 min. Después del proceso de calentamiento, el material fue transferido a tubos Falcón de 15 mL y fue diluido a 10 mL (p/p) con agua bidestilada. A continuación se centrifugó a 8000 rpm durante 25 min y se tomó una alícuota de 1 mL que fue diluida con 20 mL de agua bidestilada. Por último se tomó una alícuota de ésta disolución a la que se le adicionó 1 mL de la mezcla de tiourea al 10% (p/v) /KI 10% (p/v), y se aforó a un volumen final de 5 mL con agua bidestilada. La mezcla se dejó reaccionar durante 30 min. Pasando este tiempo de reacción se procedió a determinar el contenido de arsénico total por HPLC-UV-AFS-HG empleando las condiciones descritas en la Tabla 6. El catalizador T:U1:5(40:60) se analizó por triplicado y se midió un blanco reactivo para cada muestra. Para el caso de los estándares se realizó el mismo tratamiento que las muestras sin el proceso de digestión asistido por microondas.

### **3.7 Evaluación de la toxicidad en el efluente y en el catalizador posterior a su uso en remoción de especes de As**

#### **3.7.1 Materiales y métodos**

##### **3.7.1.1 Reactivos**

- Alcohol etílico 96° G.L. Sin desnaturalizar (Alcoholera de Zapopan (AZ))
- Agua desionizada

- Nannochloris oculata (Droop) Hibberd y Pseudokirneriella subcapita (Korshikov) F. Hindák
- Invertebrado dulceacuícola *Lecane quadridentata*
- Disolución de agua semidura (Medio EPA) que contiene para 1L.
- Cloruro de potasio 4 mg (KCl, Sigma Aldrich)
- Sulfato de calcio 98 – 102 %, 60 mg ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Jalmek)
- Bicarbonato de sodio  $\geq 99.5$  %, 96 mg ( $\text{NaHCO}_3$ , Sigma Aldrich)
- Sulfato de magnesio heptahidratado, 98 – 102 %, 60 mg ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Técnica Química)

Se ajusta a pH 7.5 con ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de potasio (KOH).

### 3.7.1.2 Materiales

- Matraz volumétrico 25, 500 mL (Pyrex)
- Micropipeta 100 – 1000  $\mu\text{L}$  (Accumax PRO)
- Micropipeta 10– 100  $\mu\text{L}$
- Agitador magnético
- Vaso precipitado de 100, 500 mL (Pyrex)
- Placa de 24 pozas de poliestireno
- Kit Delta Tox Modern Water Inc

### 3.7.2 Evaluación de toxicidad en el efluente obtenido de la degradación de p-ASA y ROX

Los ensayos de toxicidad aguda basados en la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* después de la exposición a contaminantes ha comprobado ser un bioensayo confiable, sensible y rápido [50, 51].

La inhibición de bioluminiscencia en la bacteria *Vibrio fischeri* se determinó en un analizador de toxicidad DeltaTox® II, Modern Water utilizando el protocolo de luminiscencia del fabricante (81.9% B-Tox Test para muestras de baja toxicidad). En presencia de contaminantes, la bioluminiscencia de la bacteria disminuye y la toxicidad se expresa como porcentaje de inhibición. La toxicidad se midió en las muestras recolectadas a tiempos determinados (60 min) durante la reacción de fotocátalisis de p-ASA y ROX. El pH de las muestras se ajustó entre 6 y 8 previo a su análisis. La luminiscencia de las muestras después de 10 min de exposición a la bacteria *Vibrio fischeri* se comparó con la luminiscencia de un control (blanco reactivo).

### **3.7.3 Evaluación de toxicidad en el catalizador empleado en la adsorción y en la degradación de p-ASA y ROX**

Debido a la fuerte interacción de las especies de arsénico en la superficie del catalizador  $\text{TiO}_2$ , es posible que su adsorción pueda ocasionar problemas de toxicidad a los organismos acuáticos. Sin embargo, a la fecha, no hay suficientes estudios que describan este mecanismo de toxicidad [32]. Por tal motivo es importante evaluar la toxicidad del  $\text{TiO}_2$  empleado en la remoción de los contaminantes de As que pudieran estar adsorbidos en él. En este trabajo se empleó el rotífero *Lecane quadridentata* para las pruebas experimentales, que aunque no es un organismo considerado por la NMX-AA-087-SCFI-2010 como referencia metodológica, es un organismo endémico con mayor sensibilidad para la medición de compuestos tóxicos comparado con microorganismos como *Daphnia magna* [52,52].

El material con la mejor actividad fotocatalítica y bajo las mejores condiciones de síntesis, fue utilizado para realizar estas pruebas de ecotoxicidad. Este material fue recuperado posterior al proceso de adsorción y de degradación por fotocátalisis heterogénea, posteriormente el material fue filtrado y lavado varias veces con agua bidestilada y por último secado en estufa a 60 °C.

Los materiales a analizar fueron TiO<sub>2</sub> recuperado posterior a las pruebas de adsorción (TiO<sub>2</sub>-adsorción) y de fotocátalisis (TiO<sub>2</sub>-fotocátalisis) y como prueba control se empleó el TiO<sub>2</sub> sin uso. A continuación, se describen los pasos del procedimiento para la evaluación de toxicidad.

1. Se prepararon suspensiones de los materiales en estudio (TiO<sub>2</sub> sin uso, TiO<sub>2</sub>-adsorción y TiO<sub>2</sub>-fotocátalisis) a una concentración de 100 y 1000 mg/L para establecer el rango de toxicidad. Para la suspensión de 100 mg/L se pesaron 50 mg de cada material en estudio y se mezclaron con 25 mL de etanol y 25 mL de agua tridestilada relación (1:1) con ayuda de un agitador magnético para homogenizar la suspensión del catalizador y finalmente se aforó con agua tridestilada en un matraz volumétrico de 500 mL. Para la preparación de la suspensión de 1000 mg/L, se pesaron 25 mg de cada catalizador y se mezcló con 2.5 mL de etanol y 2.5 mL de agua desionizada relación (1:1) con agitador magnético para homogenizar la suspensión del catalizador y se aforó con agua desionizada en un matraz volumétrico de 25 mL.
2. Cada suspensión se ajustó a un valor de pH entre (7.0 – 7.4) con hidróxido de sodio 1.0 M, para favorecer la tolerancia de la *Lecane quadridentata*, de acuerdo a las recomendaciones de la Norma Mexicana NMX-087-SCFI-2010.
3. Se estableció un rango de toxicidad aguda de cada material en estudio, de acuerdo a lo descrito en la Tabla 9. Para las pruebas de toxicidad aguda (corto plazo), se empleó una placa de poliestireno de 24 pozas.
4. Para evaluar la toxicidad aguda a las concentraciones descritas (Tabla 9), primero fueron separados los huevos partenogénéticos (edad < 24 h), antes de la prueba experimental, obtenidas de cultivos controlados de hembras partenogénéticas adultas que fueron alimentadas con la microalga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*. Al día siguiente, se tomaron los neonatos de

menos de 24 h, donde para cada concentración de toxicidad se emplean 10 neonatos de *Lecane quadridentata* (aproximadamente 50  $\mu$ L), exponiéndolos a 1 mL de muestra.

5. Para cada concentración de los catalizadores evaluados, se realizaron cinco réplicas para realizar el análisis estadístico y se incluyeron en cada prueba un control negativo y control solvente, para confirmar que no hay ningún efecto en el tratamiento y descartar que el solvente (etanol) empleado en las soluciones stock pueda interferir en la movilidad de los rotíferos.
6. La placa para las pruebas de toxicidad aguda fue incubada por 48 h en una cámara bioclimática (frimaq, modelo PVR, 400) a una temperatura controlada de 25 °C, en condiciones de luz natural y en ausencia de alimento.
7. Después del periodo de incubación se contó el número de invertebrados dulceacuícolas (*Lecane quadridentata*) inmovilizados o muertos con la ayuda de un microscopio estereoscópico.
8. Se determinó para cada catalizador en estudio ( $\text{TiO}_2$  sin uso,  $\text{TiO}_2$ -adsorción y  $\text{TiO}_2$ -fotocatálisis), la regresión lineal (Unidades probit vs Log concentración), concentración letal media ( $\text{CL}_{50}$ ), concentración letal que tiene un efecto en el 10 % de la población ( $\text{CL}_{10}$ ), concentración sin efecto observado (NOEC, por sus siglas en inglés) y concentración mínima con efecto observado (LOEC, por sus siglas en inglés) a través del programa STATISTICA 10.

**Tabla 9.** Rango de toxicidad aguda para *Lecane quadridentata* empleando los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sin uso, TiO<sub>2</sub>-adsorción y TiO<sub>2</sub>-fotocatálisis.

<b>Catalizador</b>	<b>Concentración del catalizador (mg/L)</b>	<b>Volumen de solución 100 mg/L (µL)</b>	<b>Volumen de solución 1000 mg/L (µL)</b>	<b>Medio EPA (µL)</b>
<b>Control negativo</b>	-	-	-	1000
<b>Control solvente</b>	-	-	-	50 EtOH 950 Medio EPA
<b>TiO<sub>2</sub> sin uso</b>	50	500	-	450
	100	1000	-	0
	375	-	375	575
	500	-	500	450
	750	-	750	200
	1000	-	1000	0
<b>TiO<sub>2</sub>-adsorción</b>	10	100	-	850
	50	500	-	450
	250	-	250	700
	500	-	500	450
	750	-	750	200
<b>TiO<sub>2</sub>-fotocatálisis</b>	25	250	-	700
	50	500	-	450
	62.5	625	-	325
	75	750	-	200
	100	1000	-	0

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Implementación del método de síntesis por precipitación controlada con urea

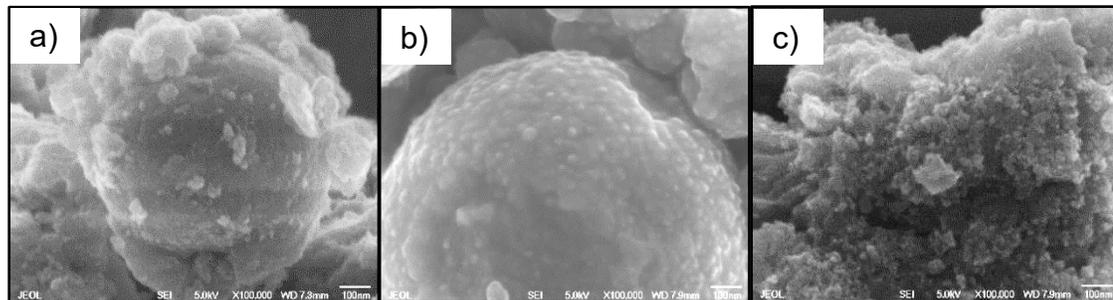
##### 4.1.1 Caracterización de los materiales fotocatalíticos

Preliminarmente se prepararon por el método de síntesis por precipitación controlada materiales de  $\text{TiO}_2$  con una relación molar (1:5) del precursor oxisulfato de titanio: urea, variando el tipo de disolvente (agua, o la mezcla de etanol: agua e isopropanol: agua (40:60)). Posteriormente, se llevó a cabo su caracterización fisicoquímica empleando diferentes técnicas instrumentales para evaluar sus propiedades.

##### 4.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 12 se muestran las micrográficas de los materiales sintetizados a una amplificación de 100,000X. Se observó que, para los tres materiales en estudio, la forma de las partículas fueron esféricas, las cuales forman aglomerados. El efecto del disolvente influye ligeramente en el tamaño de partícula dado que en el material donde se empleó agua como disolvente (Figura 12a), el tamaño se encontró entre 6.4 y 19.3 nm, mientras que en los materiales donde se emplea como disolvente la mezcla con un alcohol este valor ligeramente aumenta obteniendo resultados entre 11 y 30 nm para las muestras preparadas con etanol: agua (Figura 12b) y para el material sintetizado con la mezcla isopropanol: agua (Figura 12c) entre 20 y 46 nm. Esto pudiera ser atribuido a la reacción de calentamiento de las microondas, esta

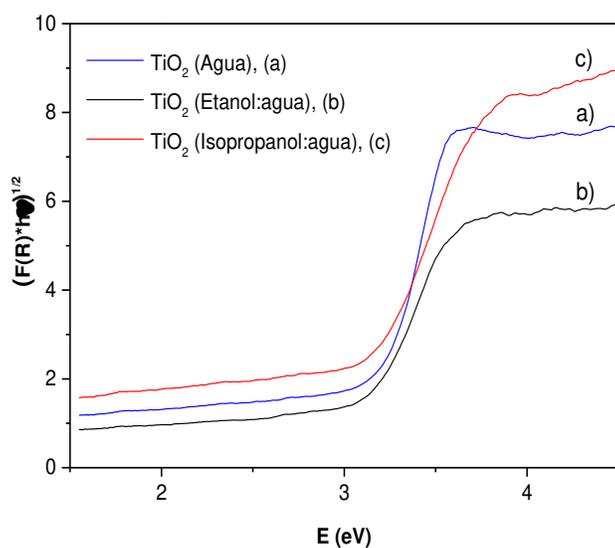
reacción será más rápida en solventes con tangentes de pérdida altas ( $\tan \delta =$  reactividad con microondas). Los valores de  $\tan \delta$  son: agua (0.123), etanol (0.941) [37]. Por lo tanto, en agua la reacción de síntesis favorece la formación de un material con menor tamaño de partícula y de forma esférica.



**Figura 12.** Micrográficas de  $\text{TiO}_2$  preparado con  $\text{TiOSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  1:5 como precursores, empleando como solvente v/v, a) agua, b) etanol: agua (40:60) y c) isopropanol: agua (40:60).

#### 4.1.1.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis con DRS)

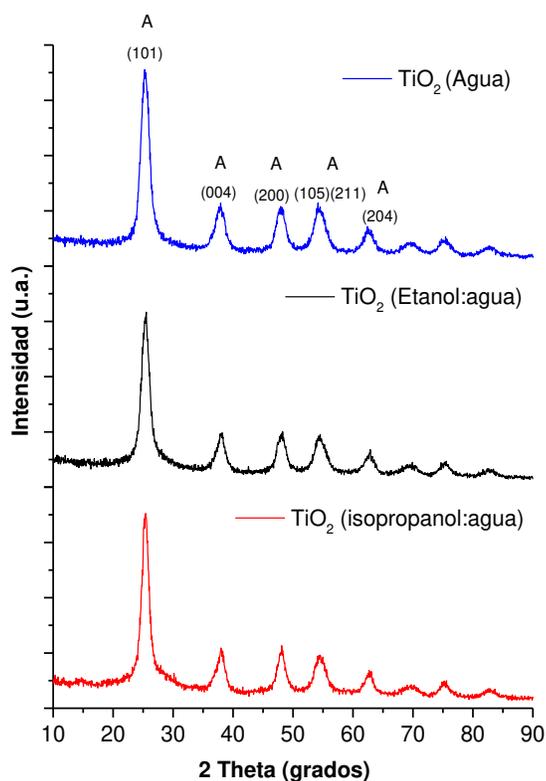
Los valores de  $E_g$  para los materiales en estudio se encontraron entre 3.0 – 3.1 eV (Tabla 10), lo que corresponde a longitudes de onda entre 399 y 404 nm quedando el borde de absorción entre la región UV y visible del espectro electromagnético (Figura 13). Esta pequeña modificación en el valor de la  $E_g$  con respecto al  $\text{TiO}_2$  P25 (3.20 eV) se atribuye a los precursores empleados en la síntesis, debido a la incorporación de impurezas no metálicas de N y S que reducen el valor de la  $E_g$  [53]. Estos valores fueron calculados a partir de la ecuación modificada de Kubelka-Munk y los resultados se muestran en la Tabla 10.



**Figura 13.** Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  vs energía para el cálculo de  $E_g$  de los materiales de TiO<sub>2</sub> preparados empleando como disolvente agua, etanol: agua e isopropanol: agua.

#### 4.1.1.3 Difracción de rayos X en polvo (DRX)

En la Figura 14 se presentan los patrones de DRX de los materiales de TiO<sub>2</sub> sintetizados. Los resultados mostraron que el tipo de disolvente empleando no influye, ya que el tamaño de cristalito varía ligeramente y en todos los materiales se obtiene la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272) (Ver Tabla 10).



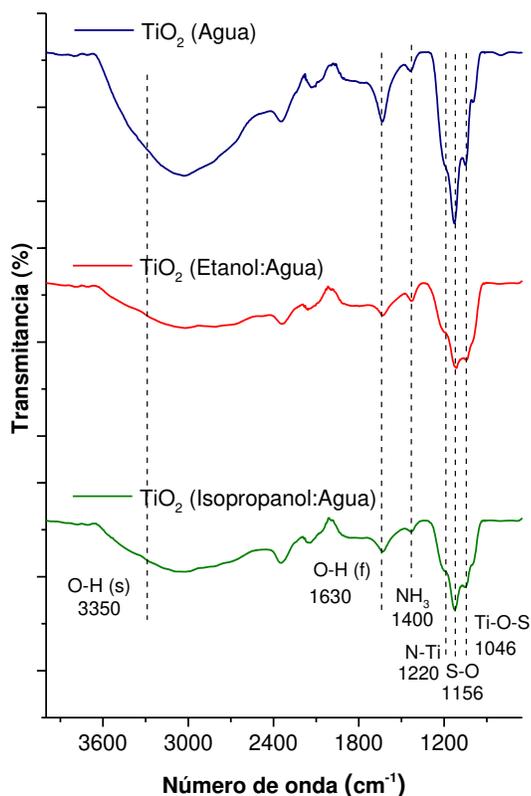
**Figura 14.** Patrones de DRX de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas empleando como disolventes: agua, etanol: agua e isopropanol: agua.

**Tabla 10.** Determinación de tamaño de cristalito y valor de la  $E_g$  de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  relación molar Ti:Urea (1:5) sintetizadas en presencia de diferentes disolventes.

Disolvente	Tamaño de cristalito (nm)	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
Agua	4.0	3.11	399
Etanol: agua (40:60 v/v)	4.6	3.03	409
Isopropanol: agua (40:60 v/v)	5.1	3.07	404

#### 4.1.1.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)

La Figura 15 muestra los espectros FTIR de los materiales calcinados donde se observaron las bandas características asociados a grupos hidroxilo que corresponden a las vibraciones de estiramiento y las vibraciones de flexión del enlace O-H a  $3350\text{ cm}^{-1}$  y a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [54, 55]. Además se pudo observar que el material donde se empleó agua como disolvente presentó mayor intensidad en la banda de los grupos hidroxilo (O-H de estiramiento); esta característica podría favorecer la actividad fotocatalítica del material [34, 56] con respecto a los materiales donde se emplea como disolvente etanol: agua e isopropanol: agua. El pico en  $1390\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del enlace N-H del  $\text{NH}_3$  adsorbido en la superficie del material mientras que el pico a  $1220\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración del enlace N-Ti [55, 57, 33]. La presencia de la banda en  $1156\text{ cm}^{-1}$  fue atribuido a a la vibración S-O que se encuentra coordinado con el ion  $\text{Ti}^{4+}$  [58]. Las vibraciones del enlace Ti-O-S se presentan en  $1046\text{ cm}^{-1}$  [59, 60] lo cual confirma la incorporación de azufre en la red de  $\text{TiO}_2$  [55]. Las señales observadas para los enlaces N-Ti y S-Ti-O sugiere la incorporación de impurezas no metálicas en la red cristalina del material [55, 61].



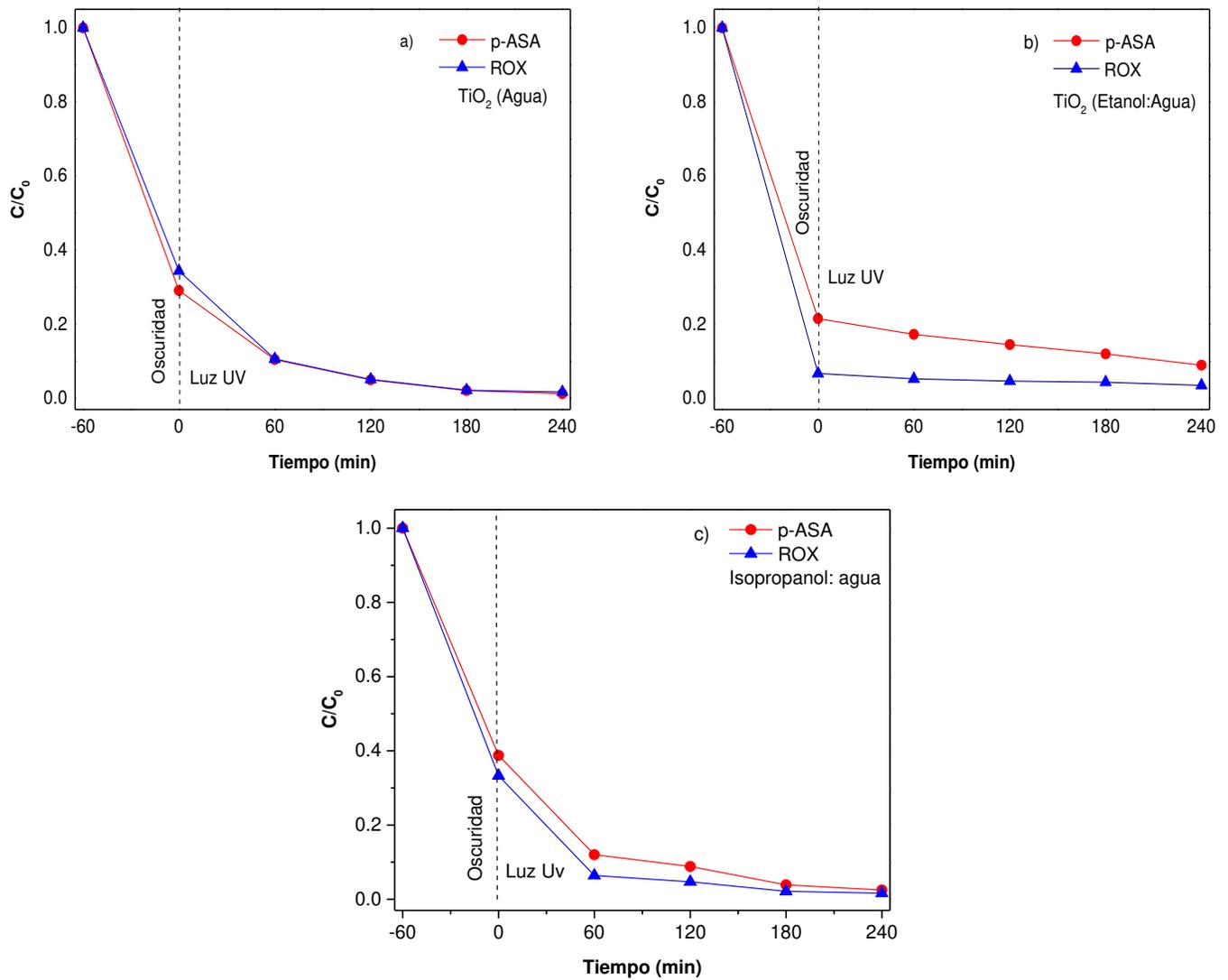
**Figura 15.** Espectros de FTIR de TiO<sub>2</sub> sintetizado empleando como disolvente: agua, etanol: agua e isopropanol: agua.

#### 4.1.2 Evaluación del efecto del disolvente en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> para la remoción de p-ASA y ROX.

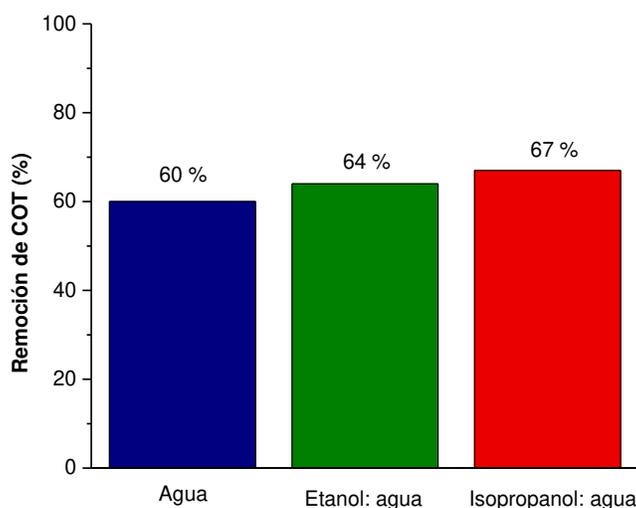
Se evaluó el efecto del disolvente empleado en la síntesis del TiO<sub>2</sub> usando estos materiales en estudio para la degradación y mineralización de p-ASA y ROX. En la Figura 16 se muestra la degradación fotocatalítica de ambos contaminantes de As en mezcla a una concentración de 10 mg/L c/u a pH 9 empleando 1 g/L de catalizador bajo radiación UV (365 nm). Los catalizadores fueron sintetizados empleando una relación molar de 1:5 de los precursores TiOSO<sub>4</sub>:CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y los disolventes utilizados fueron agua (Figura 16a), etanol (Figura 16b) e isopropanol (Figura 16c), estos dos últimos a una relación v/v de 40:60 disolvente: agua. La remoción

completa de ambos contaminantes de As se observó con el empleo de los tres catalizadores a 240 min. Sin embargo, durante los 60 min previos al proceso fotocatalítico, que corresponden a una adsorción / desorción, se alcanzó un porcentaje de remoción elevado entre 60 y 90 % para ambos contaminantes.

Para el catalizador  $\text{TiO}_2$  isopropanol:agua se obtuvo un menor porcentaje de remoción de las especies de arsénico durante la adsorción con valores entre 60 y 65 % para ambos contaminantes (Figura 16c). En el caso del catalizador  $\text{TiO}_2$  etanol:agua se alcanzó valores entre 78 % p-ASA y 93 % ROX (Figura 16b). Finalmente, con el uso del catalizador  $\text{TiO}_2$  empleando agua se obtuvo una adsorción de 71 % de p-ASA y 66 % de ROX (Figura 16a). Respecto al porcentaje de mineralización, este parámetro se vio ligeramente afectado por el tipo de disolvente empleado en la síntesis del  $\text{TiO}_2$  (Figura 17). Se obtuvo 60% de mineralización con el material que emplea como disolvente agua en 240 min. Mientras que los porcentajes de mineralización de 64 y 67 % se obtuvieron para los materiales donde se emplea etanol e isopropanol, respectivamente. A partir de estos resultados, se seleccionó como disolvente para la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , el isopropanol: agua, debido a que con  $\text{TiO}_2$  isopropanol:agua se obtiene un menor porcentaje de remoción de las especies de arsénico durante la adsorción y ligeramente se tiene un incremento en la degradación alcanzando 67% de mineralización .



**Figura 16.** Remoción de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L c/u) por fotocatalisis a pH 9 con  $TiO_2$  (1 g/L) como precursores  $TiOSO_4$ :  $CO(NH_2)_2$  1:5, empleado como disolventes (v/v): a) agua, b) etanol: agua y c) isopropanol: agua.



**Figura 17.** Porcentaje de mineralización p-ASA y ROX en mezcla con  $\text{TiO}_2$  empleando como precursores  $\text{TiOSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  relación molar 1:5, usando como disolvente (v/v): Agua, etanol: agua, e isopropanol: agua.

#### **4.2 Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2$ sintetizado empleando isopropanol: agua como disolvente**

De acuerdo a los resultados preliminares, se procedió a realizar la síntesis de los materiales de  $\text{TiO}_2$ , variando la proporción molar de urea en el precursor de oxisulfato de titanio y la relación de isopropanol:agua. Las condiciones a evaluar se describen en la Tabla 11. Este proceso de síntesis controlado por la acción de la urea favorece la nucleación lenta y el crecimiento que convierte  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  en cristalitas de  $\text{TiO}_2$  pequeños [25,36, 62, 63].

**Tabla 11.** Condiciones evaluadas en la síntesis de TiO<sub>2</sub>

TiOSO <sub>4</sub> :CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mol/mol)	1:2.5		1:5.0
Isopropanol: agua (v/v)	30:70	40:60	50:50

En la Tabla 12 se muestran las relaciones de los factores a evaluar y se especifica la nomenclatura de los materiales en estudio de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 12.** Factores y condiciones a evaluar en la síntesis de TiO<sub>2</sub>

TiOSO <sub>4</sub> :CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mol/mol)	Isopropanol: agua (v/v)	Nomenclatura
1: 2.5	30:70	T:U1:2.5(30:70)
1:2.5	40:60	T:U1:2.5(40:60)
1:2.5	50:50	T:U1:2.5(50:50)
1:5	30:70	T:U1:5(30:70)
1:5	40:60	T:U1:5(40:60)
1:5	50:50	T:U1:5(50:50)

## 4.2.1 Caracterización de los materiales fotocatalíticos

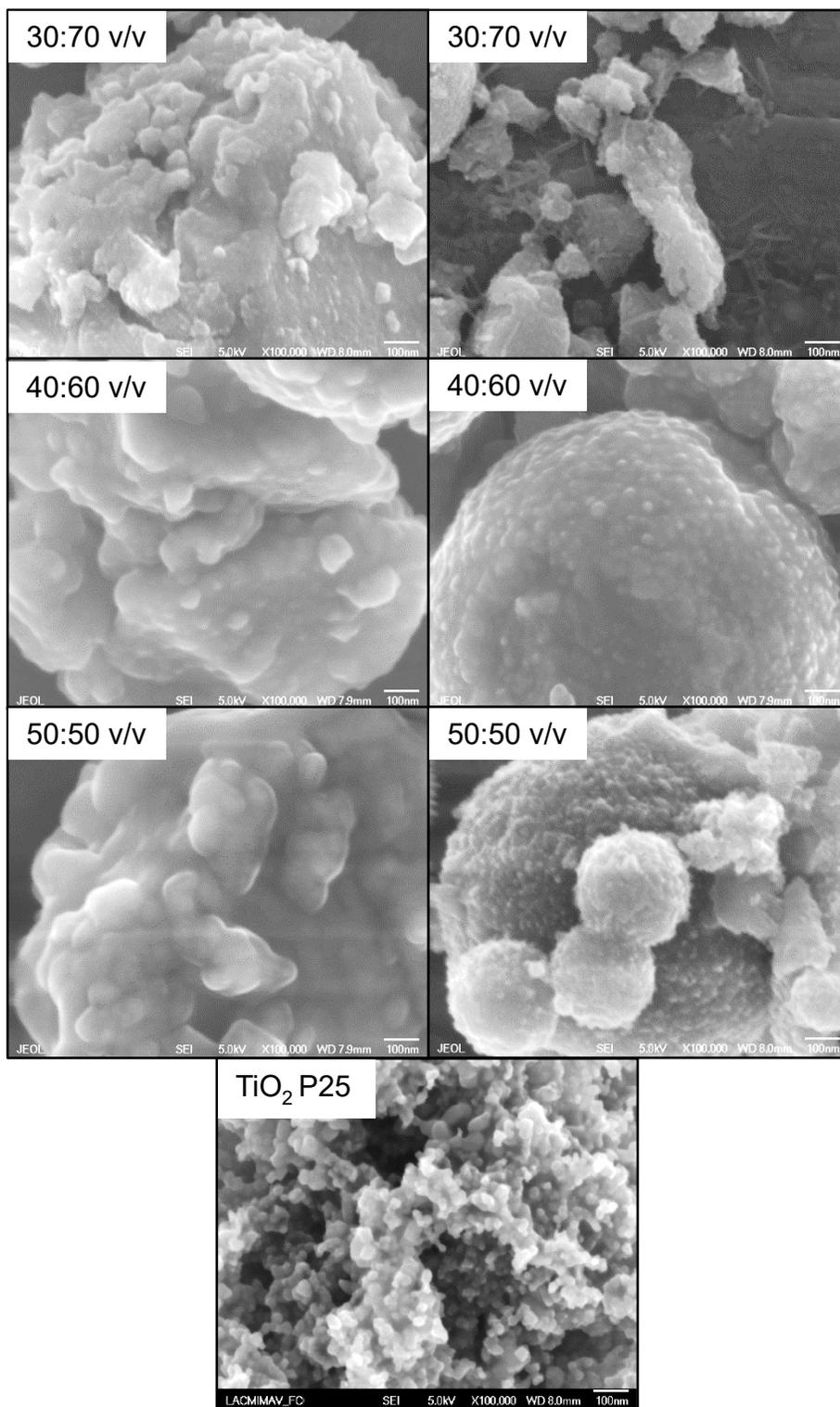
### 4.2.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 18 muestra las micrografías del TiO<sub>2</sub> preparado con TiOSO<sub>4</sub>: CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> relación molar (mol/mol), 1:2.5 y 1:5, empleando las relaciones de disolvente isopropanol: agua (v/v), 30:70, 40:60 y 50:50. Para fines comparativos se muestra la micrografía del TiO<sub>2</sub> P25 usada como referencia. Las micrografías se presentan a una amplificación de 100,000X. Se puede observar que la morfología de los materiales es esférica y que forman aglomerados. Siendo los materiales con menor cantidad de isopropanol y mayor cantidad de agua (30:70 v/v) los que presentan partículas más amorfas que los otros materiales donde hay mayor contenido de isopropanol como disolvente. Por otro lado, la morfología para el P25 es amorfa, la

cual también se encuentra formando aglomerados y presenta un tamaño de partícula promedio de 24 nm, mientras que para los materiales sintetizados el tamaño promedio se encontró en un rango entre 20 y 52 nm. Además, se observó que para los materiales sintetizados el tamaño de partícula aumentó ligeramente al incrementar la relación de isopropanol: agua (v/v).

T:U1:2.5

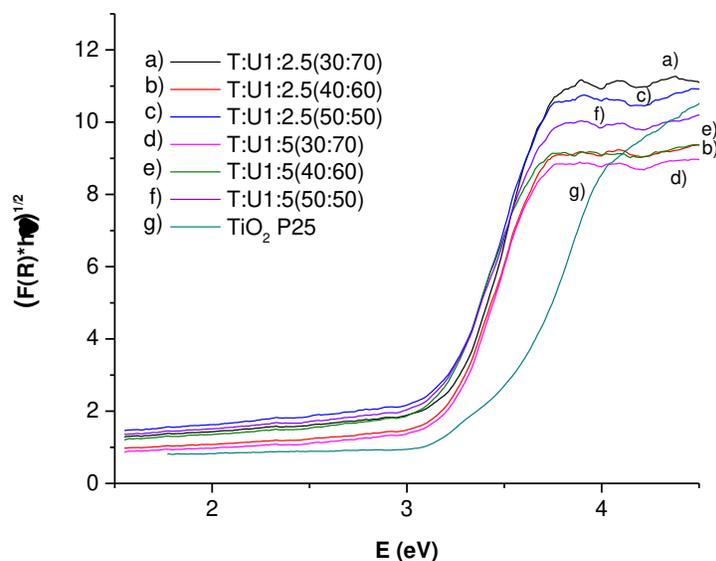
T:U1:5.0



**Figura 18.** Imágenes de SEM a 100,000X de los catalizadores sintetizados y TiO<sub>2</sub> P25.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis con DRS)

Los espectros UV-visible de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 19. El valor de la energía de banda prohibida (Tabla 13) fue determinado a través de la extrapolación en el cambio de la pendiente de cada material hacia el eje de las x en el espectro de  $(F(R) \cdot h\nu)^{0.5}$  vs E, que se obtuvo aplicando la función de Kubelka Munk ecuación (3).



**Figura 19.** Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  vs energía para el cálculo de  $E_g$  de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  sintetizado con urea y  $\text{TiO}_2$  P25.

Para los materiales sintetizados se observó un ligero desplazamiento de la  $E_g$  hacia valores de menor energía (3.0 y 3.1 eV) con respecto al material de referencia Degussa P25 (3.2 eV). De acuerdo con estos valores de  $E_g$  los materiales sintetizados absorben a longitudes de onda ligeramente superiores a 400 nm que corresponde a la región visible. Esto concuerda con lo reportado por Jaimy et al <sup>[64]</sup> en donde describe que la síntesis del  $\text{TiO}_2$  asistida por microondas le confiere al material defectos que favorece la disminución de la  $E_g$  y por lo tanto,

desplazamientos hacia valores de longitud de onda mayor que podrían presentar actividad en la región visible. Por otro lado, también se ha descrito que la incorporación de impurezas no metálicas favorecidas por el uso de urea como agente precipitante induce estados electrónicos localizados por debajo de la banda de conducción (BC) del TiO<sub>2</sub>. Esto sugiere una disminución en la E<sub>g</sub> debido que requiere menos energía para la activación del catalizador. De este modo, la incorporación de estas impurezas (N y S) en la red cristalina de TiO<sub>2</sub> altera la estructura electrónica, lo que conduce a la absorción de radiación visible <sup>[61,65]</sup>.

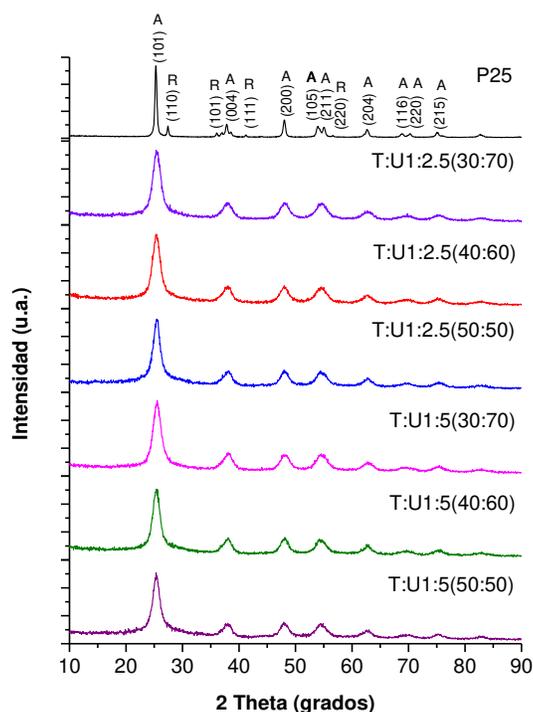
**Tabla 13.** Valores de la E<sub>g</sub> de los materiales preparados con TiOSO<sub>4</sub>:CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (mol/mol) 1:2.5 y 1:5, empleando isopropanol: agua (v/v) 30:70, 40:60 y 50:50 y del TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

<b>Catalizador</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>λ (nm)</b>
T:U1:1.2.5(30:70)	3.08	403
T:U1:2.5(40:60)	3.10	401
T:U1:2.5(50:50)	3.06	406
T:U1:5(30:70)	3.12	397
T:U1:5(40:60)	3.03	409
T:U1:5(50:50)	3.04	408
Degussa P25	3.20	388

#### 4.2.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 20 se presenta la comparación del difractograma del material comercial P25 y los difractogramas del TiO<sub>2</sub> preparados a una relación molar 1:2.5 y 1:5.0 del oxisulfato de titanio (TiOSO<sub>4</sub>): urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), empleando diferentes relaciones de

isopropanol:agua (v/v) (ver Tabla 14). En el difractograma del catalizador comercial podemos observar los picos característicos de la fase cristalina anatasa (base de datos JCPDS 21-1272) y rutilo (JCPDS 21-1276), mientras que la estructura cristalina para los materiales sintetizados del TiO<sub>2</sub> corresponde a la fase cristalina anatasa (reflexiones correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (215) y (220) [66]).



**Figura 20.** Difractogramas del TiO<sub>2</sub> P25 y TiO<sub>2</sub> sintetizados con TiOSO<sub>4</sub>:CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (mol/mol), 1:2.5 y 1:5.0, empleando isopropanol: agua (v/v), 30:70, 40:60 y 50:50.

Los resultados del tamaño de cristalito determinado con la ecuación de Scherrer ecuación (5) se muestran en la Tabla 14. Se observó un ligero incremento del tamaño con el aumento en la relación del disolvente: agua (v/v). Sin embargo, el tamaño de cristalito no se vio afectado por la relación molar T:U. Estos resultados difieren a lo reportado por Parida et al. [33] quienes describen que el incremento de la concentración de urea favorece la formación de los núcleos y acelera el proceso de agregación que resulta en un menor tamaño de cristalito. Por otro lado, los materiales T:U1:2.5(50:50) y T:U1:5(50:50) donde se empleó mayor cantidad de

isopropanol presentaron mayor tamaño de cristalito (4.7 y 4.9 nm), respectivamente; mientras tanto, los materiales T:U1:2.5(30:70) y T:U1:5(30:70) donde se reduce la cantidad de isopropanol, presentaron un tamaño de cristalito de 4.2 nm. Los materiales sintetizados presentaron un tamaño de cristalito aproximadamente 5 veces menor en comparación con el material de referencia TiO<sub>2</sub> Degussa P25. La tendencia observada en los resultados del tamaño de cristalito de los materiales mediante DRX coincidieron con los resultados observados por SEM.

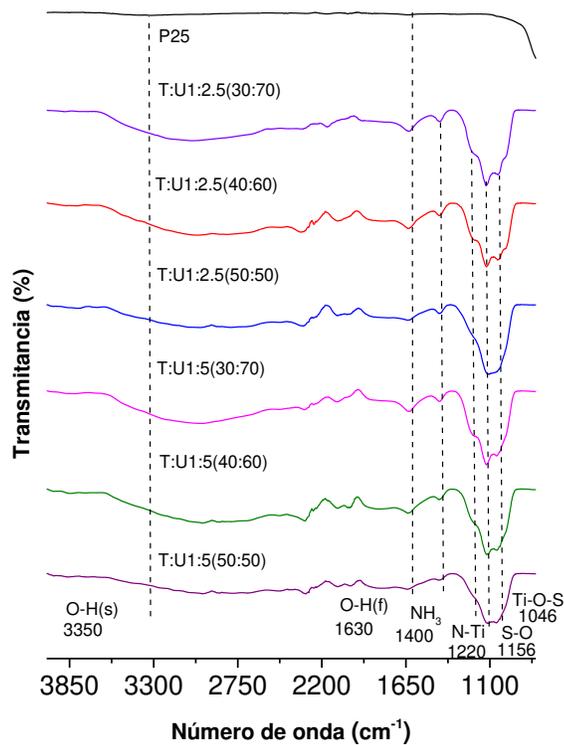
**Tabla 14.** Tamaño de cristalito de los catalizadores sintetizados a diferentes relaciones molares de (T:U) a diferente volumen de solvente (isopropanol:agua) y del TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

Catalizador	Tamaño del cristalito (nm)
TiO <sub>2</sub> Degussa P25	25.0
T:U1:2.5(30:70)	4.2
T:U1:2.5(40:60)	4.3
T:U1:2.5(50:50)	4.7
T:U1:5(30:70)	4.2
T:U1:5(40:60)	4.5
T:U1:5(50:50)	4.9

#### 4.2.1.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)

En la figura 21 se muestra el espectro FTIR del TiO<sub>2</sub> P25 y de los materiales sintetizados después de su calcinación a 450 °C. Se puede observar que en comparación con el espectro del P25, los materiales sintetizados presentaron una banda ancha e intensa alrededor de 3350 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración de estiramiento del grupo –OH. Además, se observó la banda de flexión de los grupos O-H en 1630 cm<sup>-1</sup>. Se observó que la intensidad de esta banda disminuye a medida que aumenta la cantidad de isopropanol: agua (v/v). Los grupos-OH podrían estar

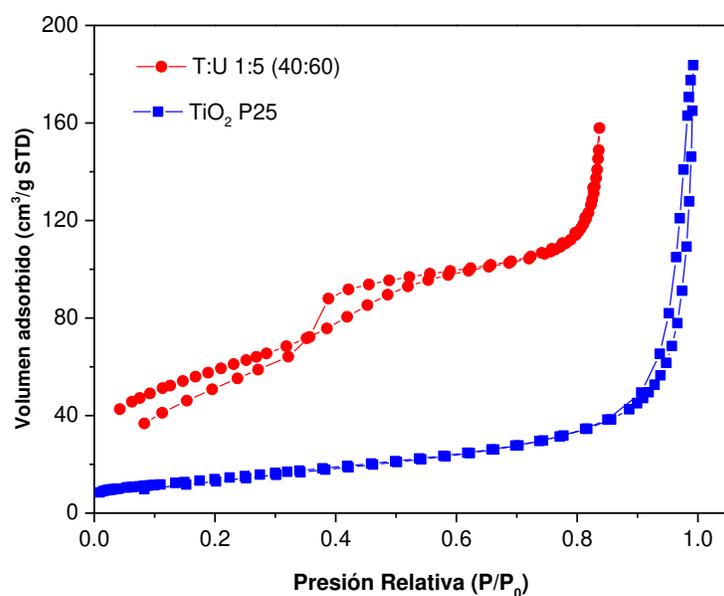
enlazados a la superficie del  $\text{TiO}_2$  y actuar como sitios de adsorción y favorecer la actividad fotocatalítica del material [33]. La banda a  $1390\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la vibración del enlace de N-H del compuesto  $\text{NH}_3$  adsorbido en la superficie del material. Mientras que la banda alrededor de  $1220\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de enlace N-Ti. De acuerdo a lo reportado por Yang y col. [67], la presencia de este enlace confirma la incorporación de nitrógeno en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Parida y col. mencionan que el uso de urea como agente precipitante en la síntesis de  $\text{TiO}_2$  favorece la incorporación de N en la red cristalina de  $\text{TiO}_2$  [33]. Por otro lado, las vibraciones del enlace Ti-O-S dan lugar a un pico a  $1046\text{ cm}^{-1}$  que confirma la incorporación de azufre en la red de  $\text{TiO}_2$  [68]. La presencia de una banda S-O en  $1156\text{ cm}^{-1}$ , indica que este grupo se encuentra coordinado con el ion  $\text{Ti}^{4+}$  [58]. La incorporación de azufre en el  $\text{TiO}_2$  favorece la presencia de sitios ácidos (actúan como aceptor de electrones) que están asociados con el incremento de la actividad fotocatalítica [60, 61].



**Figura 21.** Espectros IR del  $\text{TiO}_2$  P25 y los catalizadores  $\text{TiO}_2$ , preparado con  $\text{TiOSO}_4$ :  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  relación molar (mol/mol) 1:2.5 y 1:5, empleando isopropanol: agua: 30:70, 40:60 y 50:50.

#### 4.2.1.5 Fisisorción de nitrógeno

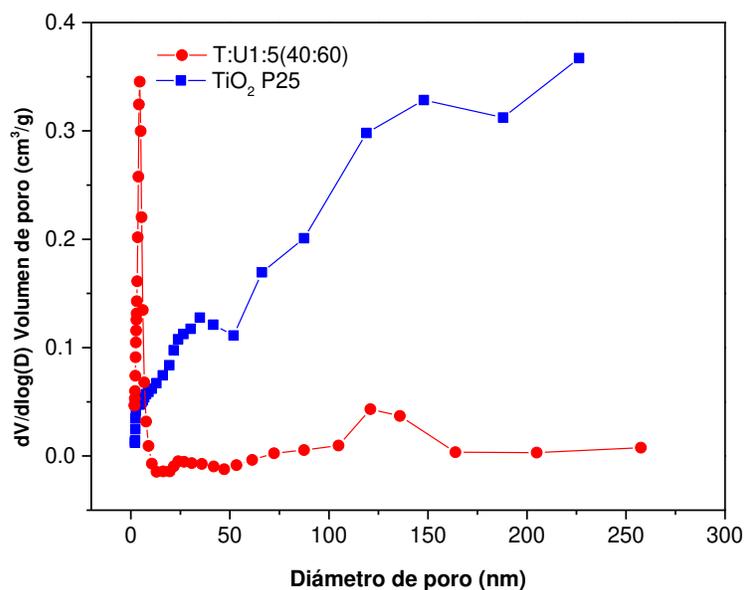
En la Figura 22 se observa la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> en multicapas del material sintetizado con urea T:U1:5(40:60) obtenidos por el método BJH a presiones relativas altas de 0.4 a 0.7 P/P<sub>0</sub> el cual corresponde a una isoterma tipo IV. Las isothermas exhiben ciclos de histéresis de tipo H2 que indican la existencia de una estructura porosa. Por otro lado, el TiO<sub>2</sub> P25 presenta una isoterma tipo III, el cual corresponde a una fisisorción en multicapas donde el equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto) [69].



**Figura 22.** Isothermas N<sub>2</sub> de adsorción-desorción del catalizador T:U1:5(40:60) y TiO<sub>2</sub> P25.

En la Figura 23 se muestra la distribución del tamaño de poro del material sintetizado T:U1:5(40:60) y el TiO<sub>2</sub> P25, calculada por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de la isoterma de desorción. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 15. Se observó que el material T:U1:5(40:60) presenta una distribución mesoporosa con menor tamaño de poro promedio de 5.4 nm en comparación al TiO<sub>2</sub> P25 con 22.7 nm. Los materiales en estudio al igual que el P25 presentaron una distribución mesoporosa. Por otro lado, la presencia de impurezas no metálicas en el material sintetizado T:U1:5(40:60) pudiera también influir en la mejora de la actividad fotocatalítica con respecto al material P25 [33].

El área superficial específica del T:U1:5(40:60) fue tres veces menor al material P25. Este resultado puede deberse a que el material sintetizado se encuentra aglomerado que se confirmó mediante el análisis por SEM.



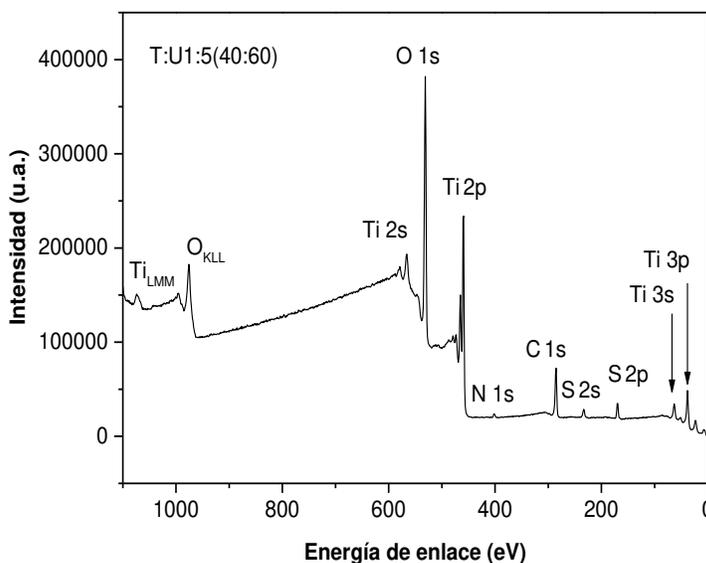
**Figura 23.** Distribución de tamaño de poro del catalizador T:U1:5(40:60) y TiO<sub>2</sub> P25.

**Tabla 15.** Parámetros obtenidos por fisiorción de nitrógeno del material sintetizado T:U1:5(40:60) y el TiO<sub>2</sub> P25.

Catalizador	Tamaño de poro (nm)	Distribución tamaño de poro (2 – 50 nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
T:U1:5(40:60)	5.4	Mesoporoso	14.8
TiO <sub>2</sub> P25	22.7	Mesoporoso	51.4

#### 4.2.1.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

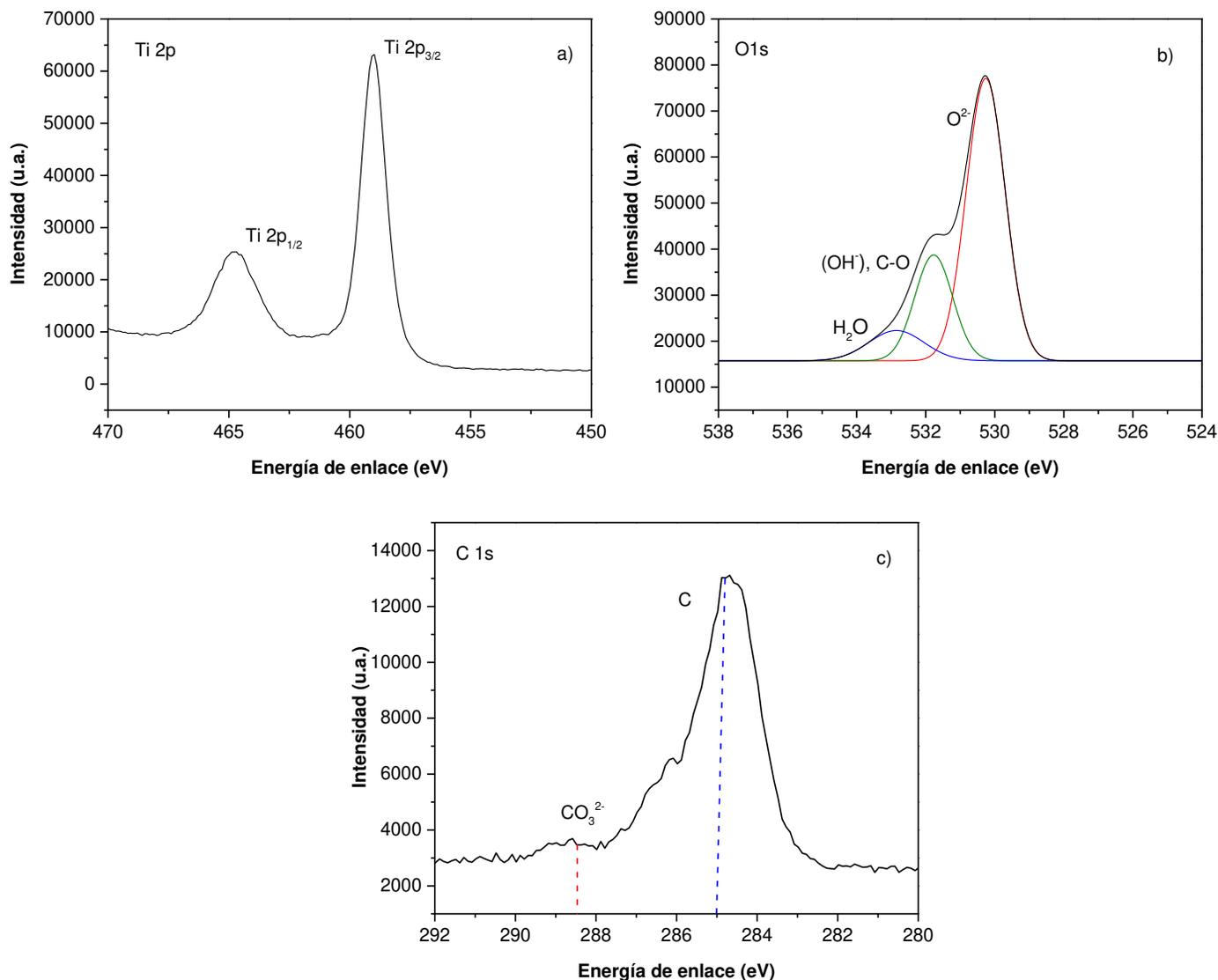
El análisis XPS se realizó para determinar la composición química y los estados de oxidación en el catalizador T:U1:5(40:60). En la Figura 24 se observan los picos correspondientes a los elementos de Ti 2p, O 1s, C 1s, N 1s, y S 2p [70].



**Figura 24.** Espectro XPS del catalizador T:U1:5(40:60).

En la Figura 25a se muestra la deconvolución de Ti 2p donde se desdoblaron dos señales correspondientes a energías de enlace de 464.8 y 459.1 eV asignados a Ti

$2p_{1/2}$  y  $Ti\ 2p_{3/2}$  respectivamente lo que sugiere la presencia de  $Ti^{4+}$  en el material [71]. En la Figura 25b se muestra el espectro de la región O 1s correspondiente a un pico asimétrico sesgado hacia energías de enlace mayores. La deconvolución del espectro es atribuida a tres especies. El pico que se observa a la energía de enlace de 530.2 eV se relaciona con la presencia de especies de  $O^{2-}$  enlazado al  $Ti^{4+}$  para la formación de  $TiO_2$ . Por otro lado, la deconvolución del espectro 1 Os se considera como enfoque de dos y tres componentes. La señal a una energía de enlace de 532.4 eV se atribuye a especies débilmente adsorbidos de iones de oxígeno de baja coordinación  $O^-$  y / o alternativamente a grupos de hidroxilo OH y / o carbonato superficial. El pico a alta energía de enlace (533.5 eV) es atribuido a grupos hidroxilo y moléculas de agua adsorbidas respectivamente. Los componentes asociados con los grupos OH también pueden verse afectados por las vacancias de oxígeno creadas durante el tratamiento térmico [72, 73]. En el espectro de C 1s (Figura 25c) se observó una señal intensa con energía de enlace a 285 eV atribuida a carbono elemental en la superficie y un pico alrededor de 288 eV relacionado a especies de carbonato adsorbido en la superficie del material provenientes de la descomposición de la urea empleado como agente precipitante durante la síntesis del catalizador [67].

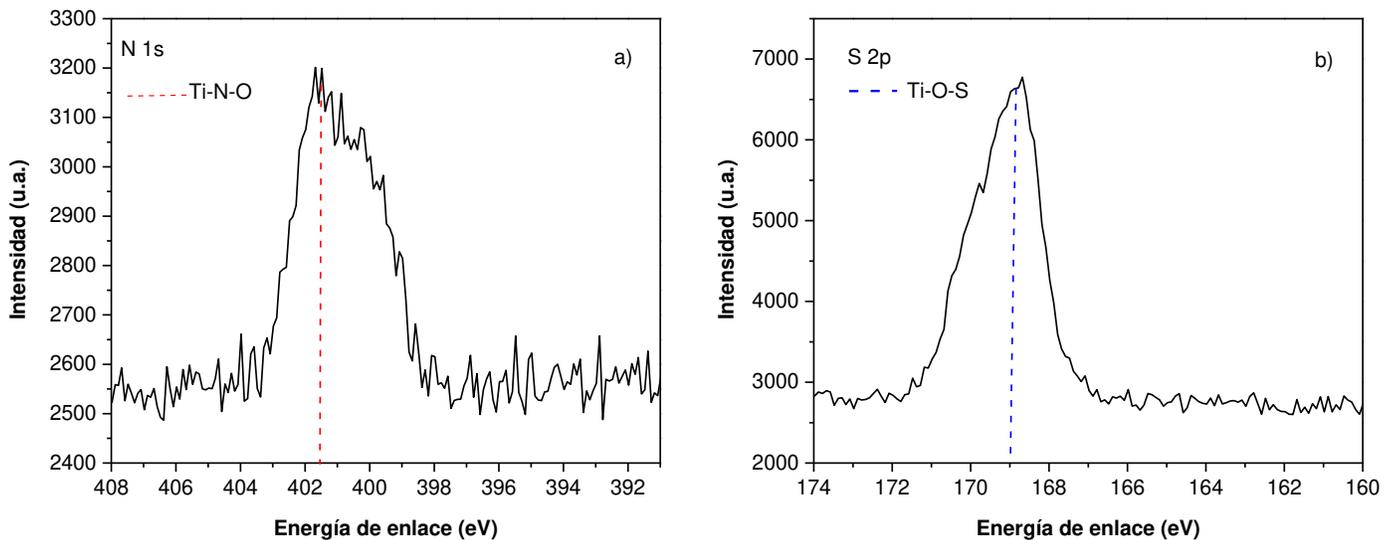


**Figura 25.** Espectros XPS del catalizador T:U1:5(40:60) en la región de a) Ti 2p, b) O 1s y c) C 1s.

En la Figura 26 se presentan las energías de enlace de impurezas no metálicas provenientes de la síntesis del material. En la Figura 26a se muestra el espectro N 1s con una señal a energía de enlace de 401.6 eV, que se atribuye al nitrógeno en la forma de enlace N-Ti-O. [74]. La incorporación de no metales como el nitrógeno en la red cristalina del TiO<sub>2</sub> está relacionada con la disminución observada en la E<sub>g</sub> del semiconductor (Figura 19). Estos resultados concuerdan con lo descrito por Sathish y col [74]. Los resultados anteriores indican que el método de síntesis empleando

urea como agente precipitante favoreció la incorporación de impurezas de nitrógeno [36, 37].

En la Figura 26b se muestra el espectro S 2p donde se observa un pico localizado a la energía de enlace de 169.1 eV. Las energías de enlace del azufre 2p aparecen en el rango de 162-171 eV dependiendo del estado de oxidación del átomo y la naturaleza del enlace. La señal a 169 eV sugiere que el azufre se ha incorporado en la red cristalina del TiO<sub>2</sub> como catión reemplazando el ion Ti<sup>4+</sup>. Esta sustitución conduce a enlaces Ti-O-S. Este pico aparece con gran intensidad, lo que sugiere que la mayoría del S presente en la muestra se encuentra en el estado de oxidación S<sup>6+</sup> [61]. Cuando el ion S<sup>6+</sup> reemplaza al ion Ti<sup>4+</sup> en la red de TiO<sub>2</sub>, se crea un desequilibrio debido al exceso de carga positiva por el ion S<sup>2+</sup> [75]. Este desequilibrio de carga atrae más iones hidróxido en la superficie del catalizador, generando radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie altamente reactivos [61, 68].



**Figura 26.** Espectros de XPS del catalizador T:U1:5(40:60) en los niveles de energía de a) N 1s y b) S 2p.

#### 4.2.1.7 Análisis Químico Elemental

El análisis químico elemental se realizó para determinar el contenido total de carbono, nitrógeno y azufre en el material TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea. En la Tabla 16 se muestran los resultados en porcentaje peso del contenido de los elementos. La incorporación de impurezas no metálicas de carbono ( $0.09 \pm 0.05$ ), nitrógeno ( $0.54 \pm 0.06$ ) y azufre ( $6.74 \pm 0.57$ ) fue confirmada mediante ésta técnica y concuerda con los resultados del análisis por XPS.

**Tabla 16.** Análisis químico elemental del material T:U1:5(40:60).

Elemento	Contenido (%p/p) <sup>1</sup>
Carbono	$0.09 \pm 0.05$
Nitrógeno	$0.54 \pm 0.06$
Azufre	$6.74 \pm 0.57$

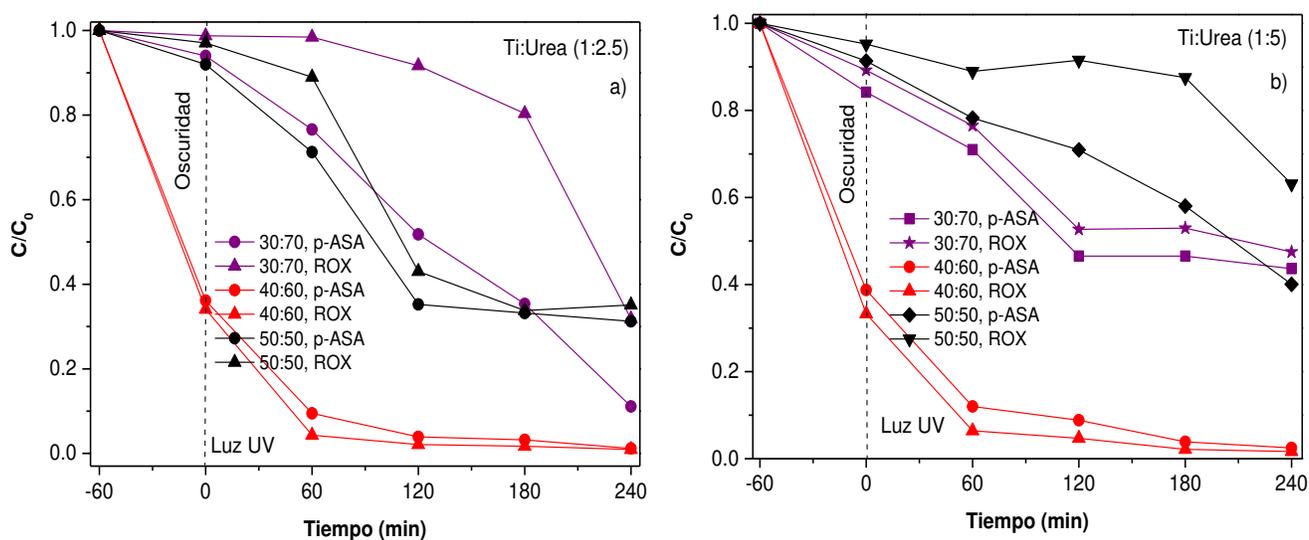
<sup>1</sup>n=2 réplicas

#### 4.2.2 Evaluación de la actividad de TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea en la degradación y mineralización de p-ASA y ROX

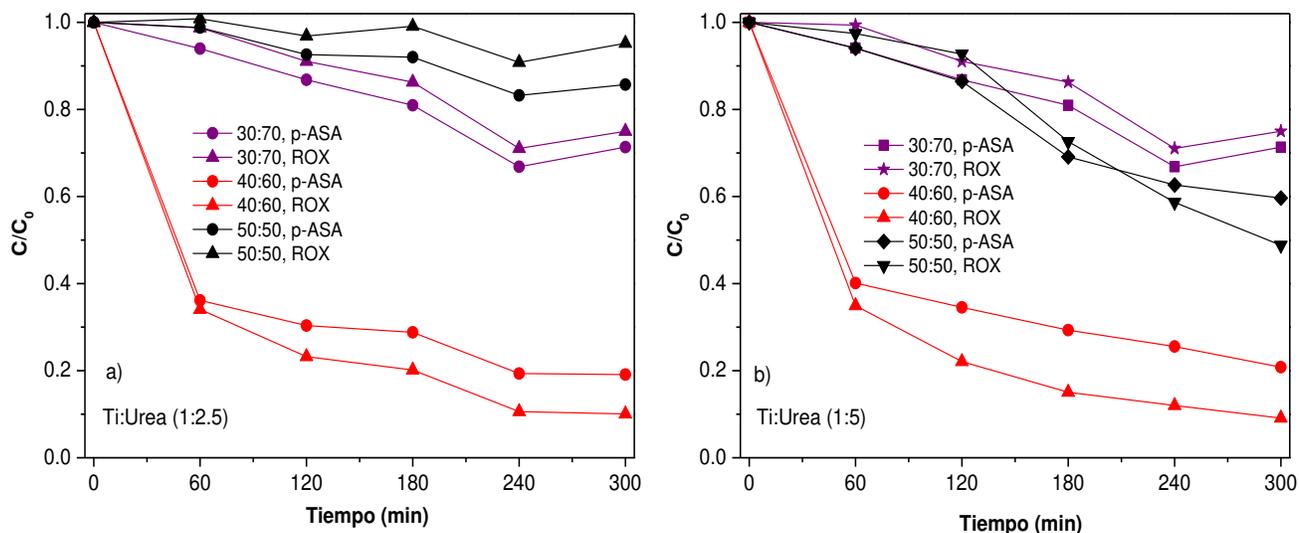
Para evaluar el efecto de las condiciones de síntesis en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea, se empleó un diseño de experimentos factorial completo general 2<sup>2,3</sup>. Los factores evaluados fueron: la relación molar (mol/mol) de los precursores TiOSO<sub>4</sub>:CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1:2.5 y 1:5) y la relación isopropanol: agua (v/v) (30:70, 40:60 y 50:50).

En la Figura 27 y 28 se muestran los gráficos donde se compara la actividad fotocatalítica (degradación) y la capacidad de adsorción para la remoción de p-ASA y ROX empleando los catalizadores en estudio. Todos los experimentos fueron realizados a pH 9 a una concentración inicial de los contaminantes de 10 mg/L c/u,

bajo radiación UV a 365 nm (pruebas fotocatalíticas) durante un tiempo de reacción de 240 min. Durante la reacción se llevó a cabo el seguimiento de la concentración de p-ASA y ROX por HPLC/UV, así como la determinación de carbono orgánico total. Como puede observarse, en la Figura 27, el mayor porcentaje de degradación para ambos contaminantes de As se obtuvo con el catalizador sintetizado con la relación molar Ti:Urea (1:5) y la relación isopropanol: agua (40:60) (Figura 27b); sin embargo, el uso de este material se presentó un 80 % de adsorción (Figura 28b).

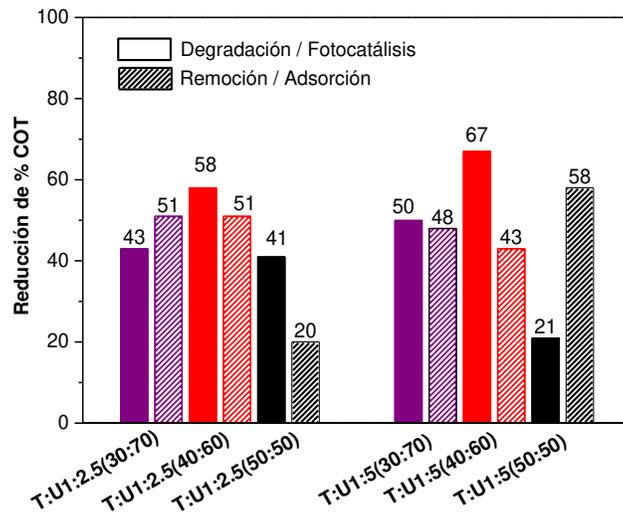


**Figura 27.** Degradación de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L) a pH 9 empleando los catalizadores Ti: Urea con relación molar de a) (1:2.5) y b) (1:5), utilizando las proporciones de isopropanol: agua (30:70, 40:60 y 50:50).



**Figura 28.** Adsorción de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L) a pH 9 empleando los catalizadores Ti: Urea con relación molar de a) (1:2.5) y b) (1:5), utilizando las proporciones de isopropanol: agua (30:70, 40:60 y 50:50).

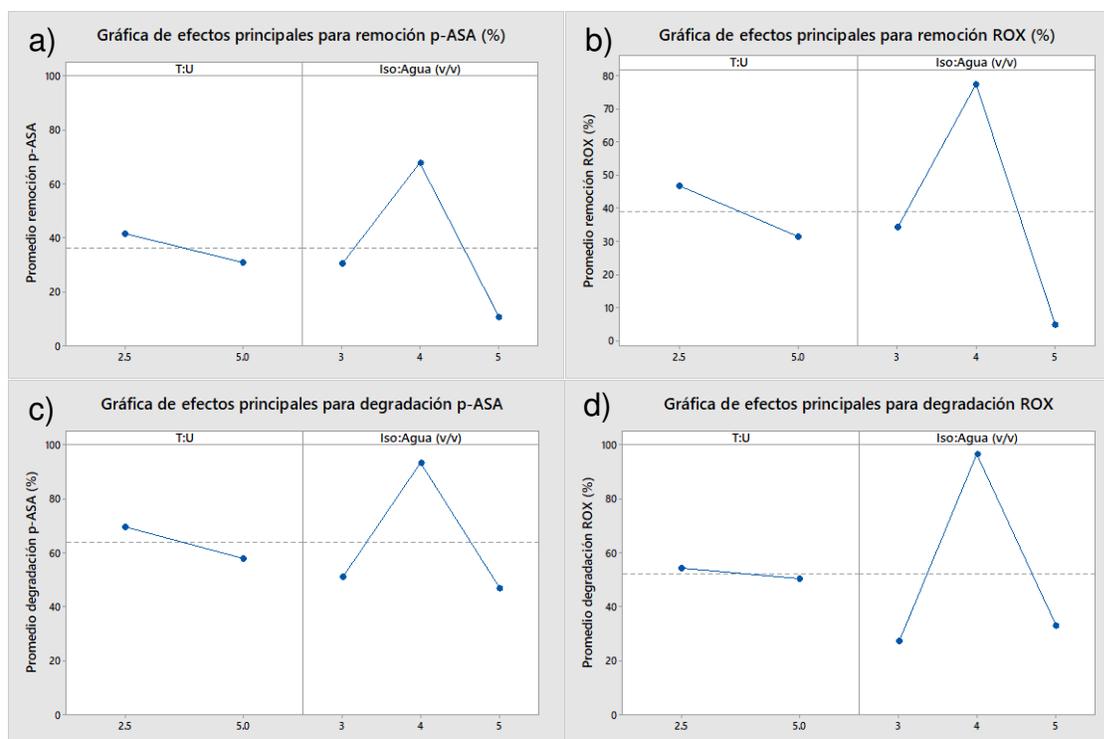
En la Figura 29 se observan los gráficos para el seguimiento de la reducción de COT por los procesos de fotocátalisis y adsorción empleando los catalizadores en estudio. De igual manera se observó que el catalizador con la relación molar de Ti: urea (1:5) y la relación isopropanol: agua (v/v) 40:60, favoreció la disminución de COT de la mezcla de p-ASA y ROX por fotocátalisis heterogénea alcanzando 67 % en 240 min; mientras que por el proceso de adsorción se obtuvo 43 % en el mismo tiempo de reacción. El menor porcentaje de eliminación de materia orgánica por fotocátalisis (21%) se obtuvo con el catalizador que se sintetizó con una relación molar de Ti: urea (1:5), e isopropanol: agua (v/v) (50:50). Estos resultados indican que a medida que se emplea un mayor volumen de isopropanol en la síntesis del material se reduce la actividad fotocatalítica. Este resultado coincide con la disminución de intensidad de la banda OH de estiramiento, observada por espectroscopia FT-IR al incrementar el contenido de isopropanol empleado en la síntesis. La presencia de grupos hidroxilo está relacionada a una mayor actividad para la degradación de contaminantes orgánicos por fotocátalisis [21, 33].



**Figura 29.** Reducción de materia orgánica de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L c/u) a pH 9, después de adsorción (300 min) y fotocátalisis (240 min), empleando los materiales T:U1:2.5(30:70), T:U1:2.5(40:60), T:U1:2.5(50:50), T:U1:5(30:70), T:U1:5(40:60) y T:U1:5(50:50).

El análisis estadístico de este diseño de experimentos permitió determinar el efecto de los principales factores de síntesis (Tabla 17). En la Figura 30 se observan los gráficos de efectos principales en la evaluación de la capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica para el tratamiento de p-ASA y ROX durante 120 min de reacción empleando los catalizadores sintetizados. En la Figura 30 (a y b) se presentó el proceso de adsorción, donde se observó que al variar las relaciones molares de los precursores de Ti:Urea no presentó un efecto importante para remover los contaminantes de As, sin embargo, se observó una importante contribución al variar las relaciones de volumen de los solventes isopropanol:agua, donde la condición de 40:60 favoreció la remoción de p-ASA y ROX con 65 y 78 % respectivamente, por el proceso de adsorción. Estos resultados coincidieron con los obtenidos por el proceso de fotocátalisis Figura 30 (c y d) donde, nuevamente se observó que la principal contribución para degradar estos contaminantes

organoarsenicales fue la variación de solvente con la condición isopropanol:agua (40:60) obteniéndose 91 y 95 % de degradación respectivamente.



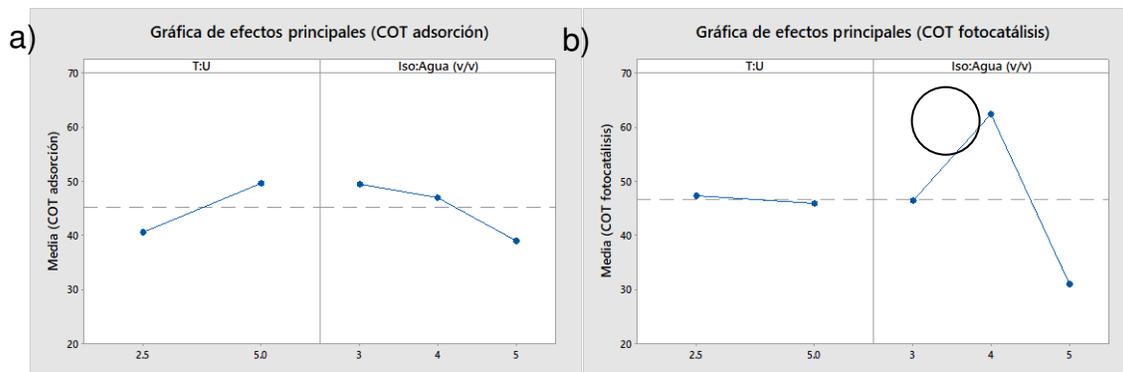
**Figura 30.** Gráfica de efectos principales en la obtención de remoción de a) p-ASA y b) ROX por el proceso de adsorción y degradación de c) p-ASA y d) ROX por fotocatalisis.

Además, se evaluó como respuesta los porcentajes de COT durante el proceso de adsorción y degradación. Los resultados expresados en porcentaje que se describen en la Tabla 17 corresponden a un tiempo de reacción de 240 min. También se relacionó el efecto sobre las principales diferencias observadas en los resultados de caracterización (tamaño de cristalito y grado de hidroxilación). Para el caso de la respuesta en FTIR, se obtuvo la altura de la señal correspondiente a la banda de  $3050\text{ cm}^{-1}$  atribuida a grupos  $\text{OH}$  de estiramiento.

**Tabla 17.** Diseño de experimentos factorial completo general  $2^{2,3}$  y respuestas empleadas para el análisis de los efectos principales.

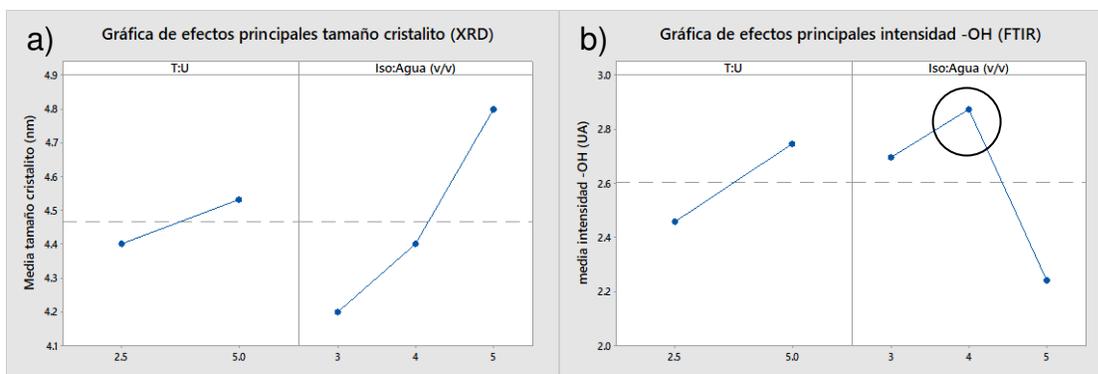
TiOSO <sub>4</sub> :CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mol/mol)	Isopropanol:agua (v/v)	Reducción de % COT		Tamaño de cristalito (nm)	Intensidad de ·OH (UA)
		Degradación	Adsorción		
1:2.5	30:70	43	51	4.2	2.78
1:2.5	40:60	58	51	4.3	2.93
1:2.5	50:50	41	20	4.7	1.67
1:5.0	30:70	50	48	4.2	2.61
1:5.0	40:60	67	43	4.5	2.82
1:5.0	50:50	21	58	4.9	2.81

Se puede observar en la Figura 31 (a y b), las gráficas de efectos principales correspondiente al porcentaje de reducción de COT obtenido por el proceso de adsorción y fotocátalisis heterogénea. Se pudo distinguir que para los dos procesos la relación Ti:urea no presentó efecto en % COT (no hay un cambio de pendiente importante en la gráfica); sin embargo, se observó que la relación del disolvente isopropanol: agua genera un cambio de pendiente positiva para % COT por fotocátalisis (Figura 31 b) y la mejor condición fue la relación (v/v) 40:60, y se observó una disminución en % COT cuando se incrementa el contenido de isopropanol (50:50). En relación al % COT por adsorción, no hay un cambio de pendiente importante por el cambio en el contenido de isopropanol en la síntesis, mantiene una respuesta promedio de 48 % de reducción de COT (Figura 31 a).



**Figura 31.** Gráfica de efectos principales en la obtención a) remoción de carbono orgánico total en el tratamiento de p-ASA y ROX por el proceso de adsorción y b) degradación por fotocatalisis.

En la Figura 32a se presentan los gráficos de efectos principales del tamaño de cristalito de los materiales en estudio, se puede observar que a una mayor proporción de isopropanol: agua, aumenta el tamaño de cristalito, sin embargo, disminuye el grado de hidroxilación de la superficie del material (Figura 32b), lo cual reduce la actividad fotocatalítica del material (Figura 30). No hubo un efecto importante en las respuestas por el cambio de relación Ti:urea. Esta tendencia está relacionada en la Figura 31 (a y b) de los gráficos de efectos principales de % COT por el proceso de remoción por adsorción y degradación por fotocatalisis donde se confirma que el incremento del tamaño de cristalito y la reducción del grado de hidroxilación disminuye el porcentaje de remoción de COT para ambos procesos.



**Figura 32.** Gráfica de efectos principales en la respuesta del a) tamaño de cristalito y b) intensidad de OH.

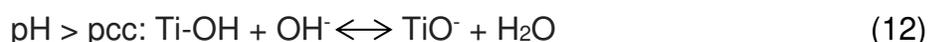
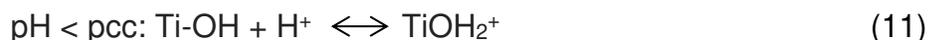
#### 4.2.2.1 Efecto del pH en la adsorción y degradación de p-ASA y ROX

El pH de la disolución es un parámetro importante en el proceso de degradación de compuestos orgánicos por procesos de fotocatalisis heterogénea [76]. El pH de la disolución de los contaminantes de p-ASA y ROX modifica el estado superficial del catalizador, solubilidad y el estado de ionización de los contaminantes de As, afectando el proceso de adsorción y la velocidad de la reacción fotocatalítica [39, 22]. En la Figura 33 se presentan los gráficos de la prueba de adsorción y degradación por fotocatalisis de p-ASA y ROX (10 mg/L) en mezcla evaluados a pH 5, 7 y 9 empleando el catalizador de T:U1:5(40:60). Durante el proceso de adsorción (Figura 33a), se observó que para ambos contaminantes de As el incremento del pH no afectó de manera significativa el porcentaje de remoción de p-ASA y ROX. Los porcentajes de remoción de p-ASA a pH 5, 7 y 9 en 300 min, fueron 84, 94 y 81 % respectivamente, mientras que para ROX, bajo las mismas condiciones de pH que p-ASA, los valores de remoción fueron 93, 97 y 92 %. Estos resultados confirman la fuerte interacción de las especies orgánicas de arsénico sobre la superficie del catalizador a pesar de las diferentes condiciones de pH evaluadas en este estudio. Sin embargo, el pH si ejerció un efecto en los procesos de remoción/adsorción de la materia orgánica, ya que, de acuerdo a los resultados obtenidos, se observó una

disminución en el porcentaje de materia orgánica removida cuando el pH de la solución se incrementó, obteniéndose porcentajes de 71, 62 y 43 % para valores de pH de 5, 7 y 9 respectivamente. Es decir, a pH 9 se adsorben menos los contaminantes de As por la repulsión electrostática entre la superficie del TiO<sub>2</sub> y los compuestos organoarsenicales.

Aunado a lo anterior el incremento de pH favoreció la degradación fotocatalítica. Los resultados de las pruebas de degradación de p-ASA y ROX (Figura 33b) indicaron una degradación completa para ambos contaminantes de As en mezcla a pH 9; mientras que a pH 5 únicamente se alcanzó 69 y 71 % al igual que a pH 7, 63 y 77 % de la degradación de p-ASA y ROX respectivamente. En ese mismo sentido el porcentaje de reducción de materia orgánica fue mayor a pH 9 (67 %) mientras que a pH 5 se obtuvo (53 %) y a pH 7 (32%). Los resultados obtenidos durante los procesos de adsorción y de fotocátalisis pueden explicarse en base al punto de carga cero reportado para TiO<sub>2</sub>, (pcc = 6.5) y a los valores de pKa de las especies de As [1,10,22].

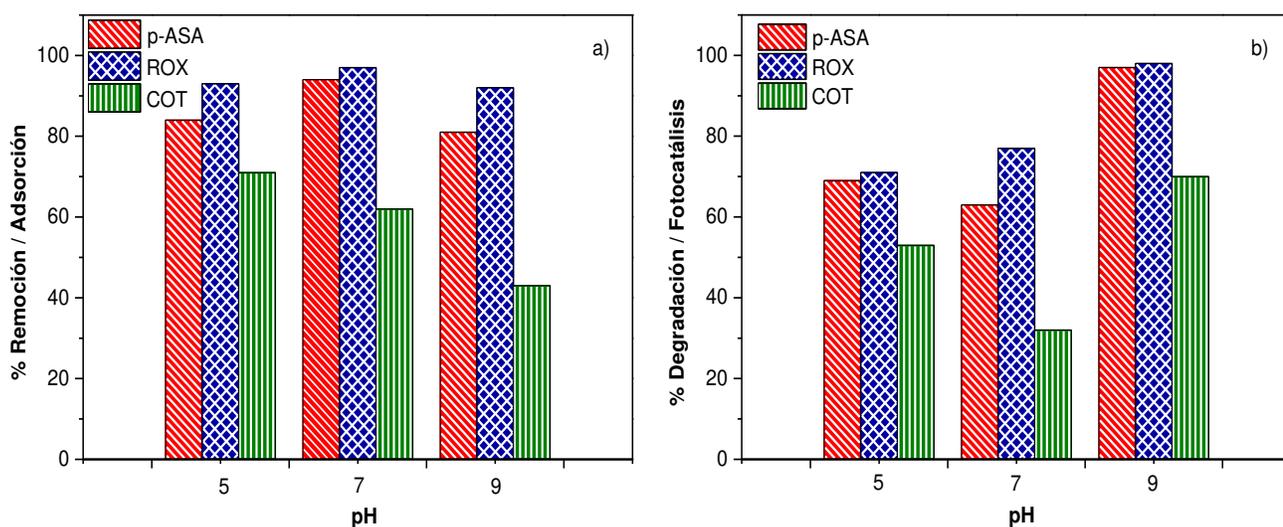
La superficie de TiO<sub>2</sub> estará cargada positivamente o negativamente de acuerdo con el siguiente equilibrio [22], ecuación (11 y 12).



Es decir, prevalecen las cargas positivas a pH de la disolución por debajo de pcc, mientras que las negativas predominan a un pH superior a su pcc. Por otro lado, p-ASA y ROX son compuestos orgánicos que de acuerdo a su diagrama de distribución de especies se encuentran cargados negativamente a los valores de pH de trabajo 5, 7 y 9 (ver Tabla 2). Mientras que la superficie del catalizador TiO<sub>2</sub> está cargada positivamente a pH 5, favoreciendo la atracción entre los grupos TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> de la superficie del catalizador y las moléculas de los contaminantes de As, generando un mayor porcentaje de remoción de estas especies durante el proceso de adsorción a esta condición de pH. Por el contrario, a pH 7 y 9, la repulsión entre el grupo (TiO<sup>-</sup>) de la superficie del catalizador y las moléculas de p-ASA y ROX será mayor. Este

comportamiento se debe a que la superficie del catalizador y los contaminantes de As se encuentran con carga negativa, reduciendo el porcentaje de adsorción de estas especies de As, y favoreciendo el proceso de degradación por fotocátalisis [22, 39]. Esta mayor actividad a pH 7 y 9 hay más iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) presentes durante la degradación, lo que promueve la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), ya que se producen por la fotooxidación de los iones  $\text{OH}^-$  [77].

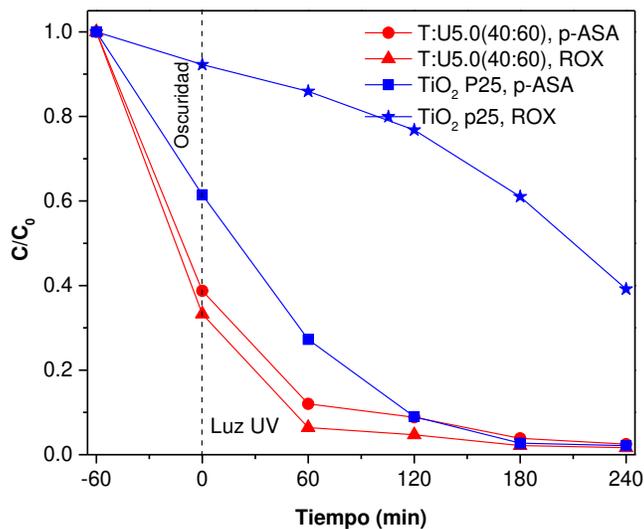
También se ha descrito que el proceso de degradación por fotocátalisis de roxarsona se ve favorecida a pH 9 debido a que la disolución cambia de incolora a color amarillo a  $\text{pH} > 6$ , lo cual se atribuye a que el enlace As-C rico en electrones se fotoactiva y es fácilmente atacado por los radicales  $\text{OH}^\bullet$  [78].



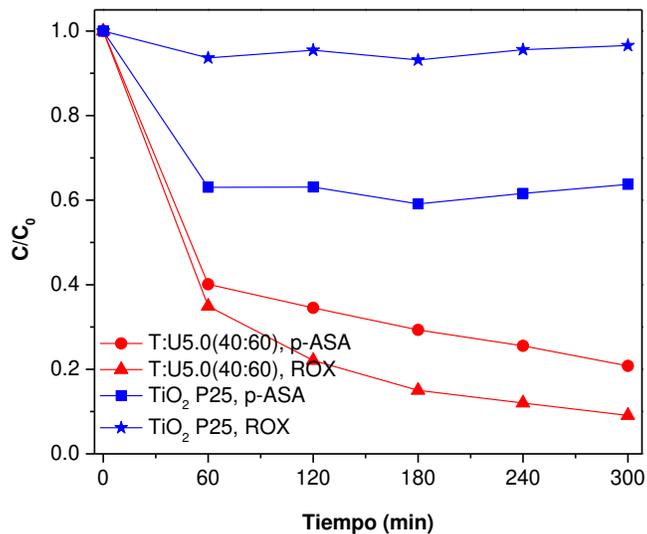
**Figura 33.** Efecto del pH (5, 7 y 9) sobre el proceso de a) adsorción, b) actividad fotocatalítica y la determinación de COT para p-ASA y ROX (10 mg/L c/u) en 240 min, empleando el catalizador T:U1:5(40:60).

#### 4.2.2.2 Comparación de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea y TiO<sub>2</sub> P25.

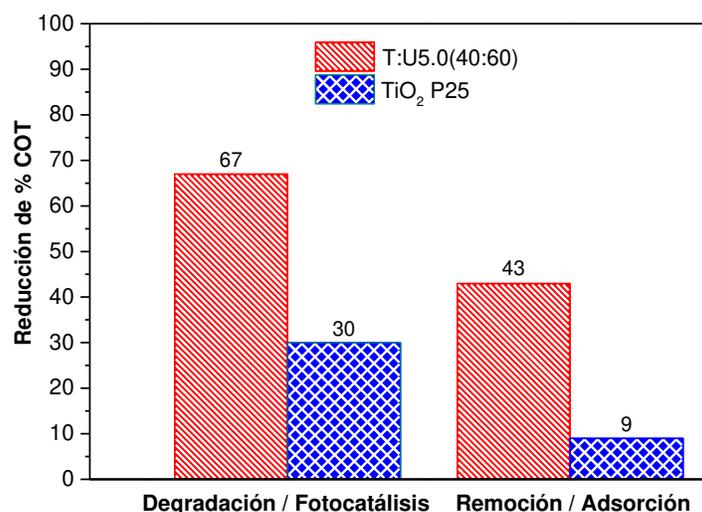
Se comparó la actividad fotocatalítica del catalizador T:U1:5(40:60) sintetizado con urea y TiO<sub>2</sub> P25 durante la adsorción y degradación de p-ASA y ROX. Se observó la degradación completa para ambos contaminantes en mezcla en 240 min empleando el catalizador T:U1:5(40:60), mientras que con el material P25 se obtuvo la degradación completa para p-ASA y 60 % para ROX en el mismo tiempo de reacción (Figura 34). Por otro lado, el proceso de adsorción llevado a cabo a pH 9 confirmó la gran afinidad que presentó el catalizador T:U1:5(40:60) por las especies organoarsenicales comparado con los resultados obtenidos con el material P25. Los porcentajes de adsorción en 240 min empleando el catalizador sintetizado fueron 80 y 90 % para p-ASA y ROX, respectivamente. Mientras que con P25 únicamente se logró 36 y 3 % de adsorción para estas dos especies, respectivamente (Figura 35). Así mismo, se determinó durante los procesos de degradación y adsorción de los contaminantes de As, el contenido de COT (Figura 36). El mayor porcentaje de reducción de materia orgánica durante el proceso de fotocatalisis heterogénea con el material sintetizado fue de 67 %, mientras que con P25 fue de 30%. Por otro lado, el porcentaje de remoción de COT durante el proceso de adsorción fue 43 % con el material sintetizado y 9 % con P25. Esta mejora en la capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica que presentó el material sintetizado podría atribuirse a la presencia de la fase cristalina anatasa, a un menor tamaño de cristalito y un menor tamaño de poro promedio de 5.4 nm con respecto al P25, así como la presencia de impurezas no metálicas de nitrógeno y azufre que pueden reducir la velocidad de recombinación de los pares  $e^- / h^+$  durante el proceso fotocatalítico.



**Figura 34.** Degradación de p-ASA y ROX (10 mg/L) por fotocatalisis a pH 9, empleando los catalizadores T:U1:5(40:60) y TiO<sub>2</sub> P25.



**Figura 35.** Prueba de adsorción de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9, empleando los catalizadores T:U1:5(40:60) sintetizado con urea y TiO<sub>2</sub> P25 comercial.



**Figura 36.** Determinación de reducción de COT en el proceso de degradación por fotocátalisis y adsorción, empleando los catalizadores T:U1:5(40:60) y TiO<sub>2</sub> P25.

En la Figura 37 se presentan los gráficos de comparación en la cinética de degradación de p-ASA y ROX empleando el material sintetizado T:U1:5(40:60) y P25. En condiciones de pH 9 la adsorción de los contaminantes de As en el TiO<sub>2</sub> disminuye, por lo tanto, el proceso sigue una cinética de pseudo primer orden en 180 min basada en el modelo de la ecuación (13), de Langmuir-Hinshelwood, que está controlado por la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador.

$$r = \frac{dc}{dt} = K_{LH} = \frac{K_{LC}}{1+K_{LC}} \quad (13)$$

Donde

$K_L$  es la constante de absorción de Langmuir,

$k_{LH}$  es la velocidad de reacción, y

$c$  es la concentración del contaminante.

La expresión matemática descrita en la ecuación (13) puede simplificarse cuando la concentración del contaminante es baja (mM), la reacción se considera de pseudo primer orden, donde  $K_{ap}$  es la constante de velocidad, ecuación (14) [79].

$$r = \frac{dc}{dt} = k_{ap}c \quad (14)$$

La integración de la ecuación (15) nos da la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{c}{c_0} \right) = -k_{ap}t \quad (15)$$

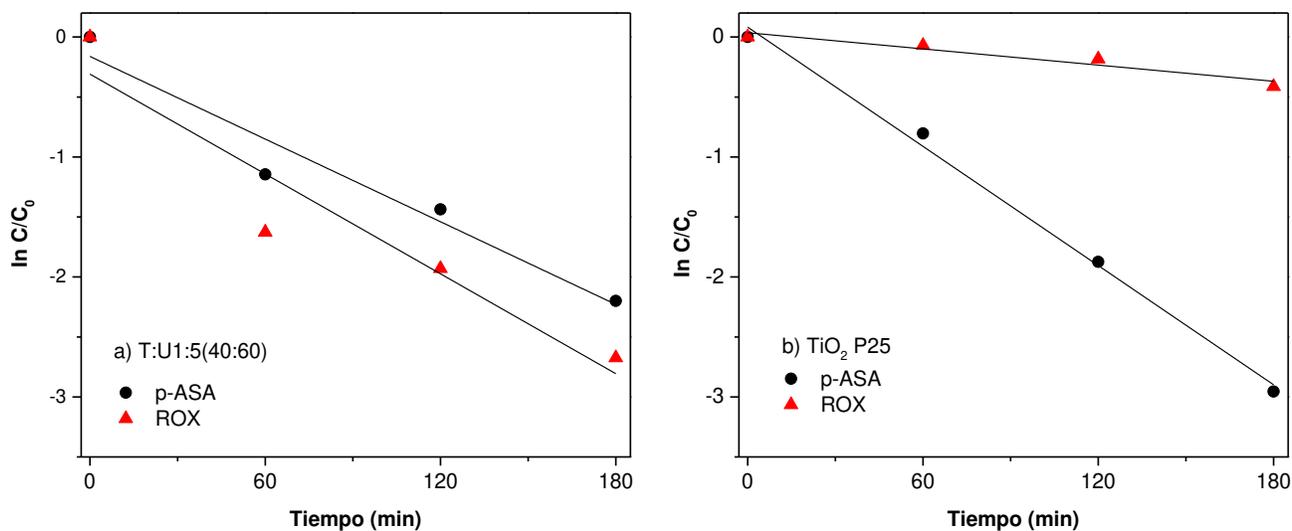
Donde

$C$  es la concentración de p-ASA y ROX a determinado tiempo,

$C_0$  es la concentración inicial, y

$k_{ap}$  es la velocidad de reacción.

Este modelo ha sido previamente utilizado para describir el proceso fotocatalítico [22], además, los resultados mostraron coeficientes de correlación aceptables ( $R^2$  entre 0.996 – 0.910), Tabla 18. Esto indicó que el proceso de degradación de las especies de As implica la transferencia de la disolución de los contaminantes a la superficie del  $TiO_2$ . La constante de velocidad de primer orden para la degradación de p-ASA con el T:U1:5(40:60) sintetizado y P25 fueron muy similares de  $11.48 \times 10^{-3}$  y  $16.60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, la constante de velocidad para la degradación de ROX empleando el T:U1:5(40:60) sintetizado y P25 disminuyó de  $13.87 \times 10^{-3}$  a  $2.20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Esta constante de velocidad fue 6.30 veces menor con respecto al material sintetizado.



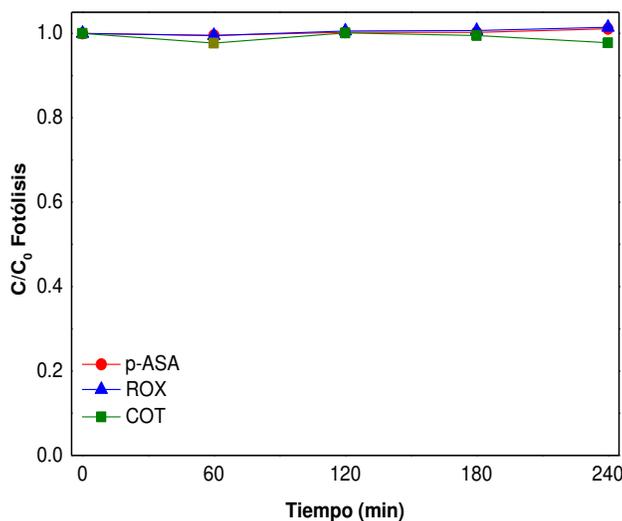
**Figura 37.** Cinética de pseudo primer orden en la degradación de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9 en 180 min, empleando el catalizador sintetizado a) T:U1:5(40:60) y b) TiO<sub>2</sub> P25.

**Tabla 18.** Comparación en los porcentajes de degradación y constantes de velocidad de p-ASA y ROX empleando TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea y P25.

Catalizador	% degradación (180 min)		Cinética degradación $k_{ap} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$		$R^2$	
	p-ASA	ROX	p-ASA	ROX	p-ASA	ROX
T:U1:5(40:60)	96	98	11.48	13.87	0.950	0.910
TiO <sub>2</sub> P25	97	39	16.60	2.20	0.996	0.933

Como prueba control, se realizó la fotólisis bajo radiación UV (365 nm) donde se evaluó el porcentaje degradación y mineralización de la disolución de contaminantes en mezcla (10 mg/L) a pH 9 durante 240 min de reacción. En la Figura 38 se presentan los resultados y se observa que los porcentajes de degradación de las moléculas de p-ASA y ROX por fotólisis fue despreciable, ya que son descritos como contaminantes recalcitrantes. Tampoco se presentó una disminución en el grado de

mineralización durante el proceso de fotólisis. Por lo que se podría concluir que durante el proceso fotocatalítico empleando el material  $\text{TiO}_2$  sintetizado con urea principalmente contribuyen la adsorción y la fotocatalisis en la eliminación de las especies de arsénico.

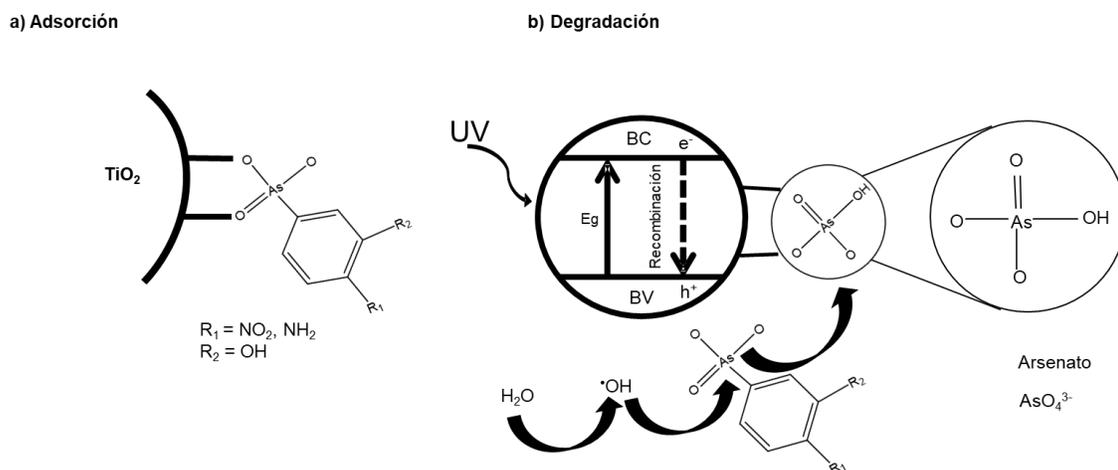


**Figura 38.** Prueba de fotólisis en la degradación y mineralización de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9.

#### 4.3 Evaluación de la interacción de p-ASA y ROX sobre la superficie del material de $\text{TiO}_2$ sintetizado con urea

La fuerte interacción de estos contaminantes de As por la superficie del catalizador  $\text{TiO}_2$  ha sido descrito en estudios previos [82]. En la Figura 39 se muestra una representación del proceso de adsorción de las especies de As sobre el catalizador de  $\text{TiO}_2$ . Los grupos hidroxilo de los compuestos de arsénico son conocidos por formar complejos con los grupos hidroxilo de la superficie de  $\text{TiO}_2$ , por lo que pueden ser fuertemente adsorbidos. Se ha descrito que principalmente la adsorción de los contaminantes de arsénico a la superficie de  $\text{TiO}_2$  se da a través de complejos bidentados (dos grupos hidroxilo superficiales de  $\text{TiO}_2$  se enlazan a través del grupo arsenato de ROX y p-ASA) [39]. Estos compuestos orgánicos de arsénico exhiben

propiedades de adsorción similares a pesar de la presencia de diferentes grupos funcionales en su estructura química, como en el caso de ROX posee un grupo nitro y fenol, mientras que p-ASA contiene un grupo amino; sin embargo, el proceso de adsorción para ambos compuestos de As se da a través del grupo arsenato [36, 80, 81].



**Figura 39.** Ilustración esquemática del proceso a) adsorción y b) degradación de especies organoarsenicales empleando el catalizador  $\text{TiO}_2$ .

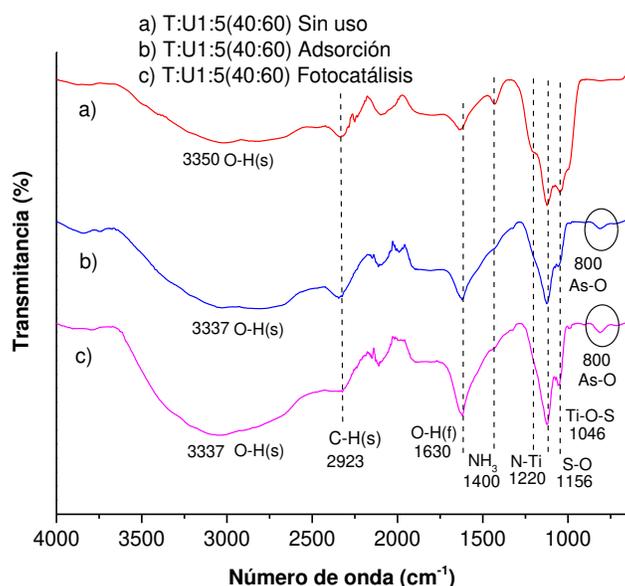
Para confirmar lo anterior se realizaron análisis por FT-IR, DRX y XPS para evaluar la interacción de las especies de arsénico por la superficie del catalizador analizando los materiales de  $\text{TiO}_2$  posteriores a su uso en los procesos de adsorción y por fotocátalisis [39, 82, 83].

#### 4.3.1 Espectros de FTIR del $\text{TiO}_2$ antes y después de su uso

En la Figura 40 se presentan los espectros de FTIR del catalizador T:U1:5(40:60) antes y después de su uso en los procesos de adsorción y fotocátalisis de la mezcla de p-ASA y ROX. Se observó el desplazamiento de la banda de estiramiento del grupo  $\text{OH}^-$  a  $3350 \text{ cm}^{-1}$  hacia menor energía ( $3337 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando el material fue utilizado en ambos tratamientos comparado con el espectro en el material sin uso, lo

que indica la interacción en la superficie del TiO<sub>2</sub> a través de los grupos hidroxilos con las especies de As V [82]. Por otro lado, las bandas atribuidas al enlace de N-Ti (1220 cm<sup>-1</sup>), S-O (1156 cm<sup>-1</sup>) y Ti-O-S (1046 cm<sup>-1</sup>) disminuyen en intensidad en los materiales previamente usados. En los espectros de FTIR de los materiales usados en las pruebas de adsorción y fotocátalisis se observó una banda de baja intensidad aproximadamente a 800 cm<sup>-1</sup> relacionado con el enlace As-O, que confirma la interacción de los contaminantes a través del grupo arsenato con la superficie del catalizador [82].

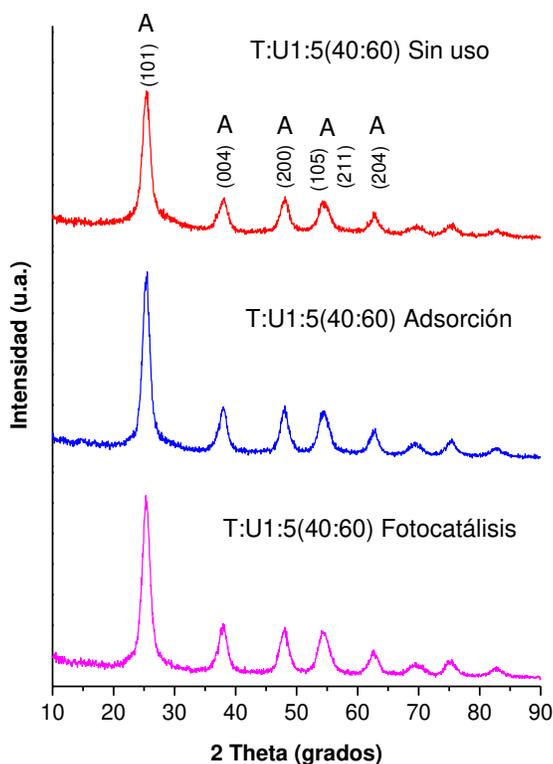
Varios estudios describen que la forma aniónica de As V (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> o HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) exhibe una mayor afinidad por la superficie del catalizador TiO<sub>2</sub> reportando valores de adsorción entre 73-97% debido a la interacción electrostática o enlaces de puente de hidrógeno entre las especies de As V y la superficie del TiO<sub>2</sub> [83, 84].



**Figura 40.** Espectros FTIR del material T:U1:5(40:60) antes y después de las pruebas de adsorción y fotocátalisis de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9.

### 4.3.2 Difractogramas de DRX del TiO<sub>2</sub> antes y después de su uso

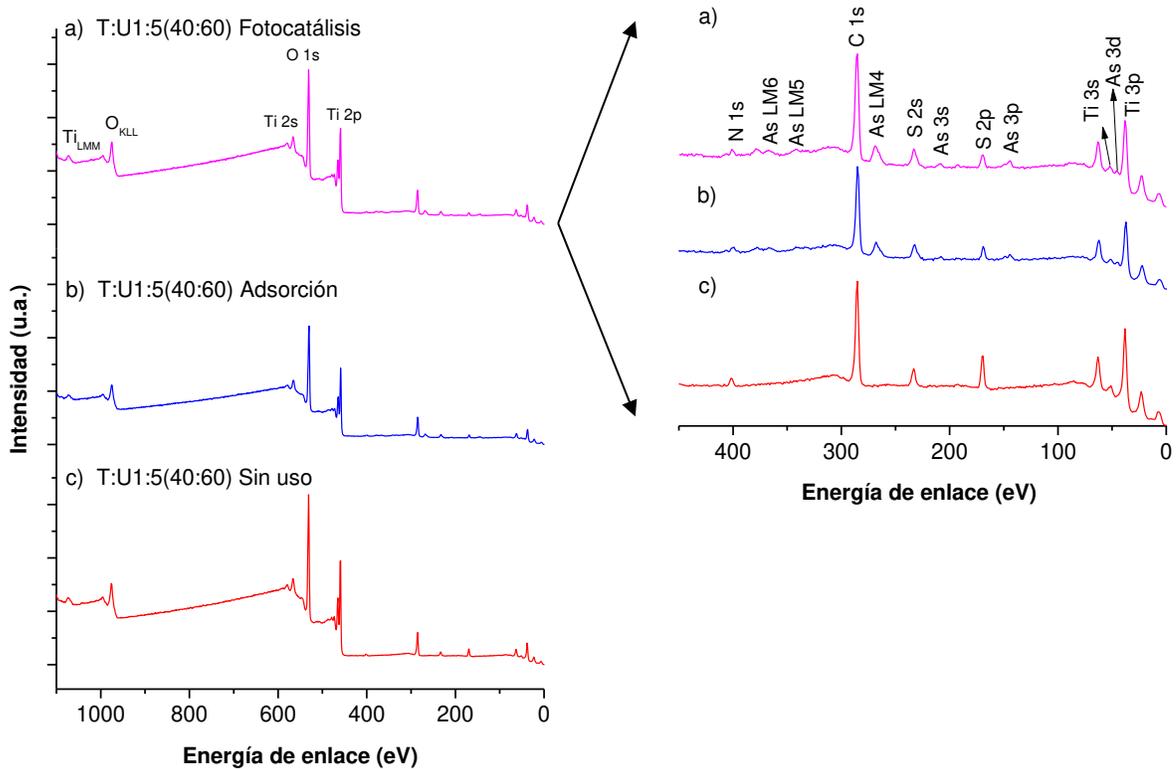
En la Figura 41 se presentan los difractogramas del catalizador T:U1:5 (40:60) antes y después de su uso en los procesos de adsorción y fotocátalisis de los contaminantes de As. Se observó que para los tres materiales en estudio no hubo modificación en la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272). Sin embargo, se observó que para los materiales recuperados después de su uso en las pruebas de adsorción y fotocátalisis las reflexiones de los planos son de mayor intensidad incrementando ligeramente el tamaño de cristalito a 5.3 y 4.9 nm respectivamente, en comparación con el valor obtenido en el material sin uso (tamaño de cristalito = 4.5 nm) (sección 4.2.1.3 Tabla 14), lo que podría ser atribuido a la interacción de las especies de As a través del grupo arsenato con la superficie del catalizador [82,83].



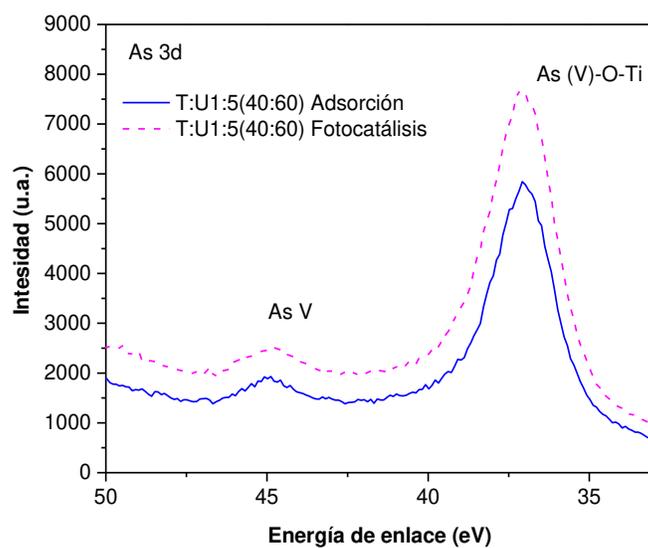
**Figura 41.** Espectros DRX del material T:U1:5(40:60) antes y después de las pruebas de adsorción y fotocátalisis de p-ASA y ROX (10 mg/L) a pH 9.

### 4.3.3 Espectros XPS del TiO<sub>2</sub> anterior y posterior a su uso

En la Figura 42, se presenta el espectro XPS del catalizador T:U1:5(40:60) para confirmar la presencia de arsénico y determinar el estado de oxidación de éste adsorbido en la superficie del material. Se muestra el espectro del catalizador T:U1:5(40:60) sin usar y el mismo catalizador después de su uso en la prueba de adsorción y del proceso fotocatalítico de p-ASA y ROX. Las diferencias entre los espectros es la presencia de las señales características del As V que son transiciones Auger (AsLMM) a las energías de enlace entre 360 y 260 eV, As 3p a 145 eV y As 3d a 45.2 eV. Una transición Auger LMM significa que un electrón del nivel L experimenta la ionización inicial. Un electrón del nivel M se mueve para llenar la vacante del nivel L y, al mismo tiempo, cede la energía de esa transición (M a L) a otro electrón del nivel M, el cual se convierte en el electrón Auger emitido como emisión electrónica secundaria [85]. Estas señales características atribuidas a As V después de los procesos de adsorción y fotocatalisis confirman la unión de arsenato con la superficie del catalizador. La deconvolución del espectro en la en la región de As 3d indica la presencia de dos señales a energías de enlace de 45.2 y 37.5 eV que han sido atribuidas a las especies de As V y As V-O-Ti, respectivamente (Figura 43) [39, 86, 87].



**Figura 42.** Espectros de XPS del material T:U1:5(40:60) sin uso, y después del proceso de adsorción y de fotocatalisis de p-ASA y ROX (10 mg/ L) a pH 9.



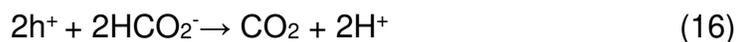
**Figura 43.** Espectros de XPS en la región As 3d del material T:U1:5(40:60) después del proceso de adsorción y de su uso en la fotocatalisis.

#### 4.4 Determinación de las especies reactivas involucradas en la degradación fotocatalítica de p-ASA y ROX

La degradación fotocatalítica de los contaminantes de arsénico puede estar mediada por las diferentes especies oxidantes generadas en la superficie del catalizador al hacer incidir radiación UV. Entre estas especies se encuentran los radicales: hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ), radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y los huecos ( $\text{h}^+$ ).

##### 4.4.1 Participación de huecos ( $\text{h}^+$ )

En la degradación de p-ASA y ROX, se usó ácido fórmico como supresor de huecos para impedir la formación del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) durante la reacción fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ . Los huecos formados en la superficie del catalizador son consumidos por el ion formiato que está en disolución <sup>[88]</sup> ecuación (16).



En la Figura 44a se observó que para el contaminante p-ASA el porcentaje de degradación disminuyó del 96 % en la prueba control al 87 % empleando el inhibidor de huecos. Mientras que en el caso del contaminante ROX (Figura 44b) se observó que al adicionar ácido fórmico se redujo de manera significativa el porcentaje de degradación de ROX desde 98 % obtenido con el control de fotocátalisis a 52 % en presencia de ácido fórmico para un tiempo de reacción de 180 min. Por lo tanto, los resultados obtenidos corroboran la participación de los huecos ya que por un lado llevan acabo la oxidación directa de los contaminantes en la degradación fotocatalítica de p-ASA y ROX y por otra parte los huecos oxidan el agua presente en la disolución de los contaminantes para formar el radical hidroxilo. La participación de ésta especie oxidante ha sido descrita en la degradación de contaminantes organoarsenicales<sup>[38, 39]</sup>.

#### **4.4.2 Participación del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ )**

Se empleó el terbutanol como secuestrante del radical hidroxilo  $\cdot\text{OH}$  con el objetivo de confirmar su posible contribución durante la degradación de p-ASA y ROX. Sin embargo, no se observó diferencia en los porcentajes de degradación obtenidas en la prueba control con respecto a la realizada en presencia de terbutanol. Estos resultados sugieren que la participación de los radicales hidroxilo no son relevantes en la degradación de p-ASA y ROX<sup>[89]</sup>. Estos resultados fueron opuestos a lo descrito por Zheng et al. en la degradación fotocatalítica de compuestos organoarsenicales de manera individual empleando  $\text{TiO}_2$  degussa P25, quienes observaron que la adición del exceso de t-BuOH como inhibidor de  $\cdot\text{OH}$  reduce el porcentaje de degradación de p-ASA y ROX, lo que indica que el radical hidroxilo es crítico en la oxidación de ROX y p-ASA en el material comercial P25<sup>[39]</sup>.

#### 4.4.3 Participación de Oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ )

Entre las especies reactivas de oxígeno se ha descrito la participación de oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ) durante la fotocatalisis. La azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ ) se puede emplear como secuestrante del oxígeno singulete, ecuación (17)

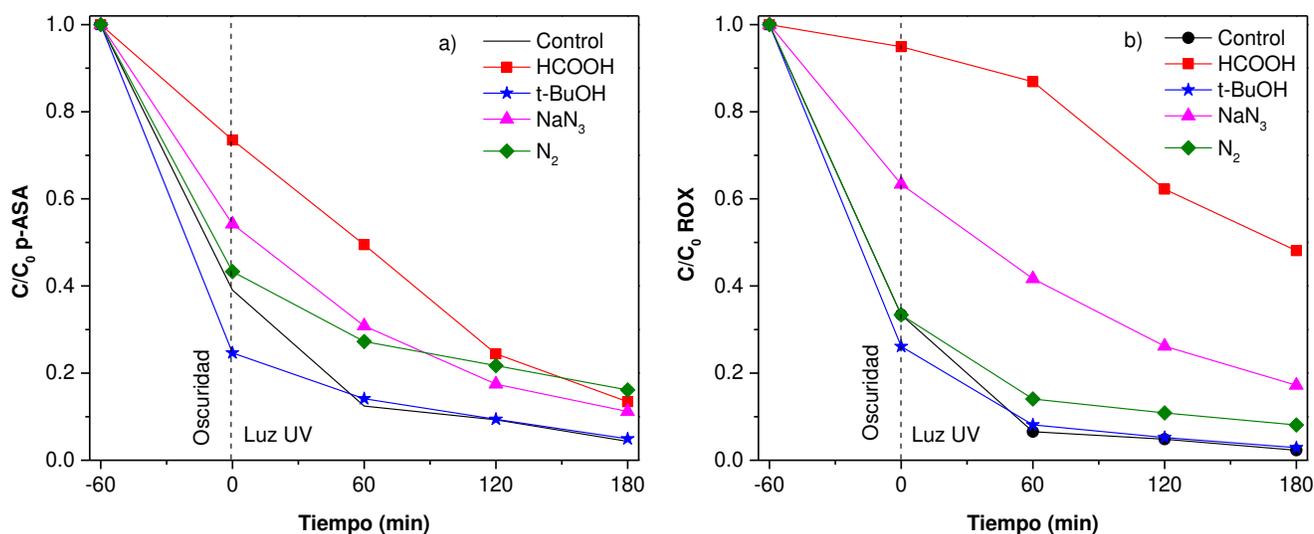


La adición de azida de sodio a la solución de los contaminantes de As durante el proceso fotocatalítico redujo los porcentajes de degradación de p-ASA y ROX en mezcla (Figura 44). Comparado con el control de fotocatalisis (98 % de degradación de p-ASA y ROX, respectivamente), se observó que con el empleo de azida de sodio como secuestrante del oxígeno singulete el porcentaje de degradación de p-ASA y ROX disminuyó a 89 % y 83 %, respectivamente. Los resultados sugieren la posible participación del oxígeno singulete en la degradación fotocatalítica de estos dos contaminantes de arsénico. Sin embargo, se ha descrito que la azida de sodio es un compuesto muy reactivo que puede secuestrar otras especies diferentes al oxígeno singulete (radical hidroxilo y huecos), por lo que resulta difícil establecer la participación del oxígeno singulete en reacciones fotocatalíticas [38,39, 89].

#### 4.4.4 Participación de radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ )

Como se ha descrito y teniendo en cuenta la participación de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en el proceso fotocatalítico ya que esta especie actúa como un aceptor de electrones evitando la recombinación del par  $e^- / h^+$  y contribuyendo a la formación de diferentes especies reactivas de oxígeno durante la reacción por fotocatalisis. Debido a esto, se evaluó el efecto de la ausencia de oxígeno mediante el burbujeo continuo de  $\text{N}_2$  en la disolución de los contaminantes de As. Los porcentajes de degradación de p-ASA y ROX fueron muy similares a los obtenidos en el experimento control (Figura 44). Sin embargo, los porcentajes de degradación en presencia de  $\text{N}_2$  fueron 84 % p-ASA y 92 % ROX, es decir, la ausencia de  $\text{O}_2$  no afectó la degradación de estas especies

de arsénico. Por lo tanto, la presencia de oxígeno disuelto en la disolución de los contaminantes no parece ser crucial para llevar a cabo la degradación de los mismos [89].



**Figura 44.** Degradación de (a) p-ASA y (b) ROX (10 mg/L) a pH 9 en la presencia de diferentes secuestrantes: control, ácido fórmico (HCOOH), terbutanol (t-BuOH), azida de sodio (NaN<sub>3</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Los resultados en presencia de inhibidores de las especies reactivas de oxígeno, permitieron determinar que la mayor contribución para la degradación de p-ASA y ROX por fotocatalisis fue la participación huecos ( $h^+$ ) en la fotooxidación directa y / o generación del radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ), esto se debe a que hay una mayor inhibición efectiva de  $h^+$  para los contaminantes de As > 50 % de degradación con respecto al control en un tiempo de 180 min. En comparación con los otros inhibidores donde no se observó diferencia importante en los porcentajes de degradación para los compuestos organoarsenicales (Tabla 19). Por otro lado, la velocidad de reacción de degradación se determinó considerando una cinética de pseudo primer orden basado en el modelo de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, ecuación (13).

En la Tabla 19 se presentan las constantes de velocidad de pseudo primer orden a 180 min. El ajuste del modelo cinético mostró coeficientes de correlación lineal aceptables ( $R^2$  entre 0.910 y 0.999). De acuerdo a los resultados las constantes de velocidad obtenidos, con el empleo del ácido fórmico fueron  $9.68 \times 10^{-3}$  y  $3.96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para p-ASA y ROX, respectivamente. Estas constantes de velocidad fueron 1.2 y 3.5 veces menores con respecto a la prueba control de fotocátalisis.

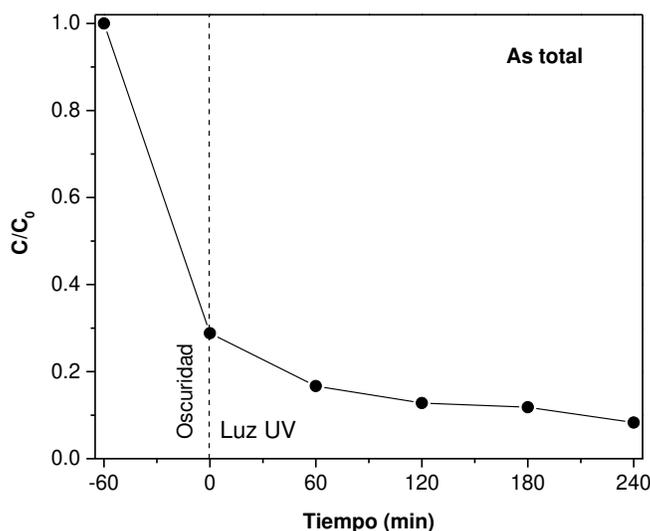
**Tabla 19.** Comparación en los porcentajes de degradación y constantes de velocidad de p-ASA y ROX empleando  $\text{TiO}_2$  sintetizado con urea en presencia de inhibidores de ROS.

Inhibidores de ROS	(%) Degradaciones (180 min)		Cinética degradación $k_{ap} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$		$R^2$	
	p-ASA	ROX	p-ASA	ROX	p-ASA	ROX
Control (T:U1:5(40:60))	96	98	11.48	13.87	0.950	0.910
Ácido fórmico ( $\text{h}^+$ )	87	52	9.68	3.96	0.989	0.958
Terbutanol ( $\cdot\text{OH}$ )	95	97	8.73	11.75	0.993	0.953
Azida de sodio ( $^1\text{O}_2$ )	89	83	7.29	8.85	0.999	0.997
Nitrógeno ( $\text{e}^-$ )	84	92	5.31	7.51	0.978	0.910

## 4.5 Evaluación de subproductos de degradación de arsénico por (HG-AFS)

### 4.5.1 Determinación de arsénico total

En la Figura 45 se presentan los resultados de cuantificación de arsénico total durante el proceso de degradación de p-ASA y ROX y se observó la disminución de la concentración total de arsénico alcanzando 92 % de remoción de As durante el proceso por fotocatalísis. Sin embargo, considerando que el límite establecido de As total para aguas residuales tratadas descrito por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de E. U. A. (U.S. EPA), es de  $100 \mu\text{g/L}$  [5], la concentración de arsénico en la muestra final al proceso fotocatalítico se encuentra aún por encima de ese valor ( $174.8 \mu\text{g/L}$ ); sin embargo, hay una disminución de As total al final del proceso fotocatalítico.

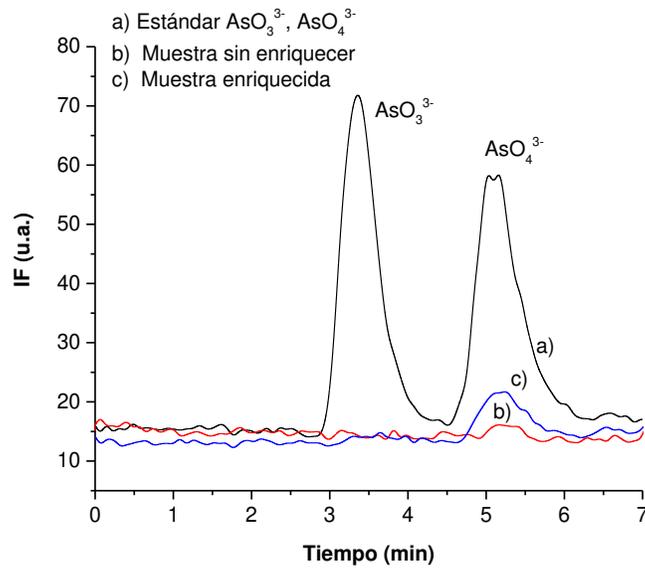


**Figura 45.** Determinación de arsénico total durante la degradación de p-ASA y ROX en mezcla ( $10 \text{ mg/L}$ ), a pH 9 por fotocatalísis heterogénea, empleando el catalizador T:U1:5(40:60).

#### 4.5.2 Determinación de especies de arsénico: arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ )

En la Figura 46 se muestra el cromatograma del seguimiento de las especies de arsénico en la muestra correspondiente al tiempo de reacción de 120 min del proceso por fotocátalisis, donde se observó la señal al tiempo de retención del estándar de arsenato (4.5 min). Esta muestra fue enriquecida con el estándar de arsenato (200  $\mu\text{g/L}$ ) para confirmar que el pico cromatográfico que se observaba al tiempo de retención de 4.5 min pertenece a la especie de As V. Esto permitió identificar como único subproducto de As durante la degradación por fotocátalisis de la mezcla de los contaminantes de p-ASA y ROX al As V. Cabe destacar que no fue posible llevar a cabo la cuantificación dado el límite de detección que se determinó para arsenato por HPLC-UV-AFS-HG (LOD: 113.7  $\mu\text{g/L}$ , ver Tabla 8) [38, 90, 91].

Estos resultados coinciden con los estudios de otros autores donde obtuvieron como subproducto de degradación de la roxarsona el arsenato el cual disminuyó durante la reacción por fotocátalisis indicando que la mayor parte de la molécula se ha degradado y que la especie de As V se puede adsorber parcialmente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  [22].



**Figura 46.** Cromatograma de especiación  $\text{AsO}_3^{3-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  en una muestra durante el proceso de degradación por fotocatalisis de p-ASA y ROX en mezcla (10 mg/L) a pH 9.

#### 4.5.3 Determinación de As total adsorbido en el catalizador T:U1:5(40:60).

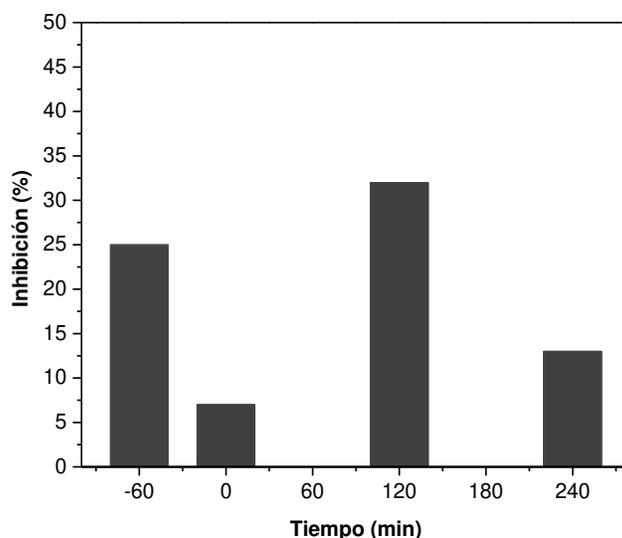
Se determinó el contenido de As total en el catalizador T:U1:5(40:60) después de su uso en la degradación de p-ASA y ROX por el proceso de fotocatalisis heterogénea (240 min). La determinación se realizó por AFS-HG después de la digestión ácida del catalizador. Para la determinación de la concentración se empleó la ecuación de la recta obtenida a partir de la curva de calibración de As total reportada en la Tabla 7. Los valores obtenidos fueron reproducibles para (n=3 réplicas) con una concentración promedio de  $154 \pm 25 \mu\text{gAs/g}$ . Estos resultados de contenido de arsénico en el sólido corresponden al 2.44 % de As total en la disolución que se trata por medio del proceso por fotocatalisis con el catalizador T:U1:5(40:60), indicando que después del proceso fotocatalítico una parte importante del As se encuentra adsorbida en el catalizador como la especie inorgánica de arsenato.

## 4.6 Evaluación del efecto ecotoxicológico

### 4.6.1 Evaluación de la toxicidad en el efluente con *Vibrio fischeri*

La toxicidad de ROX y p-ASA generalmente se consideran menor comparada con la que presentan las especies inorgánicas de As; sin embargo, se ha descrito que durante el tratamiento por fotocátalisis se pueden producir subproductos o intermediarios de As (principalmente As V) [22, 38, 39]. Por lo tanto, fue importante evaluar la toxicidad en el efluente tratado a diferentes tiempos durante el proceso de degradación de p-ASA y ROX bajo radiación UV. Los resultados se reportan en la Figura 47 a diferentes tiempos durante la reacción por fotocátalisis. En la muestra inicial con una concentración de 10 mg/L de cada contaminante de As previo a ser sometida por radiación UV, presentó una inhibición de la luminiscencia del 25 %, este valor disminuyó durante los procesos de adsorción/desorción de los contaminantes de As en del TiO<sub>2</sub>, obteniendo un 7 % de inhibición después de 1 hora de adsorción; sin embargo, este valor se incrementó durante la reacción fotocatalítica presentando una inhibición del 32 % en 120 min. Este incremento se le atribuye a la desorción de los contaminantes de p-ASA y ROX de la superficie del TiO<sub>2</sub> hacia la disolución formando especies intermedias durante la reacción fotocatalítica las cuales resultan ser más tóxicas que los compuestos originales [92]. Este valor de inhibición de toxicidad fue disminuyendo al final de la reacción de degradación obteniendo una inhibición del 13 % a un tiempo de 240 min. Estos resultados demuestran que la degradación de p-ASA y ROX por el proceso fotocatalítico empleando TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea tiene un efecto positivo en la reducción de la toxicidad del efluente (13%) con respecto al valor observado en la disolución de la mezcla de contaminantes (25%). Aunque es difícil evaluar si esta reducción en toxicidad indica que el efluente es no tóxico. Se ha descrito previamente estudios de degradación de otro grupo de antibióticos. Así fue descrito que un efluente que contenía el antibiótico de amplio espectro sulfametoxazol al ser tratado mediante el proceso de Foto Fenton solar se observó una reducción en la la toxicidad y el efluente tratado presentó un porcentaje de inhibición menor al 50 % empleando el

bioensayo con *Daphnia magna* y este valor de inhibición fue considerado no tóxico [93].



**Figura 47.** Evolución de la toxicidad en la reacción de degradación de p-ASA y ROX durante el tratamiento fotocatalítico, expresada como inhibición (%) de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*.

#### 4.6.2 Evaluación del efecto ecotoxicológico en el TiO<sub>2</sub> sintetizado con urea antes y después de su uso empleando *Lecane quadridentata*

El uso de nanomateriales a base de TiO<sub>2</sub> en fotocátalisis heterogénea para la degradación de contaminantes recalcitrantes ha sido un área de investigación de gran desarrollo en los últimos años. Esto se debe que al ser un fotocatalizador muy activo bajo radiación UV produce reacciones de oxidación-reducción (redox) que en contacto con el agua adsorbida en la superficie del TiO<sub>2</sub> genera las especies reactivas de oxígeno (ROS) [94]. Estas especies de oxígeno pueden dañar las membranas celulares y el ADN, lo que lleva a la inactivación de bacterias y virus Gram negativos y Gram positivos. En general, las nanopartículas más pequeñas (<

10 nm) son más tóxicas para los organismos acuáticos que las nanopartículas más grandes (> 10 nm). Esto podría explicarse por el hecho de que las nanopartículas menores a 10 nm penetran con mayor facilidad a las membranas celulares [94, 32]. A pesar que el medio ambiente acuático es a menudo, el receptor final de todos los contaminantes, existe una escasez de datos relacionados con los posibles efectos perjudiciales de las nanopartículas sobre estos organismos [95]. Por lo tanto, se realizaron ensayos in vivo para evaluar la toxicidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> empleando el rotífero de *Lecane quadridentata*.

Los rotíferos constituyen uno de los principales componentes del zooplancton de aguas continentales. En la mayoría de los cuerpos dulceacuícolas dominan en riqueza y abundancia de especies, exhiben una amplia variedad morfológica, por lo que son frecuentes las formas de saco, esféricas y las comprimidas dorso-ventral (Figura 48). Son incluidos dentro de la familia *Phylum Aschelminthes*, y comprenden aproximadamente 2000 especies, (Nogrady et al.1993) [96].

La *L. quadridentata* no es un organismo considerado por la NMX-AA-087-SCFI-2010 como referencia metodológica para la evaluación de la toxicidad. Sin embargo, de acuerdo con Pérez-Legaspi y Rico-Martínez (2001) [97] es un organismo endémico de México que presenta mayor sensibilidad para la medición de compuestos tóxicos comparado con otros microorganismos como *Daphnia magna* [98]. Además, es considerado dentro de los procedimientos que emplea del protocolo de la U.S. EPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente de E. U. A., 1985). Este rotífero ha sido empleado para evaluar la concentración letal media (CL<sub>50</sub>) de metales como Al, Fe, Cr y Zn, que permitió estimar la toxicidad de estos metales en mantos acuíferos [99].

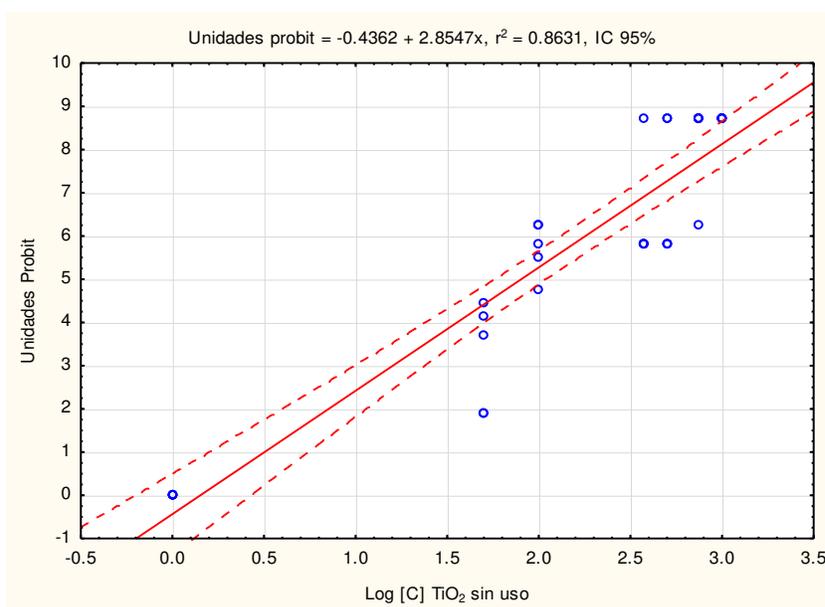


**Figura 48.** Rotífero *Lecane quadridentata*.

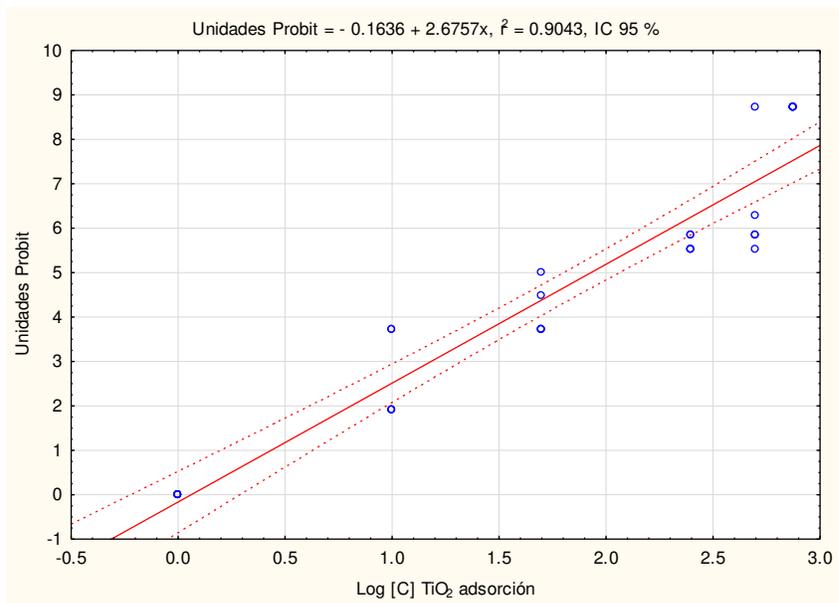
Debido a esto, se evaluó la toxicidad de los materiales de  $\text{TiO}_2$ , dada a su elevada afinidad de las especies de As con la superficie del material, por lo tanto, fueron recuperados los catalizadores después de su uso en la prueba de remoción por el proceso de adsorción y posterior a la degradación de p-ASA y ROX por el proceso fotocatalítico y como prueba control el material  $\text{TiO}_2$  sin uso. Para la evaluación de la toxicidad se estimó la concentración letal media ( $\text{CL}_{50}$ ), la concentración letal que tiene un efecto en el 10 % de la población ( $\text{CL}_{10}$ ), concentración sin efecto observado (NOEC, por sus siglas en inglés) y concentración mínima con efecto observado (LOEC, por sus siglas en inglés) de la población de *Lecane quadridentata* expuesta a 48 h. Estos resultados se resumen para cada material en estudio en la Tabla 20. Estos datos fueron calculados a partir de la regresión lineal de cada material en estudio (logaritmo de la concentración vs la respuesta a la exposición (unidades probit)) con un intervalo de confianza (IC) del 95%, Figuras 49-51. Para las gráficas en el eje de las ordenadas, las unidades probit representan la mortalidad de *L. quadridentata* y en el eje de las abscisas el logaritmo de la concentración del  $\text{TiO}_2$  en estudio, que está representado en mg/L. Los valores de NOEC y LOEC se determinaron a partir del análisis estadístico empleando una prueba de ANOVA de un factor con el Test LSD de Fisher (mínima diferencia significativa).

Los resultados obtenidos reflejaron que el material recuperado después de su aplicación en el tratamiento fotocatalítico presentó mayor toxicidad con una  $\text{CL}_{50}$  de

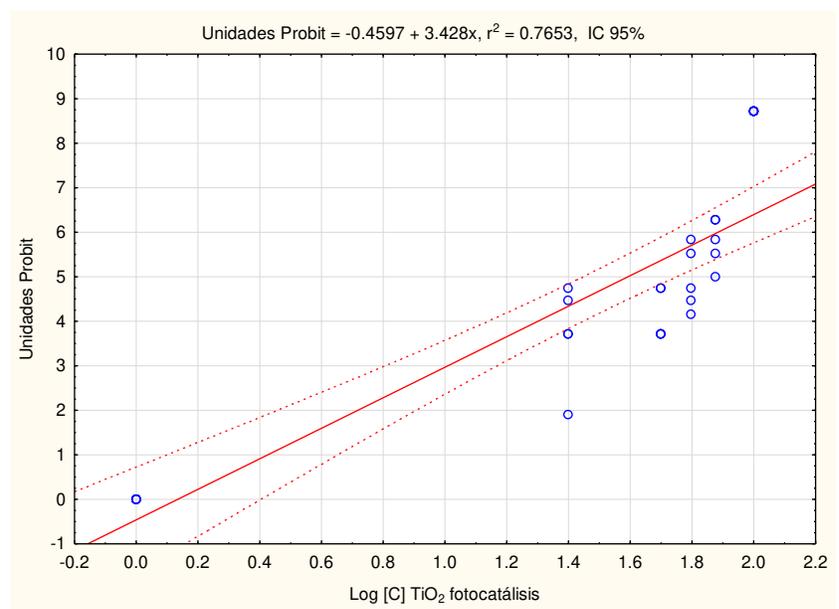
36.5 mg/L para *L. quadridentata* con respecto a los materiales de TiO<sub>2</sub> sin uso y TiO<sub>2</sub> después de adsorción (que presentaron valores de CL<sub>50</sub>. 85.8 y 82.3 mg/L, respectivamente). Estos resultados indican que el TiO<sub>2</sub> empleado en fotocátalisis puede resultar tóxico, según el contaminante a tratar, ya que durante la degradación de los compuestos organoarsenicales se genera como subproducto As(V) que interacciona con la superficie del TiO<sub>2</sub> a través de la formación de enlaces Ti-O-As, lo cual fue demostrado por FT-IR y XPS. Sin embargo, si se tratan contaminantes orgánicos y éstos son mineralizados completamente durante el proceso fotocatalítico, este riesgo no se presenta.



**Figura 49.** Regresión lineal IC 95 % del material TiO<sub>2</sub> sin uso, n = 5.



**Figura 50.** Regresión lineal IC 95 % del material TiO<sub>2</sub> adsorción, n = 5.



**Figura 51.** Regresión lineal IC 95 % del material TiO<sub>2</sub> fotocatalisis, n =5.

**Tabla 20.** Valores de toxicidad obtenidos en el ensayo agudo con TiO<sub>2</sub> sin uso, TiO<sub>2</sub> adsorción y TiO<sub>2</sub> fotocatalisis, empleando el rotífero dulceacuicola *Lecane quadridentata*

Catalizador	CL <sub>50</sub> (mg/L)	CL <sub>10</sub> (mg/L)	NOEC (mg/L)	LOEC (mg/L)
TiO <sub>2</sub> sin uso	85.8	35.2	< 50	50
TiO <sub>2</sub> adsorción	82.3	30.4	< 10	10
TiO <sub>2</sub> fotocatalisis	36.5	18.9	< 25	25

La toxicidad de nanomateriales como TiO<sub>2</sub> no ha sido evaluada en el rotífero *L. quadridentata*, sin embargo, se ha demostrado la muerte celular de bacterias por rompimiento de la pared celular através de iones disueltos y/o estrés oxidativo, cambiando la permeabilidad de la membrana y aumentando la probabilidad de entrada de las nanopartículas en la célula. Así como la inactivación de crustáceos como *Daphnia magna* y *Ceriodaphnia dubia*, por acumulación de nanopartículas en el tracto digestivo. De acuerdo a estos estudios los nanomateriales TiO<sub>2</sub> se clasifican como “nocivo” para los microorganismos acuáticos cuando se presentan valores de toxicidad a una concentración letal media entre (CL<sub>50</sub> = 10 - 100 mg/L) [100].

En este trabajo las especies de arsenato adsorbidas en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas empleadas en fotocatalisis, influyeron en incrementar la citotoxicidad en la *L. quadridentata*, debido a la formación de complejos del arsenato (As V) con el TiO<sub>2</sub> y y la posterior interacción del rotífero con estas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

- El método de síntesis empleado dio como resultado la obtención de  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa) con menor valor de la  $E_g$  y tamaño de cristalito con respecto al material P25.
- Se confirmó la incorporación de impurezas no metálicas de N y S que pueden estar sustituyendo a la red cristal de  $\text{Ti}^{4+}$ .
- La capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  sintetizado en la remoción de p-ASA y ROX se vio afectada principalmente por la relación de volumen de solvente, donde el  $\text{TiO}_2$  preparado con isopropanol:agua (40:60) y Ti:urea (1:5) (T:U1:5(40:60)) presentó mejores resultados.
- La degradación fotocatalítica de los contaminantes de estudio se vio favorecida cuando la disolución se ajustó a pH 9 donde se presentó una menor contribución del proceso de adsorción por la repulsión electrostática y la mayor actividad fotocatalítica debido a la presencia de iones  $\text{OH}^-$  en el medio que favorecen la formación de  $\cdot\text{OH}$ .
- El  $\text{TiO}_2$  (T:U1:5(40:60)) superó al catalizador comercial P25 en la remoción de especies de arsénico bajo las mismas condiciones de reacción.
- Los resultados en presencia de inhibidores de las especies reactivas de oxígeno, permitió determinar que la mayor contribución para la degradación de p-ASA y ROX por fotocátalisis fue la participación de huecos ( $h^+$ ) en la fotooxidación directa de la solución de los contaminantes de As.
- Durante la degradación fotocatalítica se identificó como subproducto de degradación el  $\text{AsO}_4^{3-}$ ; sin embargo, mediante la prueba de toxicidad in vitro *V. fischeri* se observó una disminución de la toxicidad del efluente (13%) con respecto al valor observado en la disolución inicial de la mezcla de contaminantes (25%).
- Los resultados obtenidos por XPS y FTIR, confirman la interacción que existe entre los grupos hidroxilo de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y la especie de As inorgánica (arsenato), permitiendo que éstas sean fuertemente retenidas en el catalizador.

- La evaluación de la toxicidad *in vivo* con *L. quadridentata* realizada en el catalizador utilizado en la remoción de los contaminantes de As, indicó que el material empleado en el tratamiento fotocatalítico presentó mayor toxicidad con respecto a los materiales de TiO<sub>2</sub> sin uso y TiO<sub>2</sub> después de adsorción, ya que durante la degradación de los compuestos organoarsenicales se genera como subproducto As(V) que interacciona con la superficie del TiO<sub>2</sub> a través de la formación de enlaces Ti-O-As.

## Referencias

- 
- [1] K. Mangalgi, A. Adak, L. Blaney. Organoarsenicals in poultry litter: Detection, fate, and toxicity. *Environment International*, 75, (2015) 68-80
- [2] Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., & Cuevas, A. G. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2-35.
- [3] Adak, A., Mangalgi, K. P., Lee, J., & Blaney, L. (2015). UV irradiation and UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation of the roxarsone and nitarosone organoarsenicals. *Water Research*, 70, 74-85.
- [4] Xie, X., Hu, Y., & Cheng, H. (2016). Rapid degradation of p-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process. *Water Research*, 89, 59-67.
- [5] Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2004. EPA/625/R-04/108: Guidelines for water Reuse. Washington, DC.
- [6] Chen, J., & Rosen, B. P. (2014). Biosensors for inorganic and organic arsenicals. *Biosensors*, 4(4), 494-512.
- [7] Shankar, S., & Shanker, U. (2014). Arsenic contamination of groundwater: a review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation. *The Scientific World Journal*, 2014.
- [8] U.S. National Library of Medicine (November 26, 2012), TOXNET Toxicology Data Network, 600 Roxville Pike, Bethesda. Recuperado de: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/98-72-6>, consultado 14/jun/17, 16:30 hrs.
- [9] Jones, F. T. (2007). A broad view of arsenic. *Poultry Science*, 86(1), 2-14.
- [10] Copyright © (1998 – 2018). ChemAxon Ltd Chemicalize Instant Cheminformatics Solutions. Recuperado de: <https://chemicalize.com/#/>. Consultado 04/oct/18, 16:20 hrs.

- 
- [11] Guo, X., Chen, B., He, M., Hu, B., & Zhou, X. (2013). Ionic liquid based carrier mediated hollow fiber liquid liquid liquid microextraction combined with HPLC-ICP-MS for the speciation of phenylarsenic compounds in chicken and feed samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(10), 1638-1647.
- [12] Shui, M., Ji, F., Tang, R., Yuan, S., Zhan, X., Wang, W., & Hu, Z. (2016). Impact of roxarsone on the UASB reactor performance and its degradation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(6), 4.
- [13] Wang, J., Nie, L., Fu, Z., & Wang, J. (2010). Determination of arsanilic acid in livestock feeds by HPLC using an anion exchange column and ultraviolet detection. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33(3), 405-412.
- [14] Kazi, T. G., Shah, A. Q., Afridi, H. I., Shah, N. A., & Arain, M. B. (2013). Hazardous impact of organic arsenical compounds in chicken feed on different tissues of broiler chicken and manure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87, 120-123.
- [15] Pérez, M. V., Caballero, R., Álvarez, P. C., Chávez, D., Rodríguez, A., & Aliosky, C. (2012). Determinación de niveles críticos externos de fósforo y potasio en huertos intensivos. *Centro Agrícola*, 39(2), 13-17.
- [16] Stolz, J. F., Perera, E., Kilonzo, B., Kail, B., Crable, B., Fisher, E., & Basu, P. (2007). Biotransformation of 3-nitro-4-hydroxybenzene arsonic acid (roxarsone) and release of inorganic arsenic by *Clostridium* species. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 818-823.
- [17] Fisher, D. J., Yonkos, L. T., & Staver, K. W. (2015). Environmental concerns of roxarsone in broiler poultry feed and litter in Maryland, USA. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 1999-2012.
- [18] Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., & Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329(1), 99-113.

- 
- [19] Verma, P., Agarwal, A., & Singh, V. K. (2014). Arsenic removal from water through adsorption-A Review. *Recent Research in Science and Technology*, 6(1).
- [20] Wang, Y. J., Ji, F., Wang, W., Yuan, S. J., & Hu, Z. H. (2016). Removal of roxarsone from aqueous solution by Fe/La-modified montmorillonite. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20520-20533.
- [21] Miranda, C., Santander, P., Matschullat, J., Daus, B., Yáñez, J., & Mansilla, H. D. (2016). Degradation of Organoarsenicals by Heterogeneous Photocatalysis using ZnO, TiO<sub>2</sub> and UVA. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 19(2), 276-283.
- [22] Lu, D., Ji, F., Wang, W., Yuan, S., Hu, Z. H., & Chen, T. (2014). Adsorption and photocatalytic decomposition of roxarsone by TiO<sub>2</sub> and its mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(13), 8025-8035.
- [23] Zhao, L., Ma, J., & Zhai, X. (2010). Enhanced mechanism of catalytic ozonation by ultrasound with orthogonal dual frequencies for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1), 84-91.
- [24] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115-129.
- [25] Subrt J. (2012) Homogeneous precipitation with Urea: A versatile way to metal oxide nanoparticles. *Synthesis, Properties and uses*. Nova Science Publishers, 109-113
- [26] Dubal, D. P., Dhawale, D. S., More, A. M., & Lokhande, C. D. (2011). Synthesis and characterization of photosensitive TiO<sub>2</sub> nanorods by controlled precipitation route. *Journal of Materials Science*, 46(7), 2288-2293.
- [27] Gupta, S., & Tripathi, M. (2012). A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, 10(2), 279-294.
- [28] Al-Hazmi, F., Aal, N. A., Al-Ghamdi, A. A., Alnowaiser, F., Gafer, Z. H., Al-Sehemi, A. G., & Yakuphanoglu, F. (2013). Facile green synthesis, optical and

- 
- photocatalytic properties of zinc oxide nanosheets via microwave assisted hydrothermal technique. *Journal of Electroceramics*, 31(3-4), 324-330.
- [29] Eskilsson, C. S., & Björklund, E. Inc. (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 227-250.
- [30] Friehs, E., AlSalka, Y., Jonczyk, R., Lavrentieva, A., Jochums, A., Walter, J. G., & Bahnemann, D. (2016). Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 29, 1-28.
- [31] Rico-Martinez, R., Arzate-Cárdenas, M. A., Robles-Vargas, D., Pérez-Legaspi, I. A., Jesús, A. F., & Santos-Medrano, G. E. (2016). Rotifers as models in toxicity screening of chemicals and environmental samples. In *Invertebrates-Experimental Models in Toxicity Screening*. InTech.
- [32] Marcone, G. P., Oliveira, Á. C., Almeida, G., Umbuzeiro, G. A., & Jardim, W. F. (2012). Ecotoxicity of TiO<sub>2</sub> to *Daphnia similis* under irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 211, 436-442.
- [33] Parida, K. M., & Naik, B. (2009). Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>- xNx spheres by template free homogeneous co-precipitation method and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Journal of colloid and interface science*, 333(1), 269-276.
- [34] Shao, C., Zhou, G., Li, Z., Wu, Y., Xu, D., & Sun, B. (2013). Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO<sub>2</sub> via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. *Chemical engineering journal*, 230, 227-235.
- [35] Song, H., Chen, T., Sun, Y. L., Zhang, X. Q., & Jia, X. H. (2014). Controlled synthesis of porous flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructure with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 40(7), 11015-11022.
- [36] Yang, Y., Wang, G., Deng, Q., Ng, D. H., & Zhao, H. (2014). Microwave-assisted fabrication of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> microspheres for synergistic photocatalytic removal of Cr (VI) and methyl orange. *ACS applied materials & interfaces*, 6(4), 3008-3015.

- 
- [37] Yang, Y., Wang, G., Gu, G., Li, Q., Kang, S., Zhang, Y., & Zhao, H. (2015). One pot microwave-assisted synthesis of Ag decorated yolk@ shell structured TiO<sub>2</sub> microspheres. *RSC Advances*, 5(15), 11349-11357.
- [38] Zheng, S., Cai, Y., & O'Shea, K. E. (2010). TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of phenylarsonic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210(1), 61-68.
- [39] Zheng, S., Jiang, W., Cai, Y., Dionysiou, D. D., & O'Shea, K. E. (2014). Adsorption and photocatalytic degradation of aromatic organoarsenic compounds in TiO<sub>2</sub> suspension. *Catalysis Today*, 224, 83-88.
- [40] Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251-325.
- [41] Ohama, Y., & Van Gemert, D. (Eds.). (2011). Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP (Vol. 5). Springer Science & Business Media.
- [42] Gaya, U. I. (2013). Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Springer Science & Business Media.
- [43] Kajbafvala, A., Ghorbani, H., Paravar, A., Samberg, J. P., Kajbafvala, E., & Sadrnezhaad, S. K. (2012). Effects of morphology on photocatalytic performance of Zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods. *Superlattices and Microstructures*, 51(4), 512-522.
- [44] Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I (Eds.) (2014). Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications. Springer.
- [45] Lu, M. (2013). Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications. John Wiley & Sons.
- [46] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207-219.

- 
- [47] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [48] Macías-Tamez, R., Villanueva-Rodríguez, M., Ramos-Delgado, N. A., Maya-Treviño, L., & Hernández-Ramírez, A. (2017). Comparative Study of the Photocatalytic Degradation of the Herbicide 2, 4-D Using WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> as Catalysts. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(10), 379.
- [49] Chen, D., Zhang, H., Tao, Y., Wang, Y., Huang, L., Liu, Z., & Yuan, Z. (2011). Development of a high-performance liquid chromatography method for the simultaneous quantification of four organoarsenic compounds in the feeds of swine and chicken. *Journal of Chromatography B*, 879(11), 716-720.
- [50] Villaescusa, I., & Bollinger, J. C. (2008). Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(4), 307-323.
- [51] Fulladosa, E., Murat, J. C., & Villaescusa, I. (2005). Effect of cadmium (II), chromium (VI), and arsenic (V) on long-term viability-and growth-inhibition assays using *Vibrio fischeri* marine bacteria. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 49(3), 299-306.
- [52] Pérez-Legaspi, I. A., & Rico-Martínez, R. (2001). Acute toxicity tests on three species of the *genus Lecane* (Rotifera: Monogononta). *Hydrobiologia*, 446(1), 375-381.
- [53] Hu, C. C., Hsu, T. C., & Lu, S. Y. (2013). Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment. *Applied Surface Science*, 280, 171-178.
- [54] Kuroda, Y., Mori, T., Yagi, K., Makihata, N., Kawahara, Y., Nagao, M., & Kittaka, S. (2005). Preparation of Visible-Light-Responsive TiO<sub>2-x</sub> N<sub>x</sub> Photocatalyst by a Sol- Gel Method: Analysis of the Active Center on TiO<sub>2</sub> that Reacts with NH<sub>3</sub>. *Langmuir*, 21(17), 8026-8034.

- 
- [55] Huo, Y., Jin, Y., Zhu, J., & Li, H. (2009). Highly active TiO<sub>2</sub>-x-y NxFy visible photocatalyst prepared under supercritical conditions in NH<sub>4</sub>F/EtOH fluid. *Applied Catalysis B, Environmental*, *89*(3-4), 543-550.
- [56] Tang, Y., Wee, P., Lai, Y., Wang, X., Gong, D., Kanhere, P. D., & Chen, Z. (2012). Hierarchical TiO<sub>2</sub> nanoflakes and nanoparticles hybrid structure for improved photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(4), 2772-2780.
- [57] Gao, B., Ma, Y., Cao, Y., Yang, W., & Yao, J. (2006). Great enhancement of photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by coupling with tungsten oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(29), 14391-14397.
- [58] Sayago, D. I., Serrano, P., Böhme, O., Goldoni, A., Paolucci, G., Roman, E., & Martín-Gago, J. A. (2001). A photoemission study of the SO<sub>2</sub> adsorption on TiO<sub>2</sub> (1 1 0) surfaces. *Surface science*, *482*, 9-14.
- [59] Zhu, Z., Liu, Z., Niu, H., Liu, S., Hu, T., Liu, T., & Xie, Y. (2001). Mechanism of SO<sub>2</sub> promotion for NO reduction with NH<sub>3</sub> over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst. *Journal of Catalysis*, *197* (1), 6-16.
- [60] Jung, S. M., & Grange, P. (2002). TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxide modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: II. Acid properties and their SCR reactivity. *Applied Catalysis A: General*, *228*(1-2), 65-73.
- [61] Devi, L. G., & Kavitha, R. (2014). Enhanced photocatalytic activity of sulfur doped TiO<sub>2</sub> for the decomposition of phenol: a new insight into the bulk and surface modification. *Materials Chemistry and Physics*, *143*(3), 1300-1308
- [62] D. Dubal, D. Dhawale, A. More, C. Lokhande. Synthesis and characterization of photosensitive TiO<sub>2</sub> nanorods by controlled precipitation route. *Journal of Materials Science*, *46*, (2011) 2288- 2293.
- [63] S. Mital, M. Tripathi. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. *Central European Journal of Chemistry*, *10*, (2012) 279- 94.
- [64] Jaimy, K. B., Vidya, K., Saraswathy, H. U. N., Hebalkar, N. Y., & Warriar, K. G. K. (2015). Dopant-free anatase titanium dioxide as visible-light catalyst:

- 
- facile sol-gel microwave approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1277-1286.
- [65] Ho, W., Jimmy, C. Y., & Lee, S. (2006). Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity. *Journal of solid state chemistry*, 179(4), 1171-1176.
- [66] Ngamta, S., Boonprakob, N., Wetchakun, N., Ounnunkad, K., Phanichphant, S., & Inceesungvorn, B. (2013). A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> from TiOSO<sub>4</sub> aqueous solution. *Materials Letters*, 105, 76-79.
- [67] Yang, X., Cao, C., Erickson, L., Hohn, K., Maghirang, R., & Klabunde, K. (2009). Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(3-4), 657-662.
- [68] Hussain, S. T., Khan, K., & Hussain, R. (2009). Size control synthesis of sulfur doped titanium dioxide (anatase) nanoparticles, its optical property and its photo catalytic reactivity for CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O conversion and phenol degradation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(4), 383-391.
- [69] Tuñón, I., Ortí, E., Gómez, C., Pascual-Ahui, J. L., & Monzó, I. S. (2009). Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. *Química Física Avanzada*, 4<sup>º</sup> Curso, 2009-2010.
- [70] Zhang, K., Wang, X., Guo, X., He, T., & Feng, Y. (2014). Preparation of highly visible light active Fe-N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst by fast sol-gel method. *Journal of nanoparticle research*, 16(2), 2246.
- [71] Yang, G., Jiang, Z., Shi, H., Xiao, T., & Yan, Z. (2010). Preparation of highly visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 20(25), 5301-5309.
- [72] Liu, H., Yang, W., Ma, Y., Cao, Y., Yao, J., Zhang, J., & Hu, T. (2003). Synthesis and characterization of titania prepared by using a photoassisted sol-gel method. *Langmuir*, 19(7), 3001-3005.

- 
- [73] Kruse, N., & Chenakin, S. (2011). XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: binding energy assessment and irradiation effects. *Applied Catalysis A: General*, 391(1-2), 367-376.
- [74] Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R. P., & Gopinath, C. S. (2005). Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst. *Chemistry of materials*, 17(25), 6349-6353.
- [75] Yu, J. C., Ho, W., Yu, J., Yip, H., Wong, P. K., & Zhao, J. (2005). Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environmental science & technology*, 39(4), 1175-1179.
- [76] Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Yuan, H., Deng, S., Xiao, H. & Wu, X. (2010). Application of titanium dioxide-loaded activated carbon fiber in a pulsed discharge reactor for degradation of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 1045-1049.
- [77] Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *Journal of environmental management*, 92(3), 311-330.
- [78] Bednar, A. J., Garbarino, J. R., Ferrer, I., Rutherford, D. W., Wershaw, R. L., Ranville, J. F., & Wildeman, T. R. (2003). Photodegradation of roxarsone in poultry litter leachates. *Science of the total environment*, 302 (1-3), 237-245
- [79] Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4), 319-335.
- [80] Xu, T., Cai, Y., & O'Shea, K. E. (2007). Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environmental science & technology*, 41(15), 5471-5477
- [81] Jing, C., Meng, X., Liu, S., Baidas, S., Patraju, R., Christodoulatos, C., & Korfiatis, G. P. (2005). Surface complexation of organic arsenic on

- 
- nanocrystalline titanium oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 14-21.
- [82] Li, Z., Deng, S., Yu, G., Huang, J., & Lim, V. C. (2010). As (V) and As (III) removal from water by a Ce–Ti oxide adsorbent: behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 106-113.
- [83] Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y., Sun, B., & Hu, Q. (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: a review. *Journal of hazardous materials*, 215, 1-16.
- [84] Bissen, M., Vieillard-Baron, M. M., Schindelin, A. J., & Frimmel, F. H. (2001). TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere*, 44(4), 751-757.
- [85] Gomis Yagües, V. (2008). Tema 6. Espectroscopia de rayos X y electrónica. *Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial*.
- [86] Martinson, C. A., & Reddy, K. J. (2009). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 406-411.
- [87] Zhou, Z., Yu, Y., Ding, Z., Zuo, M., & Jing, C. (2018). Competitive adsorption of arsenic and fluoride on {201} TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*.
- [88] Rengaraj, S., & Li, X. Z. (2007). Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi<sup>3+</sup>–TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*, 66(5), 930-938.
- [89] Rodríguez, E. M., Márquez, G., Tena, M., Álvarez, P. M., & Beltrán, F. J. (2015). Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: the case of ofloxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 44-53.
- [90] Xu, T., Kamat, P. V., & O'Shea, K. E. (2005). Mechanistic evaluation of arsenite oxidation in TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(40), 9070-9075.
- [91] Klaening, U. K., Bielski, B. H., & Sehested, K. (1989). Arsenic (IV). A pulse-radiolysis study. *Inorganic Chemistry*, 28(14), 2717-2724.

- 
- [92] Zhu, X. D., Wang, Y. J., Liu, C., Qin, W. X., & Zhou, D. M. (2014). Kinetics, intermediates and acute toxicity of arsanilic acid photolysis. *Chemosphere*, *107*, 274-281.
- [93] Trovó, A. G., Nogueira, R. F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., Sirtori, C., & Malato, S. (2009). Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Research*, *43*(16), 3922-3931.
- [94] Jiang, G., Shen, Z., Niu, J., Bao, Y., Chen, J., & He, T. (2011). Toxicological assessment of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by recombinant Escherichia coli bacteria. *Journal of Environmental Monitoring*, *13*(1), 42-48.
- [95] Reeves, J. F., Davies, S. J., Dodd, N. J., & Jha, A. N. (2008). Hydroxyl radicals (OH) are associated with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative DNA damage in fish cells. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, *640*(1), 113-122.
- [96] Nogrady, T., Wallace, R. L., & Snell, T. W. (1993). Guides to the identification of the microinvertebrates of the continental waters of the world, Volume 4: Rotifera.
- [97] Pérez-Legaspi, I. A., & Rico-Martínez, R. (2001). Acute toxicity tests on three species of the genus Lecane (Rotifera: Monogononta). *Hydrobiologia*, *446*(1), 375-381.
- [98] Guerrero-Jiménez, Gerardo, Rico-Martínez, Roberto, & Silva-Briano, Marcelo. (2017). Monitoreo de una planta tratadora de aguas residuales mediante pruebas de toxicidad aguda con el cladócero Daphnia magna y el rotífero de agua dulce Lecane quadridentata. *Hidrobiológica*, *27*(1), 87-92.
- [99] Guzmán, F. T., González, F. J. A., & Martínez, R. R. (2010). Implementing Lecane quadridentata acute toxicity tests to assess the toxic effects of selected metals (Al, Fe and Zn). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *73* (3), 287-295.

---

[100] Kahru, A., & Dubourguier, H. C. (2010). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology*, 269(2-3), 105-119.

## APÉNDICE

### DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS

De acuerdo al reglamento del departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL (Tabla A.1).

**Tabla A.1** Disposición de residuos.

<b>Residuos de</b>	<b>Colector</b>
Síntesis (sales inorgánicas)	A
Análisis de COT	E org.
Degradación de As	E
Degradación (sólidos)	B

Clasificación de colectores.

**A** solución salina, sales inorgánicas, ácidos orgánicos, bases inorgánicas.

**B** Sólidos inorgánico.

**E** Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico.

**E org** Muy tóxico, cancerígeno, orgánico.

---

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Q.F.B. Diana Delgado Díaz

Candidata para obtener el Grado de  
Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: **DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS  
ORGANOARSENICALES EMPLEANDO  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO POR  
PRECIPITACIÓN CONTROLADA CON UREA**

Campo de estudio: Química Analítica Ambiental

Datos personales: Nacida en San Pedro Garza García, Nuevo León, México el 18 de junio de 1990. Hija de Raudel Delgado Obregón y Elvia Díaz Dávila.

Educación: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, grado obtenido Químico Farmacéutico Biólogo en diciembre de 2013.

Experiencia Profesional: marzo 2013 a diciembre de 2016. SOLANUM® LABORATORIOS, Santa Catarina, Nuevo León, México

Puesto: Departamento de Control de Calidad. Química Analista.