



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

“Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados con actividad fotocatalítica para la reducción de 4-nitrofenol y oxidación de arsénico en medio acuoso”

Tesis que presenta:

O. I. Luis Angel May Ix

Matrícula: 210383232
angeluis_87@hotmail.com

Para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias (Química)

Asesor: **Dr. José Ricardo Gómez Romero**

Miembros del jurado:

Presidente: Dra. Gloria Alicia del Angel Montes. Departamento de Química, UAMI
Secretario: Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales. Departamento de Química, UAMI
Dra. Diana Clemencia Guerrero Araque. Departamento de Química, UAMI
Dra. Maria Luisa Ojeda Martínez. Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, UDG
Dra. María de los Angeles Mantilla Ramírez. CICATA, IPN

Ciudad de México a 05 de julio del 2023

Agradecimientos

A mi madre, agradezco a Dios por dar vida a tan amorosa persona, tú, eres el motor que me impulsa a seguir adelante, por ti he luchado y lo seguiré haciendo para que te sientas orgullosa de mí.

Al Dr. Ricardo Gómez[†], como mi director de tesis, debo reconocer, a pesar de que partió de este mundo, tres días antes de mi examen de grado, me deja un legado muy importante: la pasión por la investigación científica, su dedicación, desempeño y logros, el trabajo en equipo en los laboratorios, una enseñanza de honra a esta labor, fue una persona que siempre me apoyó desde el primer día en este arduo camino [...] Estaré siempre agradecido por su generosidad y la dicha de haber trabajado con tan admirable persona.

A la Dra. Sandra Cipagauta, como mi co-asesora de tesis, agradezco a Dios por haberte puesto en mi camino, tal vez fuiste la persona que vio todas las dificultades que pasé y en todas me ofreciste tu apoyo, por eso te considero como mi ángel, de ti aprendí que en cada problema, no hay que darse por vencido, ya que siempre se nos abrirá una puerta. Espero que sigas cosechando éxitos en tu camino como investigadora, al igual que tus hijos. Sé que nos seguiremos viendo, ya que tienes una parte importante en mi corazón, te quiero mucho y gracias por todos los abrazos terapéuticos.

Al Dr. Francisco Javier Tzompantzi, por el apoyo brindado en la síntesis de materiales, manejo de equipos, por sus enseñanzas que tuve en clases, por los ensayos de las presentaciones de avances de investigación, que a pesar que durante el tiempo de la pandemia de COVID-19 y por otras situaciones, estuve alejado, siempre respetó mi tiempo y supo comprender, gracias por ese apoyo que me ha demostrado.

A la Dra Marta Litter y al Dr. Martín Meichtry, que durante mi estancia en la CNEA, me brindaron su apoyo para aprender más acerca del arsénico, les mando un fuerte abrazo a la distancia.

A mis sinodales, la Dra. Gloria del Angel, la Dra. María Luisa Ojeda, la Dra. Angeles Mantilla y la Dra. Diana Guerrero, por sus invaluable tiempos dedicado a la revisión de esta tesis, sus observaciones y comentarios enriquecieron el contenido de la misma y aportaron con desarrollo a mi conocimiento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado No. 252088 otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado en Ciencias (Química).

A mis compañeros del grupo ECOCATÁLISIS, muchos ya no están, pero mantenemos el contacto: A Cinthia Mendoza (Chin), igual tú eres otro ángel que puso Dios en mi camino, gracias por todo el apoyo que me has brindado cuando lo he necesitado, sé que todo se te retribuirá x 1000 en lo que emprendas. A Rosendo. Agileo, Briela Mar, Angela, Coco, Getsemaní, Michelle, Octavio, Janet y muchos otros con los que he convivido y me han dejado alguna enseñanza valiosa. A los nuevos que se integran en las líneas de investigación, a todos ellos, les deseo siempre lo mejor en sus proyectos.

Por último, quiero agradecer a esta casa de estudios, mi amada UAM, especialmente la división de CBI, por todas las facilidades que me brindaron, a todos los doctores que durante mi etapa doctoral me brindaron sus conocimientos en clases y en los laboratorios, a mis compañeros de generación, se les extraña, espero les esté yendo muy bien.

A todos, estaré siempre agradecido y les seguiré ofreciendo mi apoyo en lo que pueda.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
I. JUSTIFICACIÓN	2
II. INTRODUCCIÓN.....	3
III. OBJETIVO GENERAL.....	12
IV. HIPÓTESIS.....	13
Capítulo I.....	
I. ANTECEDENTES.....	14
1.1 Materiales nanoestructurados.....	14
1.1.2 Tipos y clasificación de nanomateriales.....	15
1.2 TiO ₂	16
1.3 Principios de la fotocatalisis con TiO ₂	19
1.4 Modificación de materiales de TiO ₂ y el dopaje con nitrógeno	22
1.5 Agua: Disponibilidad en la naturaleza.....	22
1.5.1 Elementos tóxicos en el agua potable	23
1.5.2 Fuentes de arsénico en la naturaleza	25
1.5.3 Contaminación por arsénico en aguas subterráneas.....	26
1.5.4 Arsénico en México.....	27
1.5.5 Incidencia de cáncer relacionada con el arsénico.....	29
1.5.6 Mecanismo de movilización del arsénico	30
1.5.6.1 Hipótesis de oxidación de pirita.....	30
1.5.6.2 Hipótesis de reducción de hidróxido	31
1.6 Química del arsénico.....	31
1.7 Técnicas de remoción del arsénico.....	33
1.8 Mezcla de óxidos metálicos	36
1.9 Eliminación de arsénico usando MMOs: Combinación de fotocatalisis y adsorción	39
1.10 Referencias.....	40
Capítulo II.....	
II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	55
2.1 Síntesis de TiO ₂ dopado con N	55
2.2 Caracterización de los fotocatalizadores	56
2.3 Pruebas fotocatalíticas.....	57
2.4 Resultados y Discusión.....	57
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	57
2.4.2 Adsorción de nitrógeno N.....	59

2.4.3	Análisis de SEM, TEM y EDX.....	61
2.4.4	Propiedades ópticas (espectroscopía de reflectancia difusa).....	63
2.4.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	64
2.4.6	Espectroscopía FTIR	66
2.5	Reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol (4-NF).....	67
2.5.1	Análisis de fotoluminiscencia (FL).....	70
2.5.2	Efectos de la variación de parámetros operativos en la fotorreducción de 4-NF	72
2.5.2.1	Efecto de la cantidad de fotocatalizador	72
2.5.2.2	Efecto de la cantidad de agente de sacrificio.....	73
2.5.2.3	Efecto del electrolito en la velocidad de fotorreducción de 4-NF	74
2.6	Prueba de reciclaje.....	75
2.7	Proceso de reducción fotocatalítica del 4-NF	76
2.8	Conclusiones	78
2.9	Referencias.....	79
Capítulo III.....		
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		82
3.1	Síntesis de ZnAlFe-MMOs	82
3.2	Caracterización de ZnAlFe-MMOs.....	82
3.3	Adsorción de As(III) y experimentos fotocatalíticos.....	84
3.3.1	Generación de radical hidroxilo (HO [*]).....	85
3.4	Resultados y Discusión	85
3.4.1	Propiedades texturales.....	85
3.4.2	Espectros de difracción de rayos X.....	86
3.4.3	Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa	86
3.4.4	Remoción de As(III) mediante adsorción.....	87
3.4.5	Remoción de As(III) por adsorción y oxidación fotocatalítica simultánea	88
3.4.6	Análisis morfológico, estructural y composición, antes y después de la reacción fotocatalítica	89
3.4.7	Análisis superficial por XPS	92
3.4.8	Espectroscopía Raman.....	94
3.4.9	Formación de radical HO [*]	95
3.4.10	Mecanismo de reacción	96
3.4.11	Estudios de regeneración y reutilización.....	98
3.5	Conclusiones	99
3.6	Referencias.....	100
IV. CONCLUSIONES GENERALES		103
V. PERSPECTIVAS.....		105

Índice de figuras

Figura 2.1: Ilustración de la preparación de los materiales de TIEN.

Figura 2.2: (a) Patrones de DRX y (b) Ampliación del pico de difracción (101) de TiO_2 , TiEN*0.5 y TiEN*1 .

Figura 2.3: (a) Isotermas de adsorción – desorción de N_2 y (b) Distribución de tamaño de poro de TiO_2 , TiEN*0.5 y TiEN*1 .

Figura 2.4: (a) TEM, (b) TEM de alta resolución, (c) Imágenes SEM y (d) Espectros EDX de TiEN*0.5 .

Figura 2.5: (a) Espectros UV-visible de reflectancia difusa (b) Gráfica Kubelka-Munk modificada y (c) Espectro de radiación de la Tierra y la absorbancia de los materiales TiO_2 , TiEN*0.5 y TiEN*1 .

Figura 2.6: (a) Espectros generales de TiO_2 y TiEN*0.5 y espectros XPS de alta resolución de (b) Ti, (c) O y (d) N.

Figura 2.7: Espectro FTIR de (a) TiEN*1 , (b) TiEN*0.5 y (c) TiO_2 .

Figura 2.8: (a) Espectros de absorción de 4-NF usando fotocatalizador TiEN*0.5 (b) Espectros de absorción en la fotorreducción de 4-NF en presencia de Na_2SO_3 usando el fotocatalizador TiEN*0.5 (c) Gráfico C/C_0 en función del tiempo de la fotorreducción de 4-NF y (d) Gráfico de cinética de orden cero de la fotorreducción de 4-NF.

Figura 2.9: Espectro de FL de TiO_2 , TiEN*0.5 y TiEN*1

Figura 2.10: Efecto de la cantidad de catalizador en la fotorreducción de 4-NF a 4-AF.

Figura 2.11: Efecto de la cantidad de Na_2SO_3 en (a) Constante de velocidad cinética aparente y (b) pH de la solución en la fotorreducción de 4-NF usando fotocatalizador TiEN*0.5 .

Figura 2.12: Espectro UV-visible de la fotorreducción de 4-NF con el catalizador TiEN*0.5 en un medio de reacción que contiene dos agentes de sacrificio ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{metanol}$) y (b) Gráfico de reacción cinética de orden cero.

Figura 2.13: Pruebas de reciclaje hasta tres veces sobre TiEN*0.5 .

Figura 2.14: Proceso fotocatalítico para la fotorreducción de 4-NF a 4-AF con fotocatalizadores de TiEN*0.5 y (b) Posible mecanismo para la fotorreducción de 4-NF a 4-AF.

Tabla 2.1: Parámetros de red y cristalito en muestras de TiO₂ y TiEN.

Tabla 2.2: Propiedades texturales y ópticas de los fotocatalizadores de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1.

Índice de figuras

Figura 3.1: Patrones XRD de ZnAlFe-MMOs puros o preparados en presencia de Cit y Ox.

Figura 3.2: Espectro de Kubelka-Munk modificado para los espectros de ZnAlFe-MMOs puros o preparados en presencia de Cit y Ox.

Figura 3.3: Perfiles temporales de concentración normalizada de As(III) para la remoción fotocatalítica de As(III) bajo irradiación UV-vis sobre las muestras de P25, ZnAl-MMO y ZnAlFe-MMO. Condiciones: $[As(III)_0] = 0.525 \text{ mM}$, $[Fotocatalizador] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 7$, experimentos bajo O_2 (0.5 L min^{-1}), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $q_{n,p}^0/V = 46.8 \text{ } \mu\text{einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$.

Figura 3.4: HRTEM de la muestra de ZnAl-MMO.

Figura 3.5: (a) Imágenes TEM de la muestra ZnAlFe-MMO antes y (b) Después de la reacción fotocatalítica.

Figura 3.6: (a) Imágenes SEM de la muestra ZnAlFe-MMO antes y (b) Después de la prueba fotocatalítica.

Figura 3.7: Imagen SEM de la muestra ZnAlFe-MMO y los correspondientes mapeos químicos EDS de Zn, Al, Fe y As después de la reacción fotocatalítica.

Figura 3.8: Espectros XPS para ZnAl-MMO, ZnAlFe-MMO y ZnAlFe-MMO con ácidos orgánicos antes de la reacción fotocatalítica y después de la reacción fotocatalítica (ZnAlFe-As-MMO).

Figura 3.9: Espectro HR-XPS de la región Fe2p de la muestra de ZnAlFe-MMO y (b) As3d de ZnAlFe-As-MMO después de la reacción fotocatalítica.

Figura 3.10: Espectros Raman de (a) ZnAlFe-MMO y ZnAlFe-MMO con ácidos orgánicos y ZnAlFe-As-MMO (después de la reacción fotocatalítica); (b) Valores de referencia para magnetita, escorodita y hematita.

Figura 3.11: Resultados de fluorescencia de cumarina empleada para la detección de HO^\bullet producida por (a) ZnAlFe-MMO y (b) ZnAl-MMO en suspensión acuosa después de 30 min de irradiación.

Figura 3.12: Representación esquemática de la remoción de As(III) por ZnAlFe-MMO.

Figura 3.13: Estudios de regeneración de ZnAlFe-MMO después de cuatro reutilizaciones. Condiciones: $[As(III)_0] = 0.525 \text{ mM}$, $[Fotocatalizador] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Tabla 3.1: S_{BET} y energía de banda prohibida (E_g) para las muestras de ZnAlFe-MMO.

Tabla 3.2: Porcentaje de remoción de As(III) después de 5 h de agitación sin irradiar y

valores de S_{BET} de las muestras.

Tabla 3.3: Porcentaje de remoción de As(III) después de 1 h de adsorción en la oscuridad seguido de 1 h de irradiación UV-vis, constante de pseudo primer orden extraídas de la **Figura 3.3** con la ecuación (2) y coeficientes de correlación obtenidos para MMOs.

Tabla 3.4: Datos de composición atómica y MR de Zn/(Al + Fe) para las muestras de ZnAl, ZnAlFe y ZnAlFe-MMOs puros y con ácidos orgánicos después de la remoción fotocatalítica de As(III).

Abreviaciones

HO•	Radical hidroxilo	ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades
E_g	Energía de banda prohibida	IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
MMOs	Mezcla de Óxidos Metálicos	OMS	Organización Mundial de la Salud
Cit	Ácido cítrico	UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
Ox	Ácido oxálico	CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
TEM	Microscopía de Electrones de Transmisión	Eh – pH	Diagrama de Pourbaix
SEM	Microscopía de Electrones de Barrido	LDH	Hidróxido Doble Laminar
HRTEM	Microscopía de Electrones de Transmisión de Alta Resolución	LDO	Óxido Doble Laminar
NP	Nanopartícula	S _{BET}	Área de Superficie Específica
MNs	Materiales Nanoestructurados	PPCP	Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal
ENM	Nanomateriales de Ingeniería	DRX	Difracción de Rayos X
CNT	Nanotubos de Carbono	EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
CVD	Deposición de Vapor Químico	ERD	Espectroscopía UV-visible con Reflectancia Difusa
eV	Electron Volt	FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
e ⁻	Electrones fotogenerados	XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X
h ⁺	huecos	FL	Fotoluminiscencia
BV	Banda de Valencia	ZPC	Punto de Carga Cero
BC	Banda de Conducción	MR	Relación Molar
NHE	Eléctrodo Normal de Hidrógeno	AAS	Espectrometría de Absorción Atómica
SW – GW	Agua superficial – Agua Subterránea		
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos		

RESUMEN

En el presente trabajo doctoral, se recopilan los resultados obtenidos de la investigación realizada en la fotorreducción de 4-nitrofenol (4-NF) y fotooxidación de arsenito (As(III)) a arseniato (As(V)). Se llevaron a cabo la síntesis de materiales de óxido de titanio (TiO₂) dopados con etilendiamina, vía Sol-Gel asistida por microondas y materiales tipo hidrotalcita ZnAlFe-MMO por el método de coprecipitación. Se caracterizaron estos materiales con el fin de estudiar sus propiedades estructurales, texturales, ópticas y morfológica, utilizando difracción de rayos-X (XRD), adsorción de N₂, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), fotoluminiscencia (FL), espectrometría de absorción atómica (AAS) y espectroscopía Raman.

La evaluación fotocatalítica para los materiales de TiO₂ dopados con etilendiamina (TiEN) se llevó a cabo bajo luz visible, siguiendo el cambio de la molécula de 4-NF. Los resultados mostraron que los fotocatalizadores TiEN (TiEN*0.5 y TiEN*1), exhiben una absorción significativamente mayor de luz visible y presentan mayor actividad fotocatalítica, destacándose el fotocatalizador TiEN*0.5, lo que puede ser atribuido a varios factores como la estructura de la fase anatasa pura, tamaño de cristalito pequeño (9.3 nm), área superficial específica alta (102 m² g⁻¹), tamaño de poro grande (8.7 nm), mayor grado de cristalinidad y una mejor respuesta óptica en comparación con el TiO₂ sin dopar.

Los materiales tipo hidrotalcita ZnAlFe-MMO fueron probados en la oxidación de As(III) a As(V) en luz UV-Vis durante 1 hora. Los resultados muestran que todos los materiales ZnAlFe-MMO exhiben una mayor actividad fotocatalítica que P25. La mayor eficiencia de eliminación de As(III) (99.9%) se obtuvo con el material ZnAlFe-MMO preparado en ausencia de ácidos orgánicos, produciendo una concentración residual de As(III) de 4 µg L⁻¹. Las fotoactividades más altas coinciden con las capacidades de adsorción más altas de As(III).

I. JUSTIFICACIÓN

La extensa revisión de la literatura sobre el tratamiento fotocatalítico de compuestos orgánicos contaminantes y elementos tóxicos en medio acuoso, utilizando materiales eficientes, sugiere que el efecto de varios factores, principalmente el pH del medio, la naturaleza del adsorbente y el área superficial, entre otros, debe estudiarse a fondo. Se requiere más investigación sobre las interacciones del material con el contaminante y la determinación de los cambios que ocurren en los estados de oxidación del mismo con el material sintetizado. Además, el principal desafío es modificar el material prometedor, entre ellos con buenas propiedades de sorción, para que pueda ser aplicado en el campo con facilidad de operación.

Por tal motivo, se eligieron materiales amigables con el medio ambiente como el TiO_2 dopado con nitrógeno para el tratamiento de compuestos nitrofenólicos y una mezcla de óxidos metálicos con propiedades no solo fotocatalíticas sino también adsorbentes de elementos tóxicos como el arsénico.

II. INTRODUCCIÓN

Desde décadas pasadas, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido el material más utilizado en fotocatalisis en aplicaciones ambientales, debido a sus propiedades ópticas, alta estabilidad, bajo costo y no es tóxico [1]. Sin embargo, el TiO_2 solo puede ser activado por irradiación UV debajo de los 400 nm [energía de banda prohibida (E_g) = 3.2 eV]; por lo tanto, es deseable desarrollar un nuevo material que absorba eficientemente en la región de la luz visible, dado que ésta pertenece a la región principal del espectro solar. Para este propósito, varias metodologías han sido usadas para extender la actividad fotocatalítica del TiO_2 hacia longitudes de onda más largas (luz visible), como el uso del dopaje con metales de transición [2]. Otro enfoque que se le da al TiO_2 es el de acoplarlo con semiconductores de banda estrecha para lograr actividad fotocatalítica en la luz visible [3]. Además de los métodos anteriores, una metodología ampliamente utilizada es la deposición de iones de metales nobles [tales como la plata (Ag), el oro (Au) y el platino (Pt), etc.] sobre el TiO_2 para incrementar la absorción óptica en el rango de luz visible y de esa manera, incrementar las reacciones fotocatalíticas [4].

Otra importante metodología es el dopado con heteroátomos [por ejemplo sulfuro (S), carbono (C), nitrógeno (N), flúor (F), etc.] mediante la introducción de un donador/aceptor al nivel de la de banda prohibida del TiO_2 , que permite que los fotones con baja energía puedan excitar el fotocatalizador y se pueda llevar a cabo la actividad fotocatalítica en el rango del espectro visible [3]. Entre los diferentes heteroátomos, los dopantes con N se han utilizado ampliamente ya que no solo modifican la estructura electrónica y extienden la absorción de los fotocatalizadores en el rango visible, sino que también disminuyen la tasa de recombinación de los pares fotogenerados en comparación con el TiO_2 [5, 6]. Asahi y colaboradores reportaron los cálculos teóricos de TiO_2 dopado con N y la fotodegradación con luz visible del azul de metileno y acetaldehído. Ellos informaron que los átomos de N sustituyeron los sitios del oxígeno (O) en la red y redujeron el intervalo de la banda prohibida al mezclar los orbitales N 2p y O 2p [7]. Irie y colaboradores informaron sobre la degradación fotocatalítica del 2-propanol en TiO_2 dopado con N y sugirieron que la banda estrecha aislada formada por encima de la banda de valencia es la responsable de la respuesta de la luz visible en los materiales de TiO_2 dopados con N [8]. Zhao y colaboradores prepararon muestras de TiO_2 dopados con N, tratadas por sinterización a diferentes temperaturas bajo atmósfera de N_2 para la descomposición fotocatalítica de azul de metileno en agua con irradiación de luz visible. Los

cálculos teóricos mostraron que el dopado con N en la matriz ocurre mediante la formación de un complejo entre el ion metálico central del titanio (Ti) y el átomo de N, no mediante un enlace covalente entre el Ti-N [9]. Yuan y colaboradores reportaron sobre las propiedades de las matrices de los nanotubos de TiO₂ dopados con N preparados mediante la combinación del proceso sol-gel y el tratamiento hidrotermal. Estos materiales fueron evaluados en la degradación de naranja de metilo bajo luz UV y luz visible. Los resultados mostraron que los nanotubos de TiO₂ dopados con N se lograron principalmente a través del dopaje por sustitución y el dopaje intersticial, donde la morfología no cambió después del proceso de dopado y calcinado [10]. Zeng y colaboradores reportaron la síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopadas con N, mediante el método de calcinación modular para la descomposición fotocatalítica del benceno. Ellos afirman que el efecto de la calcinación sobre la actividad fotocatalítica se expresa mediante la diferencia entre la cantidad de vacantes de oxígeno en la superficie del material, es decir, mientras más vacantes de oxígeno en la superficie del material, se generarán más especies de oxígeno activo y por lo tanto una mejora de la actividad fotocatalítica [11]. Del mismo modo, varios grupos han investigado las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas de los catalizadores de TiO₂ dopado con N preparados con diferentes métodos [12, 13]. Una gran cantidad de procedimientos se han adoptado para la introducción de N en la red de TiO₂ entre los métodos que pueden mencionar son por ejemplo, la pulverización catódica [14], el método sol-gel [15], precipitación [16], solvotermal [17], hidrotermal [18] y el proceso asistido por microondas [19].

El proceso sol-gel es un proceso versátil y uno de los más adoptados para la síntesis de TiO₂ dopado con N debido a que no se requieren de condiciones sofisticadas [15]. La incorporación de un dopante activo en el sol durante la etapa de gelificación permite interacciones directas de los elementos dopantes con los precursores que en su mayoría son alcóxidos, dando como resultado un compuesto con altas propiedades fotocatalíticas. Sin embargo, también se ha tomado como alternativa, la opción de recorrer a la síntesis asistida por microondas, un método fácil y eficiente para la elaboración de materiales debido a sus características únicas, entre las cuales podemos mencionar: el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía, mayor velocidad de reacción, mejor rendimiento del producto junto con ahorro energético, además de que es respetuoso con el medio ambiente [20].

De acuerdo con lo reportado en la literatura, las principales aplicaciones en las pruebas fotocatalíticas realizadas en diferentes materiales de TiO₂ dopado con N, fueron la oxidación

de compuestos orgánicos contaminantes y la división fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno (H_2). Sin embargo, es importante mencionar la fotorreducción de 4-nitrofenol (4-NF) también como una prueba de gran importancia. Dado que el 4-NF es un contaminante orgánico significativo y un producto intermediario o secundario de muchos productos industriales como colorantes, productos farmacéuticos, agroquímicos, productos químicos fotográficos y agentes quelantes [21]. Según nuestro conocimiento, no ha habido informes sobre el empleo de TiO_2 dopado con N para las reacciones de reducción fotocatalítica de compuestos nitroaromáticos. La oxidación fotocatalítica de 4-NF se ha estudiado ampliamente [22 - 25]. Sin embargo, la reducción de 4-NF a 4-aminofenol (4-AF) es una de las más deseables, dado que el 4-AF se usa ampliamente en la fabricación de muchos analgésicos y antipiréticos como el paracetamol, acetanilida y fenacetina, también como inhibidor de la corrosión, lubricante anticorrosivo y agente para teñir el cabello [21].

El arsénico (As) es encontrado en el agua en estados de oxidación 3+ (As(III), arsenito) y 5+ (As(V), arsenato) [26]. La ingestión prolongada de As contenido en agua causa arsenicosis debido a su alta toxicidad y carcinogenicidad del elemento [27]. Varias tecnologías para la remoción del As han sido investigadas en recientes años, entre los cuales se incluyen la precipitación, la coprecipitación, el intercambio de iones, la adsorción y la ultrafiltración [28, 29]. Entre estos, una técnica fotocatalítica y de adsorción simultánea que emplea semiconductores es un método prometedor para la remoción de As en solución acuosa debido a su alta eficiencia, bajo costo y de características reusables [30 – 32].

El uso del fotocatalizador más usado, TiO_2 , permite la oxidación de As(III), pero mantiene el As(V) soluble en la fase acuosa, por lo tanto, se necesita de otro paso de tratamiento (por ejemplo, la adición de hierro cerovalente o el método de coagulación – floculación) [33] para obtener agua libre de As. Se ha desarrollado un interés creciente por los hidróxidos dobles laminares (HDL) debido a sus múltiples aplicaciones como adsorbentes y catalizadores básicos [34 – 36].

Recientemente, las propiedades fotocatalíticas de los HDL han llamado la atención debido a sus diversas ventajas, tales como: 1) la versatilidad de las composiciones de láminas tipo brucita, que pueden permitir la inserción de cationes clave (por ejemplo, Fe^{3+}) dentro de la red del HDL, y que podría actuar como centros de separación de carga, 2) las estructuras en capas, compuestas de superficies altamente hidroxiladas [37] que pueden mejorar la actividad fotocatalítica [38]. Es bien sabido que, cuando se calcina un HDL bimetálico, las intercapas de

los aniones de carbonato/bicarbonato se descomponen en CO_2 causando un colapso de la matriz en capas, y se obtiene una solución sólida, donde la única fase cristalina es la del óxido en mayor proporción, el segundo catión está muy disperso. En los HDLs que contienen tres o más cationes, se observa el mismo fenómeno [39]. Dado que el tratamiento de calcinación de las matrices de HDL destruye la estructura en capas con la formación concomitante de una solución sólida de mezcla de óxidos metálicos (MMOs, por sus siglas en inglés) con propiedades básicas [40], los HDL han encontrado aplicaciones en muchas reacciones orgánicas catalizadas por bases [41, 42]. Basado en una propiedad única llamado efecto memoria estructural, la estructura en capas inicial se puede regenerar cuando la solución sólida de MMO se coloca cerca de soluciones acuosas que contienen aniones [43, 44], expuestas al agua o vapor de agua [45] o por ultrasonido [46]. El HDL reconstruido probablemente incorpore OH^- como anión de equilibrio de carga [45, 47], se sabe que el anión hidroxilo desempeña un papel importante en los procesos fotocatalíticos [45, 46]. Dependiendo de la temperatura de calcinación, el MMO puede regenerar parcial o completamente su estructura laminar por exposición a medios acuosos. Por lo tanto, la prueba de fotocatalítica debe realizarse inmediatamente después de la calcinación de HDL para evitar la influencia del efecto memoria [48]. Los HDL de Mg-Al combinadas con nanocompuestos de óxido de grafeno han informado como materiales eficientes para la eliminación de As(V) del agua [49]. Se han reportado HDL con tres o más cationes, por ejemplo, MgZnAl y ZnCuAl [50], NiAlCr y NiAlFe [51] y CuMgAl [52] incorporado en las capas, pero apenas se han aplicado como catalizadores. Entre varias combinaciones metálicas de MMO, se han informado que ZnFe-MMO no solo mostró actividad fotocatalítica sino que también adsorbió As(III) de una manera de oxidación-adsorción [53]. El HDL de Mg-Zn-Fe multifuncional calcinada se ha utilizado para el tratamiento de las aguas residuales combinadas de As(III) y Cd(II) [54]. Recientemente, el desarrollo de HDL como fertilizantes prometedores que contienen ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LMWOA: low molecular weight organic acids, en inglés), como el ácido oxálico, tartárico y cítrico, han recibido una atención considerable [55, 56], porque es importante explorar el potencial real del LDH en el suministro de Zn en el sistema suelo-planta [57]. Además de estas aplicaciones, se informó que los HDL de ZnAlFe se usaron como fotocatalizadores exitosos para la degradación del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético [58] y para la degradación de fenol y cresol en medio acuoso [59]. Sin embargo, hasta ahora, los ZnAlFe-MMO no se han publicado en la literatura para la eliminación de As.

En el trabajo de investigación aquí presentado, se realizó la síntesis de TiO_2 dopado con N

donde se utilizó la etilendiamina como fuente de N, el proceso sol-gel se asistió con microondas para mejorar la actividad fotocatalítica en el rango visible. De igual manera, se llevó a cabo la capacidad de adsorción y las propiedades fotocatalíticas de los fotocatalizadores de HDL calcinados. Se sintetizaron ZnAlFe-MMOs, con o sin la adición de ácido cítrico (Cit) o ácido oxálico (Ox); se caracterizaron minuciosamente y se analizaron para el tratamiento fotocatalítico del As(III).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis; *Water Res.*, 40 (2006) 1276–1286.
- [2] M.A Rauf, M.A Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals; *Desalination*, 276 (2011) 13–27.
- [3] A. Zaleska, Doped-TiO₂: a review; *Recent Patents Eng.*, 2 (2008) 157–164.
- [4] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y-J. Xu, Synthesis of M@TiO₂ (M = Au, Pd, Pt) core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity; *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 9136–9145.
- [5] N. Yang, G. Li, W. Wang, X. Yang, W.F. Zhang, Photophysical and enhanced daylight photocatalytic properties of N-doped TiO₂/g-C₃N₄ composites; *J. Phys. Chem. Solid*, 72 (2011) 1319–1324.
- [6] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders; *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483–5486.
- [7] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides; *Science*, 293 (2001) 269–271.
- [8] H. Irie, S. Washizuka, N. Yoshino, K. Hashimoto, Visible-light induced hydrophilicity on nitrogen-substituted titanium dioxide films; *Chem. Commun.*, 11 (2003) 1298–1299.
- [9] Y. Zhao, X. Qiu, C. Burda, The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-Doped TiO₂ nano particles; *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2629–2636.
- [10] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T Shen, Y. Wu, Z. Chen, Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications; *Appl. Surf. Sci.*, 280 (2013) 523–529.
- [11] L. Zeng, Z. Lu, M. Li, J. Yang, W. Song, D. Zeng, C. Xie, A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO₂ nanoparticle with high photocatalytic activity; *Appl. Catal. Environ.*, 183 (2016) 308–316.
- [12] Q. Wu, W. Li, D. Wang, S. Liu, Preparation and characterization of N-doped visible-light-responsive mesoporous TiO₂ hollow spheres; *Appl. Surf. Sci.*, 299 (2014) 35–40.
- [13] L. Sun, J. Cai, Q. Wu, P. Huang, Y. Su, C. Lin, N-doped TiO₂ nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities; *Electrochim. Acta*, 108: (2013) 525–531.
- [14] K. Prabakar, T. Takahashi, K. Takahashi, T. Nezuka, T. Nakashima, Y. Kubota, A. Fujishima, Annealing effect on structural, morphological, and optical properties of reactive sputtered WO₃ films for mediated heterogeneous photocatalyst; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 25 (2007) 1029–1033.
- [15] N.T. Nolan, D.W. Synnott, M.K. Seery, S.J. Hinder, A. Van Wassenhoven, S.C. Pillai, Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂; *J. Hazard Mater.*, 211-212 (2012) 88–94.
- [16] J. Fang, F. Wang, K. Qian, H. Bao, Z. Jiang, W. Huang, Bifunctional N-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts; *J. Phys. Chem. C.*, 112 (2008) 18150–18156.
- [17] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, Preparation of highly visible light active N-doped TiO₂ photocatalyst; *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5301–5309.
- [18] M. D'Arienzo, R. Scotti, L. Wahba, C. Battocchio, E. Bemporad, A. Nale, F. Morazzoni, Hydrothermal N-doped TiO₂: explaining photocatalytic properties by electronic and magnetic identification of N active sites; *Appl. Catal. Environ.*, 93 (2009) 149–155.
- [19] J. Lynch, C. Giannini, J.K. Cooper, A. Loiudice, I.D. Sharp, R. Buonsanti, Substitutional or interstitial site-selective nitrogen doping in TiO₂ nanostructures; *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 7443–7452.
- [20] S.M. Reda, M. Khairy, M.A. Mousa, Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped

TiO₂ nanoparticles prepared by microwave assisted sol-gel process; *Arabian J. Chem.*, 13 (2017) 86–95.

[21] C. Castañeda, F. Tzompantzi, R. Gómez, Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on in situ fluorinated sol-gel TiO₂ under UV irradiation using Na₂SO₃ as reducing agent; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 80 (2016) 426–435.

[22] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol; *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 637–645.

[23] C.M. Malengreux, S.L. Pirard, G. Léonard, J.G. Mahy, M. Herlitschke, B. Klobes, R. Hermann, B. Heinrichs, J.R. Bartlett, Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing; *J. Alloys Compd.*, 691 (2017) 726–738.

[24] W. Muersha, G.S. Pozan Soylu, Effects of metal oxide semiconductors on the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol; *J. Mol. Struct.* 1174 (2018) 96–102.

[25] J.G. Mahy, F. Deschamps, V. Collard, C. Jérôme, J. Bartlett, S.D. Lambert, B. Heinrichs, Acid acting as redispersing agent to form stable colloids from photoactive crystalline aqueous sol-gel TiO₂ powder; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 87 (2018) 568–583.

[26] J. Bundschuh, M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H.B. Nicolli, J.-S. Jean, C.-W. Liu, D. López, M.A. Armienta, L.R.G. Guilherme, A. Gomez Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries; *Sci. Total Environ.*, 429 (2012) 2-35.

[27] A.E. Bardach, A. Ciapponi, N. Soto, M.R. Chaparro, M. Calderon, A. Briatore, N. Cadoppi, R. Tassara, M.I. Litter, Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review; *Sci. Total Environ.*, 538 (2015) 802-816.

[28] M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin America waters for human consumption; *Environ. Pollut.*, 158 (2010) 1105-1118.

[29] J. Bundschuh, M.I. Litter, V.S.T. Ciminelli, M.E. Morgada, L. Cornejo, S. Garrido Hoyos, J. Hoinkis, M.T. Alarcón-Herrera, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, Emerging mitigation needs and sustainable options for solving the arsenic problems of rural and isolated urban areas in Latin America – A critical analysis; *Water Res.*, 44 (2010) 5828-5845.

[30] M.I. Litter, M.T. Alarcón-Herrera, M.J. Arenas, M.A. Armienta, M. Avilés, R.E. Cáceres, H.N. Cipriani, L. Cornejo, L.E. Dias, A. Fernández Cirelli, E.M. Farfán, L. Garrido S, Lorenzo, M.E. Morgada, M.A. Olmos-Márquez, A. Pérez-Carrera, Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America; *Sci. Total Environ.*, 429 (2012) 107-122.

[31] D. Ociński, I. Jacukowicz-Sobala, P. Mazur, J. Raczyk, E. Kociolek-Balawejder, Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – Characterization of physicochemical properties and adsorption studies; *Chem. Eng. J.*, 294 (2016) 210-221.

[32] M.I. Litter, Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic; *Curr. Opin. Green Sustain., Chem.* 6 (2017) 150-158.

[33] R. Kumar, M. Patel, P. Singh, J. Bundschuh, C.U. Pittman Jr, L. Trakal, D. Mohan, Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America; *Sci. Total Environ.*, 694 (2019) 133427.

[34] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, Aldol condensation of campholenic aldehyde and MEK over activated hydrotalcites; *Appl. Catal. B: Environ.*, 70 (2007) 577-584.

[35] L.P. Cardoso, J.B. Valim, Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH;

J. Phys. Chem., Solids 67 (2006) 987-993.

[36] C. Li, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents; *Small*, 10 (2014) 4469-4486.

[37] L. Mohapatra, K. Parida, A review on recent progress, challenges and perspectives of layered double hydroxides as promising photocatalysts; *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 10744-10766.

[38] E.M. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Photo-responsive behavior of γ -Fe₂O₃ NPs embedded into ZnAlFe-LDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation; *Catal. Today*, 252 (2015) 7-13.

[39] J.S. Valente, J. Hernández-Cortez, M.S. Cantú, G. Ferrat, E. López-Salinas, Calcined layered double hydroxides Mg-*Me*-Al (*Me*: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts; *Catal. Today*, 150 (2010) 340-345.

[40] X. Yuan, Q. Jing, J. Chen, L. Li, Photocatalytic Cr(VI) reduction by mixed metal oxide derived from ZnAl layered double hydroxide; *Appl. Clay Sci.*, 143 (2017) 168-174.

[41] G.L. Fan, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives; *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2016) 7040-7066.

[42] B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions; *Catal. Rev.*, 43 (2001) 443-488.

[43] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma, Using the “memory effect” of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water; *J. Catal.*, 221 (2004) 62-66.

[44] O.D. Pavel, R. Zăvoianu, R. Bîrjega, E. Angelescu, Impact of the memory effect on the catalytic activity of Li-Al hydrotalcite-like compounds for the cyanoethylation reaction; *Mater. Res. Bull.*, 45 (2010) 1106-1111.

[45] J.S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, Cyanoethylation of alcohols by activated Mg-Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brønsted basicity; *J. Catal.*, 279 (2011) 196-204.

[46] M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, N. Barrabés, K. Föttinger, F. Gispert-Guirado, E. Kleymentov, D. Tichit, F. Medina, Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction; *Appl. Clay Sci.*, 83-84 (2013) 1-11.

[47] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, F. Hernández-Beltrán, J.S. Valente, Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides; *Appl. Catal. B*, 163 (2015) 352-360.

[48] Z.Z. Yang, C. Zhang, G.M. Zeng, X.F. Tan, H. Wang, D.L. Huang, K.H. Yang, J.J. Wei, C. Ma, K. Nie, Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: a review; *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 4141-4173.

[49] T. Wen, X. Wu, X. Tan, X. Wang, A. Xu, One-pot synthesis of water-swelling Mg-Al layered double hydroxides and graphene oxide nanocomposites for efficient removal of As(V) from aqueous solutions; *ACS Appl. Mater. Inter.*, 5 (2013) 3304-3311.

[50] F. Kooli, K. Kosuge, A. Tsunashima, Mg-Zn-Al-CO₃ and Zn-Cu-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds: Preparation and characterization; *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 4591-4597.

[51] Kooli F, Kosuge K, A. Tsunashima, New Ni-Al-Cr and Ni-Al-Fe carbonate hydrotalcite-like compounds: synthesis and characterization; *J. Solid State Chem.*, 118 (1995) 285-291.

[52] L. Chmielarz, P. Kustrowski, A. Rafalska-Lasocha, R. Dziembaj, Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems; *Thermochim. Acta*, 395 (2003) 225-236.

[53] G. Di, Z. Zhu, H. Zhang, J. Zhu, H. Lu, W. Zhang, Y. Qiu, L. Zhu, A. Küppers, Simultaneous removal of several pharmaceuticals and arsenic on Zn-Fe mixed metal oxides: combination of photocatalysis and adsorption; *Chem. Eng. J.*, 328 (2017) 141-151.

-
- [54] J. Liu, P. Wu, S. Li, M. Chen, W. Cai, D. Zou, N. Zhu, Z. Dang, Synergistic removal of As(III) and Cd(II) by calcined multifunctional MgZnFe-CO₃ layered double hydroxide: Photooxidation, precipitation and adsorption; *Chemosphere*, 225 (2019) 115-125.
- [55] S. López-Rayó, A. Imran, H.C. Bruun Hansen, J.K. Schjoerring, J. Magid, Layered double hydroxides: potential release-on-demand fertilizers for plant zinc nutrition; *J. Agric. Food Chem.*, 65 (2017) 8779-8789.
- [56] P. Songkhum, T. Wuttikhun, N. Chanlek, P. Khemthong, K. Laohhasurayotin, Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient host for agricultural application; *Appl. Clay Sci.*, 152 (2018) 311-322.
- [57] M. Shafiq, M. Hamidpour, G. Furrer, Zinc release from Zn-Mg-Fe(III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids; *Appl. Clay Sci.*, 170 (2019) 135-142.
- [58] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, G. Mendoza, R. Gómez, Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts; *Catal. Today*, 148 (2009) 119-123.
- [59] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials; *Catal. Today*, 150 (2010) 353-357.

III. OBJETIVO GENERAL

Obtener materiales nanoestructurados de dióxido de titanio dopado con nitrógeno para ser utilizado en el proceso de fotorreducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol, así como la síntesis de mezcla de óxidos metálicos ZnAlFe a partir de precursores de hidróxidos dobles laminares para la remoción de arsénico presente en medio acuoso.

3.1 Objetivos específicos

- Estudiar la influencia de la etilendiamina como precursor de nitrógeno para el dióxido de titanio obtenido por el método de sol-gel asistido por microondas y así mejorar su eficiencia fotocatalítica bajo irradiación de luz visible.
- Estudiar el efecto de los parámetros operativos en la fotorreducción del 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol, tales como la variación del electrolito, la cantidad de fotocatalizador y la cantidad de agente de sacrificio.
- Preparación y caracterización de mezcla de óxidos metálicos ZnAlFe a partir de sus precursores de HDL mediante la técnica de coprecipitación y su estudio sobre el efecto de la eficiencia de eliminación del arsénico.
- Estudiar los mecanismos que implican la oxidación/adsorción del arsénico durante la reacción fotocatalítica con la mezcla de óxidos metálicos ZnAlFe, así como el estudio de la regeneración y reutilización del mismo.

IV. HIPÓTESIS

4a. El dopaje con nitrógeno es bastante alentador debido a su tamaño atómico comparable, pequeña energía de ionización y estabilidad. Además, el dopaje con nitrógeno no solo modifica la estructura cristalina del TiO_2 , sino que también suprime la tasa de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, lo que lleva a una actividad fotocatalítica mejorada en comparación con el TiO_2 puro. La incorporación de nitrógeno en la red de TiO_2 conduce a la formación de un nuevo estado de energía de brecha media, es decir, la banda de N 2p por encima de la banda de valencia de O 2p, lo que eventualmente disminuye la brecha de banda de TiO_2 (a ~ 2.5 eV) y cambia la absorción óptica a la región de luz visible. Por lo tanto, es posible que los electrones migren de la banda de valencia a la banda de conducción al absorber la luz visible, lo que resultaría junto con el aumento del área superficial, un rendimiento fotocatalítico mejorado del fotocatalizador para la reducción del 4-NF.

4b. Para la eliminación eficaz de los iones As(III) de la solución acuosa, la preoxidación de As(III) a As(V) se suele realizar debido a la mayor afinidad del As(V) que del As(III) para la mayoría de los adsorbentes. La oxidación fotocatalítica ofrece un proceso limpio y sostenible sin contaminación secundaria para una mejor eliminación de arsenito en soluciones acuosas. Debido a su abundancia, no toxicidad, fotoestabilidad y alta actividad catalítica, el TiO_2 es el fotocatalizador más investigado para la purificación de agua. Sin embargo, la baja eficiencia cuántica de la fase anatasa del TiO_2 , debido a la alta tasa de recombinación de fotoportadores, dificulta sus aplicaciones prácticas, por lo que se espera racionalmente el diseño de materiales que apunten principalmente a poseer un área superficial alta y abundantes grupos específicos para mejorar la capacidad de oxidación/adsorción del arsénico. La calcinación de HDL es ventajosa en la producción de MMOs, debido a que contiene una distribución homogénea de componentes metálicos, en donde los cationes metálicos divalentes y trivalentes se mezclan uniformemente en el HDL prístino, además de que se aumenta el área superficial específica y se obtiene una estructura porosa de bajo costo, éstas características pueden ser utilizadas para la eliminación de oxianiones en sistemas acuosos, como en este caso, el arsénico.

I. ANTECEDENTES

1.1 Materiales nanoestructurados

La nanotecnología involucra la síntesis, caracterización y aplicación de materiales que se producen de manera controlada para obtener forma y tamaño a nanoescala. Los nanomateriales son diferentes de sus materiales de tamaño a granel debido a la gran área de superficie específica de los nanomateriales, por lo que las propiedades de la superficie se vuelven particularmente importantes.

Se ha notado un rápido crecimiento de la inversión en el campo de la nanotecnología por parte de los sectores público y privado de todo el mundo. Se espera que la nanotecnología se vuelva importante para lograr beneficios económicos, sociales e individuales. Se requiere una política regulatoria estricta y clara para abordar los impactos en la salud y el medio ambiente, dentro del contexto más amplio para evaluar el balance beneficio-riesgo.

Todavía los científicos no han dado una definición clara de nanomateriales, pero todos están de acuerdo en que los nanomateriales son partículas de tamaño pequeño en el rango de los nanomateriales que se caracterizan por técnicas como el microscopio electrónico de transmisión (TEM), el microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM), etc. Un nanómetro es una millonésima de milímetro, es decir, aproximadamente 100.000 veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano. Las partículas de nanodimensión ya existen en el medio ambiente y se pueden fabricar a partir de diversos productos, como carbono, minerales o metales como la plata, etc. Los nanomateriales deben tener al menos una dimensión inferior a 100 nanómetros.

Recientemente, la British Standards Institution [1] propuso las siguientes definiciones para los términos científicos que se han utilizado:

Nanoescala: rango de tamaño de aproximadamente 1 a 1000 nm.

Nanociencia: la ciencia y el estudio de la materia a nanoescala que se ocupa de comprender su tamaño y sus propiedades dependientes de la estructura y compara la aparición de átomos o moléculas individuales o las diferencias relacionadas con el material a granel.

Nanotecnología: Manipulación y control de la materia en la dimensión de la nanoescala mediante el uso de conocimientos científicos de diversas aplicaciones industriales y biomédicas.

Nanomaterial: Material con cualquier estructura interna o externa en la dimensión de la nanoescala.

Nano-objeto: Material que posee una o más dimensiones periféricas a nanoescala.

Nanopartícula: Nano-objeto con tres dimensiones externas a nanoescala. Se emplean los términos nanovarilla o nanoplaca, en lugar de nanopartícula (NP), cuando las longitudes de los ejes más larga y más corta de un nanoobjeto son diferentes.

Nanofibra: cuando dos dimensiones exteriores a nanoescala similares y una tercera dimensión más grande están presentes en un nanomaterial, se denomina nanofibra.

Nanocompuesto: estructura multifásica con al menos una fase en la dimensión de la nanoescala.

Nanoestructura: Composición de partes constituyentes interconectadas en la región de la nanoescala.

Materiales nanoestructurados (MNs): Materiales que contienen nanoestructura interna o superficial.

Los materiales a nanoescala son tan pequeños que no pueden ser vistos por el ojo humano o con la ayuda de un microscopio de laboratorio. Los materiales fabricados a una escala tan pequeña se denominan nanomateriales de ingeniería (ENM, por sus siglas en inglés), que pueden poseer propiedades novedosas como propiedades catalíticas, ópticas, magnéticas, eléctricas y otras. Debido al tamaño tan pequeño de las partículas, sus nuevas propiedades tienen el potencial de tener un gran impacto en la electrónica, la medicina, el ambiente y otros campos [2 – 4].

1.1.2 Tipos y clasificación de nanomateriales

La mayoría de los NPs y MNs actuales se pueden organizar en cuatro categorías basadas en materiales.

(i) Nanomateriales basados en carbono: Generalmente, estos MNs contienen carbono y se encuentran en morfologías como tubos huecos, elipsoides o esferas. Los fullerenos (C₆₀), los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), las nanofibras de carbono y el grafeno (Gr) se incluyen en la categoría de MN basados en carbono. La ablación por láser, la descarga de arco y la deposición de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) son los métodos de producción más importantes para la fabricación de estos materiales a base de carbono [5].

(ii) Nanomateriales de base inorgánica: estos MNs incluyen NP y MN de metal y óxido de metal.

Estos MNs se pueden sintetizar en metales como Au o Ag NP, óxidos metálicos como TiO₂ y ZnO NP y semiconductores como silicio y cerámica.

(iii) Nanomateriales de base orgánica: Estos incluyen MN hechos principalmente de materia orgánica, excluyendo MN basados en carbono o inorgánicos. La utilización de interacciones no covalentes (débiles) para el autoensamblaje y el diseño de moléculas ayuda a transformar los MNs orgánicos en estructuras deseadas, como dendrímeros, micelas, liposomas y NPs poliméricos.

(iv) Nanomateriales basados en compuestos: Los MNs compuestos son NPs y MNs multifásicos con una fase en la dimensión de nanoescala que pueden combinar NPs con otras NPs o combinar NPs con materiales más grandes o a granel (por ejemplo, nanofibras híbridas) o más complicados. Estructuras tales como estructuras metal-orgánicas. Los materiales compuestos pueden ser cualquier combinación de MN a base de carbono, de metal o de base orgánica con cualquier forma de materiales a granel ya sea metálicos, cerámicos o poliméricos.

1.2 TiO₂

Desde el descubrimiento de la división del agua usando TiO₂ por parte de Fujishima y Honda [6], el TiO₂ es ampliamente utilizado como fotocatalizador para la descomposición de contaminantes ambientales (agua, aire y suelo) y producción de energía renovable (por ejemplo, hidrógeno). Esto podría atribuirse a las características únicas de los materiales de TiO₂, como la baja toxicidad, la estabilidad química y biológica, la larga durabilidad, la alta actividad fotocatalítica, la resistencia a la fotocorrosión y la rentabilidad y abundante disponibilidad. Además, debido a estas características únicas del TiO₂, se ha utilizado ampliamente como pigmento en la preparación de varios productos (es decir, pastas dentales, pinturas, medicamentos, plásticos, protectores solares y textiles, etc.). Además, la alta hidrofiliidad del TiO₂ recibió una importante aplicación industrial, como la preparación de superficies autolimpiantes y espejos antivaho, y también posee excelentes propiedades anticorrosivas. Además, el TiO₂ podría soportar varios materiales sólidos que fomentan su uso repetido [7 – 12]. Por lo tanto, el TiO₂ se ha utilizado ampliamente para diversas aplicaciones comerciales/prácticas. Sin embargo, la aplicación práctica de los materiales de TiO₂ en la degradación de contaminantes ambientales y la producción de energía renovable aún es limitada. El material de TiO₂ solo se puede activar en presencia de irradiación de luz ultravioleta (UV) (alta energía de banda prohibida, ~3,2 eV) y no

se puede usar de manera efectiva en la irradiación de luz solar que contiene 2 a 3 % de luz ultravioleta, 40 a 43 % de luz visible y 50–55% luz infrarroja cercana; así como la irradiación de la luz de la habitación interior (fluorescente, contiene una pequeña cantidad de luz ultravioleta). Además, la baja área superficial y la pobre capacidad de adsorción del TiO₂ y la alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados en la superficie del TiO₂ impiden su plena potencia en la aplicación práctica [13 – 15].

Con el fin de utilizar eficazmente el espectro solar por parte del TiO₂, disminuir la tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados y mejorar la propiedad fotocatalítica asociada, la investigación sobre el estrechamiento/disminución de la energía de banda prohibida del TiO₂ se ha llevado a cabo el dopaje mediante iones metálicos y iones no metálicos, co-dopaje bi o trimetálico, sensibilización superficial, introducción de defectos de oxígeno (O) y fabricación de compuestos (binarios o ternarios) mediante acoplamiento con otros semiconductores y materiales a base de grafeno, respectivamente [11, 14, 16 – 21]. Además, el tamaño de partícula del TiO₂ es un factor crucial que influye en la estructura y las propiedades de su superficie, lo que da como resultado un rendimiento fotocatalítico mejorado del TiO₂. De manera similar, el área superficial y la capacidad de adsorción del TiO₂ se mejoran mediante el acoplamiento con materiales adsorbentes de área superficial alta (carbono (carbón activado, biocarbón, nanotubos), biocarbón, zeolita, sílice y arcillas, etc.) y, por lo tanto, dan como resultado varios rendimientos catalíticos. [22 – 30].

Entre las modificaciones, el dopaje de metales y no metales se está considerando como un proceso eficiente mediante la introducción de nuevos niveles de energía entre la banda de conducción y valencia del TiO₂ que conduce a la absorción visible eficiente de la luz, la separación de los portadores de carga y las propiedades de migración, y cambio en el tamaño de partícula y morfología de TiO₂ y otras características superficiales que mejoraron las actividades fotocatalíticas de los catalizadores de TiO₂. Sin embargo, el alto costo adicional asociado con la preparación de TiO₂ dopado con metal reduce su potencia comercial total. Parte del TiO₂ dopado con metal no se ha aplicado/utilizado para aplicaciones a escala real porque mostró una capacidad fotocatalítica y una reproducibilidad deficientes. Por lo tanto, se ha estudiado el dopaje de no metales (N, S, P, B, C, F) sobre TiO₂. Entre estos no metales, se observa que el dopaje de nitrógeno en TiO₂ (N-TiO₂), proporciona fotocatalizadores sensibles a la luz visible y recibió una atención significativa debido a su tamaño atómico comparable, baja energía de ionización, alta electronegatividad, estabilidad y rentabilidad [18, 31, 32]. Además, el dopaje con nitrógeno mejora las tasas de separación y migración del portador de carga fotogenerado, lo que mejora la

eficiencia fotocatalítica de la luz visible. Por primera vez, Sato preparó TiO₂ dopado con NO_x y evaluó su actividad catalítica mediante la oxidación de monóxido de carbono y etano y mediante el equilibrio de isótopos de oxígeno bajo la irradiación de luz visible [33].

Más tarde, Asahi et al., sintetizó películas delgadas de TiO_{2-x}N_x, lo que demuestra que el dopaje con nitrógeno es un sustituto que mostró una mayor capacidad fotocatalítica que el TiO₂ sin dopar bajo la irradiación de luz visible, sin embargo, exhibió una actividad similar bajo luz UV [34]. Posteriormente, se ha llevado a cabo una importante investigación sobre el desarrollo de TiO₂ dopado con nitrógeno utilizando diversas metodologías de síntesis, estudiando el mecanismo de dopaje, las características y la estabilidad del catalizador, y también proporcionando evidencias para mejorar el rendimiento fotocatalítico de luz visible de N-TiO₂. El análisis bibliométrico de Web of Science durante los últimos 20 años (2001–2021) mostró la tendencia creciente de la publicación de investigaciones sobre N-TiO₂ (**Figura 1.1**). En los años 2001 a 2010, las comunicaciones de investigación sobre N-TiO₂ fueron 1106, que aumentaron significativamente a 4109 en los años 2011 a 2021. Esto demuestra la importancia de la investigación en el desarrollo de N-TiO₂. A pesar de los diversos estudios disponibles sobre N-TiO₂, las metodologías de síntesis optimizadas, el mecanismo de dopaje de nitrógeno, la estabilidad y la reutilización de los materiales aún no están claros, y también existen controversias sobre su aplicación comercial.

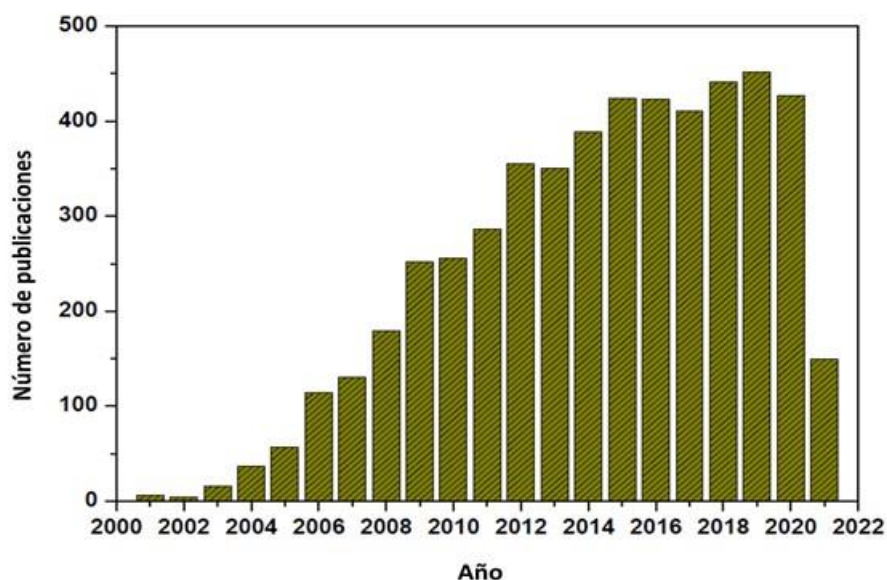


Figura 1.1: Número de publicaciones sobre fotocatalizadores de TiO₂ dopado con N (fuente: Web of Science, palabras clave para la búsqueda: TiO₂ dopado con N, N-TiO₂ y TiO_{2-x}N_x).

1.3 Principios de la fotocatálisis con TiO₂

La fotocatálisis es uno de los procesos de oxidación avanzados e implica la producción de pares de huecos de electrones tras la irradiación de luz adecuada sobre la superficie de nanomateriales semiconductores (p. ej., TiO₂) seguido de la producción de especies de radicales reactivos que se producen en las reacciones redox con contaminantes (Ecuaciones (1) – (11), **Figura 1.2a**). Cuando el material de TiO₂ es irradiado con energía luminosa igual o mayor que su energía de banda prohibida, excita los electrones (e⁻) en la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando huecos (h⁺) en la banda de valencia (BV) del nanomaterial semiconductor. Además, estos portadores de carga reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas o los grupos hidroxilo (-OH) en la superficie del nanomaterial o con el oxígeno disuelto en el medio de reacción. Posteriormente, genera especies radicales reactivas, como el anión radical superóxido (O₂^{•-}) y los radicales hidroxilo (OH[•]), que degradan y mineralizan los contaminantes adsorbidos en la superficie del nanomaterial en agua, dióxido de carbono y otros aniones inorgánicos. Además, los agujeros en el BV oxidan directamente los contaminantes adsorbidos en la superficie del nanomaterial. Los electrones en la BC reducen indirectamente los contaminantes utilizando radicales hidroxilo (OH[•]) formados

durante la escisión del peróxido de hidrógeno formado in situ (H_2O_2), que se forma por reacción entre el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y el protón (H^+) [35]. En el caso de N-TiO₂, la banda estrecha de N 2p aislada se forma por encima del O 2p en la BV, que es responsable de la respuesta de luz visible de N-TiO₂ (**Figura 1.2b**). Además, podría ocurrir la recombinación de portadores de carga fotogenerados, lo que libera calor que disminuye la eficiencia fotocatalítica de TiO₂. Por lo tanto, la eficiencia de generación, separación y transferencia de los portadores de carga fotogenerados son los parámetros vitales para una actividad fotocatalítica eficiente.

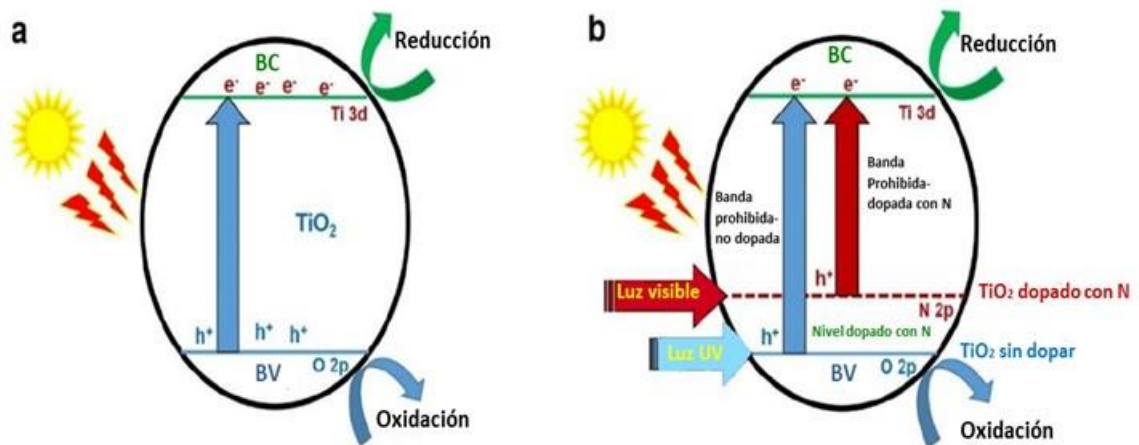
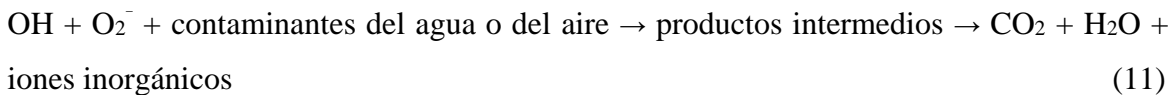
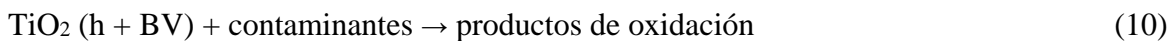
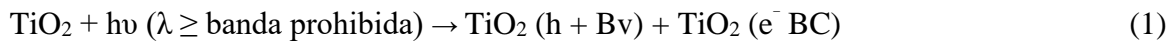


Figura 1.2: Representación esquemática del principio de la fotocatalisis en materiales (a) TiO₂ y (b) N-TiO₂.

De manera similar, los pares de electrón-hueco fotoproducidos en la superficie del semiconductor (por ejemplo, TiO_2) tienen una gran potencia en la producción de H_2 mediante la división del agua y la reducción de CO_2 en combustibles y varios productos químicos de valor agregado. Además, la posición del borde de la banda BV y BC de los nanomateriales semiconductores es esencial, lo que brinda información sobre el poder oxidante y reductor de los huecos y electrones fotoproducidos. La posición del potencial de la banda del borde de la BC y BV debe ser suficiente/más alto que el potencial redox requerido para generar una mayor concentración de radicales OH^\bullet ($-\text{OH} / \text{OH}^\bullet = +2.4 \text{ V} / \text{NHE}$) y O_2^- ($\text{O}_2 / \text{O}_2^- = -0.33 \text{ V} / \text{NHE}$) que podrían utilizarse eficazmente para la producción de hidrógeno y las reacciones de reducción de CO_2 (**Figura 1.3**). Sin embargo, las posiciones del borde de la banda de conducción (-0.29 eV) y banda de valencia ($+2.92 \text{ eV}$) del TiO_2 no son lo suficientemente adecuadas como para producir las concentraciones requeridas de portadores de carga [36]. Además, el ancho de la energía de banda prohibida del TiO_2 ($\sim 3,2 \text{ eV}$) limita su absorción de luz únicamente a la región de luz ultravioleta ($\sim 5 \%$ en luz solar) y es ineficiente en la absorción del espectro solar disponible libremente ($\sim 45 \%$ de luz visible y $\sim 50 \%$ de luz infrarroja cercana). Otro dato importante es la pobre capacidad de adsorción (baja área superficial), la mayor tasa de recombinación de los portadores de carga fotoproducidos en la superficie del TiO_2 , la morfología y la composición de fase del TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita) tienen una influencia significativa en la eficiencia catalítica de TiO_2 . Para superar esto, se han realizado importantes esfuerzos de investigación para la modificación de las propiedades del TiO_2 mediante varios procesos que se describen en la siguiente sección.

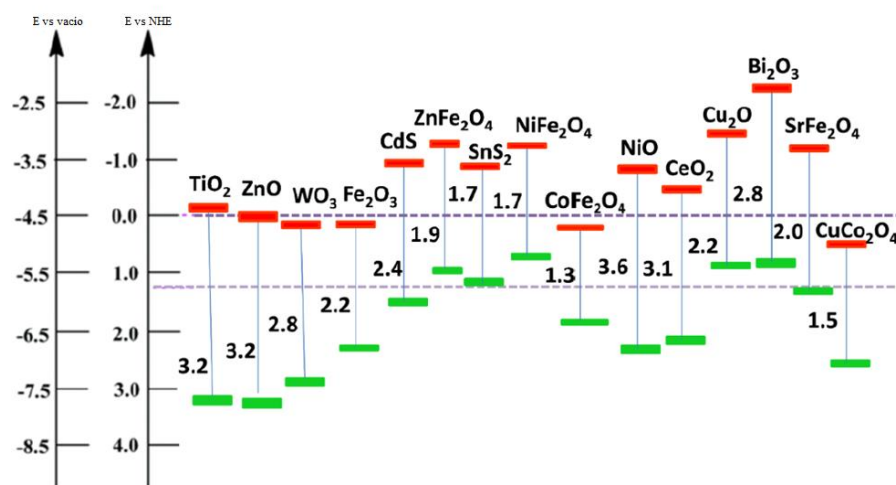


Figura 1.3: Posición de la banda de diferentes semiconductores [36].

1.4 Modificación de materiales de TiO₂ y el dopaje con nitrógeno

La utilización de materiales de TiO₂ para la recolección completa de energía solar renovable (~5 % de luz ultravioleta, ~45 % de luz visible y ~50 % de luz infrarroja cercana) y luz interior podría realizarse ajustando su banda prohibida. Además, la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ podría mejorarse disminuyendo la posibilidad de recombinación de portadores de carga fotoproducidos, mejorando la relación superficie/volumen, cambiando la relación de anatasa a fase de rutilo, tamaño de partícula, morfología, creación y modificación de vacantes de oxígeno, modificaciones superficiales y atrapamiento de portadores de carga y especies de radicales reactivos y otras características fisicoquímicas. Por lo tanto, el ajuste de la banda prohibida y la adaptación de las propiedades del TiO₂ se realizan mediante diversas estrategias, como el dopaje con iones metálicos/iones no metálicos, la incorporación con otros semiconductores y adsorbentes de área superficial alta, el co-dopaje y la sensibilización superficial con colorantes o complejos metálicos o ácido.

Entre las modificaciones, el dopaje de iones no metálicos en TiO₂, especialmente el TiO₂ dopado con nitrógeno (N-TiO₂), ha recibido una atención significativa debido a su capacidad para cambiar las propiedades electrónicas de la superficie que favorecen la fotocatalisis eficiente. El tamaño atómico comparable del nitrógeno (155 pm) con el oxígeno (152 pm) puede sustituir los átomos de oxígeno de la red de TiO₂. De manera similar, la energía de ionización del nitrógeno (primera energía de ionización 1402.3 kJ/mol) es comparable a la energía de ionización del oxígeno (primera energía de ionización 1313.9 kJ/mol) que modifica las propiedades superficiales y electrónicas del TiO₂ y da como resultado eficiencias fotocatalíticas mejoradas. Por lo tanto, se han llevado a cabo importantes investigaciones sobre las modificaciones del TiO₂ y también se han publicado varios artículos de investigación y revisión sobre el TiO₂ dopado con N [14, 18, 37 – 41].

1.5 Agua: Disponibilidad en la naturaleza

El agua es el segundo recurso más requerido después del aire para todos los organismos vivos de la tierra, además que, el acceso al agua potable es un derecho humano básico. Casi el 70 % de la tierra está cubierta de agua: el 97.5 % es agua salada de mar (proveniente de los océanos) y solo el 2.5 % restante es agua dulce. La principal fuente de agua dulce son los glaciares, donde alrededor de dos tercios del agua dulce queda atrapada en forma de hielo. El

resto está presente como aguas superficiales (estanques, lagos, ríos, arroyos) y aguas subterráneas, de las cuales solo alrededor del 0.007 % está disponible para el uso diario [42]. Aunque el porcentaje de agua subterránea es muy pequeño en comparación con el total de agua en la tierra, su importancia no puede ser ignorada. A nivel mundial, más de dos mil millones de personas dependen de las aguas subterráneas como fuente de agua potable. Como el agua del océano no se puede utilizar para aplicaciones domésticas, agrícolas e industriales, solo los recursos de agua dulce tienen un papel importante para cumplir con todas las demandas anteriores. Los recursos de agua dulce, debido a sus altas demandas, se están agotando. Debido a esto, las corrientes de agua como ríos y canales se secan o se convierten en aguas residuales en la mayoría de los estados de los países y general de los continentes. Debido al deterioro de las aguas superficiales, las fuentes de agua subterránea se convierten en el recurso más demandado y confiable para la sociedad. Los recursos de agua subterránea están contaminados principalmente por las corrientes de agua contaminada como ríos, canales o sistemas de alcantarillado a través del fenómeno de penetración o interacción agua superficial-agua subterránea (SW-GW, por sus siglas en inglés) [43].

1.5.1 Elementos tóxicos en el agua potable

Para los humanos, diecinueve elementos se enumeran como necesarios para la ingesta diaria. Estos elementos se clasifican en tres grupos: (1) esenciales (2) probablemente esenciales y (3) potencialmente tóxicos. El agua se considera el solvente universal y contiene inherentemente algunos de los elementos esenciales, así como algunos elementos tóxicos (contaminantes). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) hace cumplir ciertos estándares de agua potable.

Los contaminantes en el agua se clasifican como contaminantes primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son aquellos que pueden causar un riesgo directo para la salud de los seres humanos. Estos incluyen productos químicos inorgánicos y orgánicos, radionúclidos y microorganismos. Los contaminantes secundarios son aquellos que causan al agua efectos cosméticos como decoloración de la piel o de los dientes y efectos estéticos como sabor, olor y color. Los contaminantes primarios pueden unirse fuertemente a las moléculas celulares e interferir con el funcionamiento biológico de estos componentes y, por lo tanto, se denominan tóxicos. Por lo tanto, el agua necesita ser evaluada críticamente para estos elementos. La lista de los quince contaminantes inorgánicos primarios junto con los peligros

para la salud asociados se enumeran en la Tabla 1.1 para una referencia rápida.

Tabla 1.1: Lista de contaminantes inorgánicos primarios [44, 45]

No.	Contaminante	Nivel máximo de contaminante (mg/L)	Efectos en la salud
1	Antimonio	0.006	Aumento del colesterol y disminución del azúcar en la sangre
2	Arsénico	0.010	Daño en la piel, problemas con los sistemas circulatorios, mayor riesgo de contraer cáncer
3	Asbestos (Fibra > 10 µm)	7 (nivel máximo de fibra)	Mayor riesgo de desarrollar pólipos intestinales benignos
4	Bario	2	Aumento de la presión arterial
5	Berilio	0.004	Lesiones intestinales
6	Cadmio	0.005	Daño en el riñón
7	Cromo	0.1	Dermatitis alérgica
8	Cobre	1.3	Malestar gastrointestinal, daño hepático o renal
9	Cianuro (como cianuro libre)	0.2	Daño a los nervios, problemas de tiroides
10	Fluoruro	4.0	Enfermedad ósea
11	Plomo	0.015	Problemas renales, presión arterial alta
12	Mercurio (inorgánico)	0.002	Daño en el riñón
13	Nitrato Nitrito	10 1	Bebés: pueden enfermarse gravemente y, si no se tratan, pueden morir. Los síntomas incluyen dificultad para respirar y síndrome del bebé azul
14	Selenio	0.005	Caída del cabello o de las uñas, entumecimiento en los dedos de las manos o de los pies, problemas circulatorios
15	Talio	0.0005	Pérdida de cabello, problemas renales, intestinales o hepáticos

Entre los quince contaminantes inorgánicos enumerados, el arsénico (As) es uno de los elementos altamente tóxicos. Es el veneno más antiguo conocido por el hombre y llamado como “el rey de los venenos”. La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de

Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés), clasificó al arsénico como el número 1 en la lista de sustancias peligrosas de 2001 [46].

También está designado como Grupo 1: cancerígeno para humanos, por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) [47]. Por lo tanto, muchos investigadores están trabajando en varios aspectos de la toxicidad y remediación del arsénico.

1.5.2 Fuentes de arsénico en la naturaleza

El arsénico es un metaloide y se ha encontrado que es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre. El elemento fue descubierto por Albertus Magnus allá por el año 1200. El arsénico se puede encontrar en el suelo y los minerales en pequeñas concentraciones. Los principales minerales que contienen arsénico se enumeran en la Tabla 1.2. Entre la lista, el mineral que contiene arsénico más abundante es la arsenopirita, FeAsS [48]. El arsénico también está presente en la naturaleza como forma adsorbida, en materiales de óxido/hidróxido de Fe(III) y Mn(IV) , como resultado de la meteorización de minerales que contienen sulfuro [49]. El rápido crecimiento de la población, la industrialización y las actividades agrícolas han provocado que las fuentes de agua superficiales se sequen o se contaminen. Como resultado, el agua subterránea se ha convertido en la principal fuente de agua potable en muchos países en desarrollo. Por lo tanto, la instalación de pozos entubados, supuestamente para proporcionar agua potable a la población, es muy común. En las últimas décadas, el problema de la contaminación por arsénico en las aguas subterráneas, que se produce a partir de fuentes naturales de As, ha recibido una gran atención, considerando la toxicidad muy alta del arsénico para la salud humana.

El riesgo de contaminación por As de las aguas superficiales y subterráneas surge tanto de procesos naturales como de actividades humanas (antropogénicas). Los procesos naturales incluyen la meteorización, las erupciones volcánicas, los incendios forestales y diversas actividades biológicas. Las diferentes actividades antropogénicas son la minería, la quema de combustibles fósiles, la conservación de la madera y el uso de pesticidas y herbicidas que contienen As en la agricultura [48].

Tabla 1.2: Principales minerales que contienen arsénico que se encuentran en la naturaleza [48]

Mineral	Fórmula química
Arsénico nativo	As
Oropimente	As ₂ S ₃
Rejalgar	As ₄ S ₄
Arsenopirita	FeAsS
Arsenolita	As ₂ O ₃
Olivenita	Cu ₂ OHAsO ₄
Cobaltita	CoAsS
Proustita	Ag ₃ AsS ₃
Escorodita	FeAsO ₄ .2H ₂ O
Niquelina	NiAs
Tennantita	(Cu, Fe) ₁₂ AsS ₁₃
Enargita	Cu ₃ AsS ₄

1.5.3 Contaminación por arsénico en aguas subterráneas

El agua potable segura y fácilmente disponible es un requisito esencial para la salud pública que preocupa a todos los países del mundo (Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF, por sus siglas en inglés) [50]. El As es un contaminante presente en muchas fuentes de agua potable en todo el mundo y representa una de las mayores amenazas inorgánicas para la salud pública [51]. Este elemento, que generalmente ocurre naturalmente, se encuentra con mayor frecuencia en las aguas subterráneas y, por lo tanto, afecta de manera desproporcionada a los países que dependen en gran medida de las aguas subterráneas para el riego y la bebida.

Según los informes de la literatura, actualmente más de 140 millones de habitantes repartidos en más de 70 países se ven afectados por aguas subterráneas contaminadas con As (**Figura 1.4**) [48, 52 - 55]. La exposición crónica al agua contaminada con As puede provocar lesiones en la piel, enfermedades metabólicas y cardiovasculares, diabetes, efectos adversos en el nacimiento y algunos tipos de cáncer [56 - 58]. La nueva regulación de los niveles máximos permisibles de As en el agua potable ha cobrado importancia en varios países, pudiendo variar de 0.01 mg L⁻¹ en Japón, Brasil y Estados Unidos [48, 59, 60] a 0.025 mg L⁻¹

en la Comisión Europea [48].

La mayor exposición al As ha afectado la salud de miles de personas, especialmente en países subdesarrollados debido a la falta de infraestructura básica de saneamiento. La mayor intoxicación masiva por As en la historia de la humanidad se registró en Bangladesh, donde se estimó que 57 millones de personas estuvieron expuestos a concentraciones de As superiores a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Aún así, en Bengala Occidental, India, 6 millones de personas corren el riesgo de envenenamiento [61]. En Brasil, los niveles de As en aguas contaminadas de minas de oro subterráneas y manantiales en las ciudades de Ouro Preto y Mariana alcanzaron hasta 0.298 mg L^{-1} [62]. Además, se encontraron niveles de As de hasta 0.120 mg L^{-1} en las aguas subterráneas de la llanura de Jiangnan, río Yangtsé, China [63].

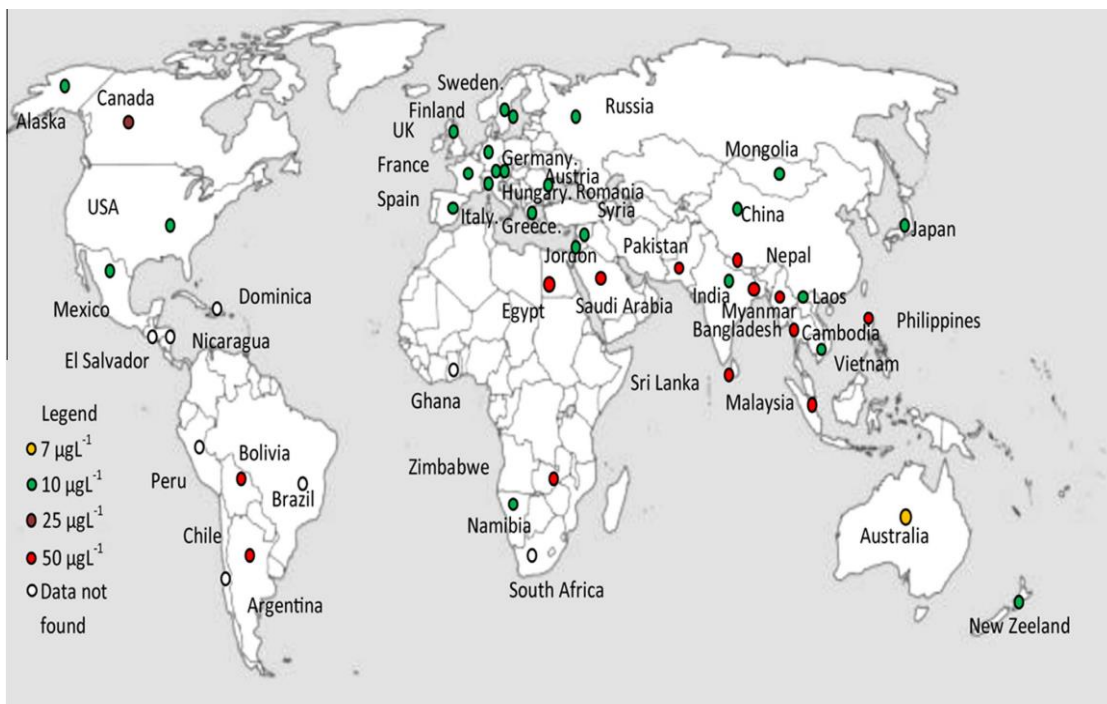


Figura 1.4: Países afectados por el arsénico y los niveles de contaminantes [64].

1.5.4 Arsénico en México

El agua subterránea es la fuente de aproximadamente el 39% del agua potable en México, según datos de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) [65]. En las regiones áridas de este país, el agua subterránea es la principal (ya menudo la única) fuente de agua para uso doméstico.

El As es un contaminante de preocupación, ya que se ha reportado en altas concentraciones

en varios acuíferos mexicanos [66 – 68]. Muchos estudios han resaltado el desafío de salud pública que representa el As para el centro y norte de México [69 – 71]. El Cinturón Mexicano de Estaño es un área mineralizada en el flanco oriental de la Sierra Madre Occidental que está compuesta principalmente por riolitas e ignimbritas, y que se creó después de una sucesión de episodios de brotes de ignimbritas entre 32 y 30 millones de años atrás [72 – 74]. Este vulcanismo se relaciona con la subducción y el desprendimiento de la placa de Farallón, que también resultó en el desarrollo de grabens y semigrabens hacia el este. Se ha demostrado que las emisiones volcánicas, la ceniza volcánica y el vidrio volcánico de otros sitios (p. ej., las montañas de los Andes, el monte Etna) [72, 75] contienen grandes cantidades de As [76, 77]. Los intentos de identificar las fuentes geológicas de As en México incluyen los trabajos de [78, 79].

En 1977, la presencia de As en agua potable fue reportada en la ciudad de Torreón, la principal ciudad de la Región Lagunera, se reportó que las concentraciones fueron de 4 – 6 mg L⁻¹, muy por encima del límite de 10 µg L⁻¹ [80]. La presencia de As en la Comarca Lagunera, México, es atribuido al sistema hidrotermal con altos contenidos de litio, boro, arsénico y fluoruros o la movilización del As a partir de la arcilla de las aguas subterráneas, debido a la desorción del As retenido en la arcilla [81]. En esta región las concentraciones más altas de As en agua de pozos, fueron localizadas en la parte noroeste, mientras que las concentraciones más bajas se encontraron en la parte suroeste [82]. En el estado de Chihuahua, debido a sus características geográficas y climatológicas, el agua subterránea es el principal recurso para el abastecimiento público, así como para uso industrial y el riego agrícola. De los acuíferos existentes en el estado algunos presentan condiciones de sobreexplotación. El desequilibrio observado entre la extracción y recarga de los acuíferos chihuahuenses ha sido acrecentado por los eventos prolongados de sequía que afectaron al estado en años recientes. Tales fenómenos, además de impactar negativamente en el volumen del agua disponible, también han venido a afectar la calidad de los recursos hidrológicos especialmente aquellos que se destinan al consumo humano [83].

Se estima que al menos 1.5 millones de personas en México consumen agua con As por encima de 25 µg/L, y unas 150,000 personas están expuestas a concentraciones aún mucho mayores (75 a 530 µg/L) [84]. La magnitud de este problema es tal que se cree que alrededor de 6.5 millones de niños están expuestos a concentraciones de As lo suficientemente altas como para causar problemas de salud [85, 86]. Los límites nacionales mexicanos para As en agua potable son 25 µg/L. La directriz federal que establece este límite, la NOM127, fue

revisada en el año 2000 [87]. Se proyecta una actualización de esta guía que fijará el límite de As en 10 µg/L [87]. La promulgación de esta nueva directriz aumentará la dificultad de proporcionar agua potable que cumpla con el estándar federal.

1.5.5 Incidencia de cáncer relacionada con el arsénico

La distribución de arsénico, la población afectada y el número de casos de cáncer que resultan de una vida de exposición a este contaminante se muestran en la **Figura 1.5** y la Tabla 1.2. Es interesante notar en la **Figura 1.5** que las regiones con alta concentración no necesariamente corresponden a una mayor exposición y viceversa. En total, alrededor de 8.81 millones de personas en 7263 pueblos viven dentro de los 5 km de un sitio de muestreo de CONAGUA con un nivel mayor de 10 µg/L de As, y se esperan 13 070 casos adicionales de cáncer de por vida debido a esta exposición. Esta estimación representa solamente los 3951 sitios en el conjunto de datos de CONAGUA, lo cual es una subestimación de la carga real de exposición y enfermedad para el país en su conjunto [88].

Tabla 1.3: Concentraciones promedio de arsénico de los estados mexicanos, agrupados según su grado de aridez. Los valores de arsénico son la media (entre paréntesis) y la desviación estándar [88]

Categoría	Arsénico µg / L	Estados
Árida Precipitación < 700 mm /año Número de sitios: 1341	12.32 (13.17)	Aguascalientes, Baja California, Baja California Sur, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajato, Nuevo León, Querétaro, Sonora y Zacatecas
Intermedia Precipitación = 700 – 1000 mm /año Número de sitios: 1437	4.25 (5.82)	Colima, Ciudad de México, Hidalgo, Jalisco, México, Michoacán, Morelos, San Luis Potosí, Sinaloa, Tamaulipas y Tlaxcala
Húmeda Precipitación > 1000 mm / año Número de sitios: 1173	3.02 (3.42)	Campeche, Chiapas, Guerrero, Nayarit, Oaxaca, Puebla, Quintana Roo, Tabasco, Veracruz y Yucatán

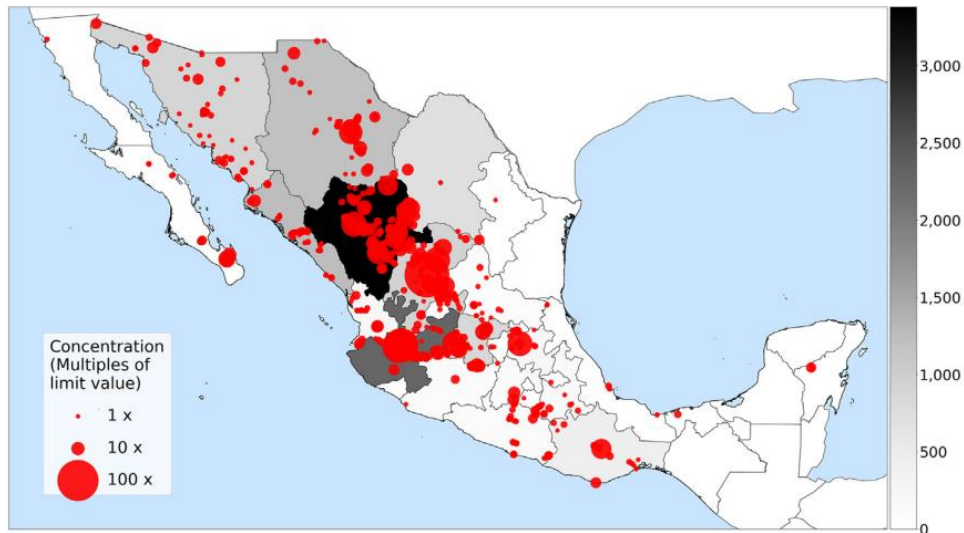


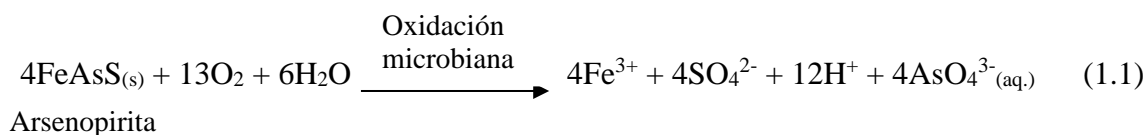
Figura 1.5: Contaminación por arsénico y carga de cáncer asociada. Los estados están coloreados en gris según la cantidad de casos adicionales de cáncer de por vida previstos por la exposición al arsénico por encima de 10 µg/L. Los círculos rojos indican sitios de muestreo con concentraciones de arsénico por encima de este límite [88].

1.5.6 Mecanismos de movilización del arsénico

El proceso natural de lixiviación del arsénico desde sus fuentes ha sido explicado principalmente por dos teorías.

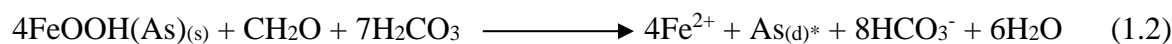
1.5.6.1. Hipótesis de oxidación de pirita

La arsenopirita (FeAsS) es el mineral sulfurado más abundante en la corteza terrestre. El arsénico existe como estados de oxidación +3 y -1 en este mineral. Se encuentra en los depósitos que están presentes bajo tierra. Debido al aumento en el uso de pozos entubados, el nivel freático desciende por la capa de pirita de hierro. Así, el oxígeno atmosférico entra en contacto con la capa de pirita y se oxida. Durante la oxidación, el arsénico se convierte en As(V) . Esta especie se adsorbe en el óxido de hierro. Cuando el agua se recarga, debido a las condiciones reductoras prevalecientes, el As(V) se reduce y se libera al agua como As(III) [44]. Debido a la acción microbiana, el Fe(II) y el As(III) liberados se oxidan a Fe(III) y As(V) , respectivamente. La reacción química que involucra la disolución de arsenopirita que involucra oxidación microbiana se da en la ecuación 1.1 [89].



1.5.6.2. Hipótesis de reducción de hidróxido

La alta concentración de As está presente en los sedimentos aluviales como una capa de hidróxidos de hierro. Estos se encuentran como depósitos en los valles. Cuando el nivel del agua desciende, se produce una disolución reductora microbiana de la materia orgánica depositada en los sedimentos en un ambiente anaeróbico. Esto da como resultado la reducción del hidróxido de hierro y libera el As (tanto en los estados de oxidación de As(III) como de As(V)) a las aguas subterráneas [44]. La reacción química del mecanismo anterior se da en la ecuación 1.2 [89, 90].



*Donde, $\text{As}_{(d)}$ significa As(III) y As(V) disueltos.

1.6. Química del arsénico

El As puede existir en los estados de oxidación -3, 0, +3 y +5, pero -3 y 0 rara vez se encuentran en la naturaleza. Por lo tanto, la química del As se enfoca principalmente en las especies As(III) y As(V). El As forma diferentes especies inorgánicas y orgánicas que involucran estados de oxidación As(III) y As(V) (**Figura 1.6**). Las especies de oxianiones inorgánicos incluyen: ácido arsénico [As(III)] y ácido arsénico [As(V)]. Las formas orgánicas generales de arsénico en el agua son: (1) especies de arsénico monometilado - metilarsenito [ácido monometilarsenioso; MMA(III)] y arseniato de metilo [ácido monometilarsénico; MMA(V)] y (2) especies de arsénico dimetilado - dimetilarsenito [ácido dimetilarsenioso; DMA(III)] y dimetilarsenato [ácido dimetilarsénico; DMA(V)] [91, 92]. El As(V) es más frecuente en aguas superficiales, mientras que el As(III) se encuentra principalmente en aguas subterráneas anaerobias.

El diagrama de Pourbaix (E_h -pH) (**Figura 1.7**) se utiliza para explicar la especiación del As. En el agua subterránea, dependiendo del pH y del potencial redox (E_h), el arsénico existe como oxianiones inorgánicos protonados/desprotonados que involucran As(III) y As(V) (**Figura 1.6**) [93, 94]. En condiciones reductoras, valores bajos de E_h y de pH, predomina la especie inorgánica H_3AsO_3 (AsIII) pero se transforma en H_3AsO_3^- a medida que aumenta el pH, ver **Figura 1.7** [81,

95], mientras que en condiciones neutras y oxidantes (valores altos de E_h), el As inorgánico ocurre principalmente como H_3AsO_4 (AsV) a $pH < 2$, y las especies $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ en un rango de pH de 2 – 11 son más estables [96]. En condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . Solo cuando el pH excede de 12 puede estar presente la especie $HAsO_3^{2-}$ (**Figura 1.8**). En condiciones extremadamente reductoras, puede existir el As elemental (0) y el As en forma de arsina (-3), aunque tales condiciones son muy raras [97].

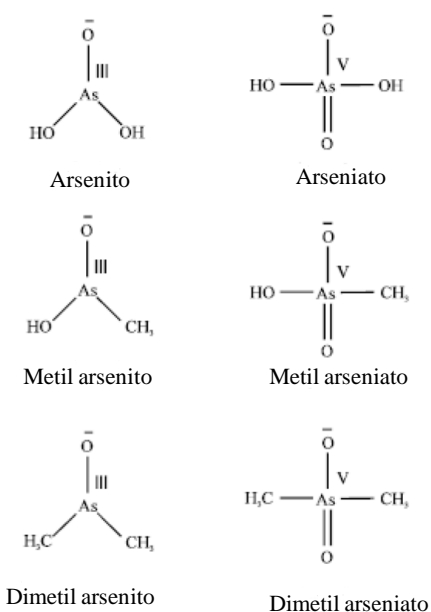


Figura 1.6: Estructuras de especies de arsénico

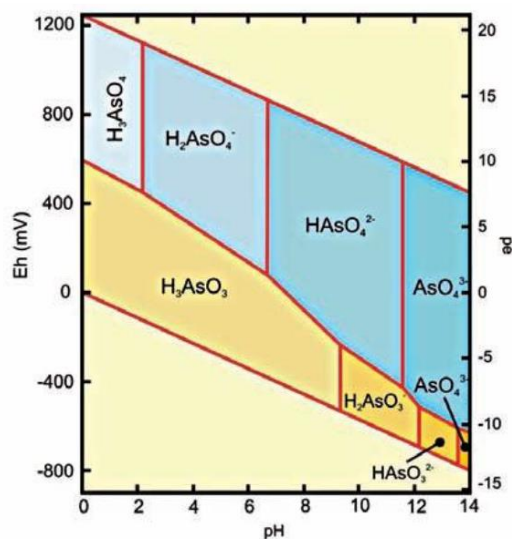


Figura 1.7: Diagrama E_h - pH de especies de arsénico [98]

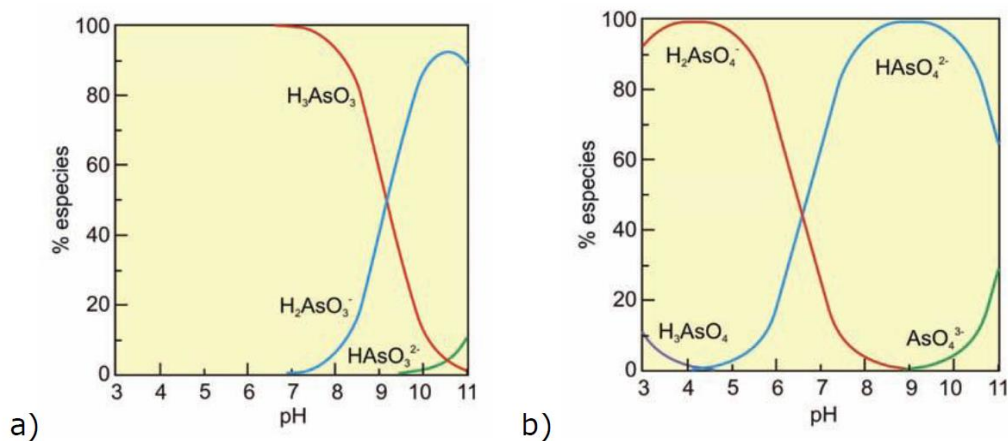


Figura 1.8: Especies de a) As(III) y b) As(V) en función del pH [98]

1.7. Técnicas de remoción del arsénico

En los últimos años se han estudiado varios métodos para extraer As de aguas contaminadas. Entre ellas se incluyen precipitación por coagulación, filtración, adsorción, separación física, intercambio iónico, ósmosis inversa, tecnología de membranas, métodos biológicos, entre otras técnicas [61, 99].

La remoción del As en agua no es una tarea fácil, la selección del método va a depender de la especie de As, de la composición química del agua, del potencial de reducción, de la dureza, de la presencia de sílica, sulfatos, fosfatos, hierros y de otras especies químicas; del volumen a tratar, la generación de desechos tóxicos y del grado de sofisticación que puede ser aplicado. Otros aspectos importantes que deben ser tomados en cuenta son la función socioeconómica, el tamaño de la población, la incidencia de enfermedades crónicas, falta de agua potable, las condiciones de pobreza, costos de inversión, de mantenimiento y requerimiento de personal calificado, entre otras variables socioeconómicas [100, 101].

La oxidación por sí sola no puede eliminar el As, debe realizarse seguida de coagulación, adsorción o intercambio iónico. En el método de oxidación, el As(III) soluble se convierte completamente en forma de As(V), que se puede precipitar y eliminar. Los diferentes oxidantes son cloro, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, cloroamina, permanganato, aire y oxígeno puro. Para la oxidación del As, también se utilizan ampliamente fotoprocesos avanzados como la radiación ultravioleta (UV) y la radiación de energía solar. En estos procesos, los radicales hidroxilo se generan a través de la fotólisis y ayudan en la oxidación rápida de As(III) a As(V) [64, 102 - 105].

Similar al proceso de coagulación, la generación y eliminación de residuos es también uno de los principales problemas que se enfrentan durante el proceso de oxidación. El agua a tratar debe estudiarse a fondo antes del tratamiento y luego debe agregarse el oxidante seleccionado. La presencia de algunos aniones competidores puede interferir con la cinética de oxidación del As y hacer que el proceso se ralentice. El ajuste del pH antes de la oxidación, de nuevo, es un requisito previo para lograr la máxima eficacia. Además, al usar ciertos oxidantes, existe la posibilidad de que se formen subproductos tóxicos que hagan que el agua tratada no sea apta para su consumo.

En el agua, la especie de As predominante suele ser la inorgánica. Ambas especies, la de arsenito y arsenato, están presentes en el agua como aniones disueltos y los tratamientos de remoción no son sencillos. A un pH, por debajo de 9.2, el arsenito (H_3AsO_3) no tiene carga y por lo tanto dificulta la remoción de los procesos que dependen de la carga (intercambio iónico, absorción de hidróxidos de hierro). El arsenato puede ser más fácil de remover porque éste se encuentra presente en forma de oxianiones, principalmente como H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , en un rango de pH de 2 – 12. Por lo que para eliminar el arsenito de las aguas, como un primer paso, es necesario pre-oxidarlo a arsenato para después removerlo [46, 100, 106]. La adsorción superficial y el intercambio aniónico se destacan como procesos fisicoquímicos efectivos para la eliminación de oxianiones dañinos, como el As, del agua contaminada, incluso en concentraciones mínimas [107, 108].

En la eliminación de contaminantes, el término general utilizado es sorción, que incluye procesos de adsorción (ocurre principalmente en la superficie) y absorción (ocurre en todo el volumen). El proceso de adsorción es la acumulación preferencial del adsorbato presente en fase gaseosa o de solución sobre el adsorbente presente en fase sólida. Los grupos funcionales de la superficie del adsorbente son a menudo responsables de una adsorción eficiente. Estos grupos se definen precisamente como “una unidad molecular químicamente reactiva unida a la superficie de un sólido en su periferia de tal manera que los componentes reactivos de la unidad pueden ser bañados por un fluido” [109]. Cuando una superficie adsorbente activa entra en contacto con el agua, inicialmente las moléculas de agua se adhieren a la superficie y posteriormente se forman grupos hidroxilo. Estos grupos son responsables de impartir una carga superficial al adsorbente. Como resultado, el adsorbente puede atraer los iones de carga opuesta (contraiones) de manera eficiente y repeler los iones de la misma carga (co-iones).

Los minerales adsorbentes como los oxihidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al) son comunes y se mencionan en la literatura como prometedores para la eliminación de contaminantes en soluciones acuosas [99, 110 – 113]. Además de estos, en las últimas décadas, debido a la necesidad de desarrollar y mejorar adsorbentes simples para la descontaminación de agua que sean eficientes y de bajo costo, una clase de arcillas aniónicas, conocidas como hidróxidos dobles laminares (HDL), ha llamado la atención y se ha utilizado en estudios para la eliminación de oxianiones de sistemas acuosos.

El término “hidróxido doble laminar” se refiere a características estructurales, debido a la presencia de dos cationes metálicos en la lámina de estos compuestos [114]. La estructura cristalina de la HDL está compuesta por capas cargadas positivamente $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$, similar a la estructura de la brucita ($Mg(OH)_2$), y una región interlaminar negativa con aniones y moléculas de agua, $A^{n-} \cdot x/n \cdot nH_2O$ [115], que puede representarse mediante la fórmula general $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A^{m-} \cdot x/m \cdot nH_2O$ [116, 117] (**Figura 9**); donde: M^{2+} es un catión divalente (Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn o Mn), M^{3+} es un catión trivalente (Al, Fe, Sc, Ga, Cr, Mn, Ni o Co) y A es un anión con carga interlaminar m^{-1} (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} o CO_3^{2-}). El valor de “x” debe estar entre 0.17 y 0.33 para garantizar la estabilidad del HDL [118]. Debido a sus grandes espacios interlaminares y a la cantidad significativa de aniones de intercambio, el HDL puede ser un buen intercambiador de iones y material adsorbente [99].

Las hidrotalcitas, que pertenecen a la clase principal de HDL, tienen como fórmula general $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-} \cdot x/n \cdot nH_2O]^{x-}$ [119]. El término "hidrotalcita" generalmente se reserva para la forma HDL en la que los aniones de carbonato ocupan el espacio interlaminar [120]. Sin embargo, cuando otros aniones son dominantes, como nitrato, cloruro y fosfato, estos materiales se denominan en la literatura como "compuestos de tipo hidrotalcita", y el prefijo de anión se usa comúnmente para diferenciar la forma HDL. Tras la calcinación, la HDL se puede transformar en óxidos multimetálicos con una posible alta actividad catalítica, buena estabilidad térmica y buena dispersión de metales [121 – 123].

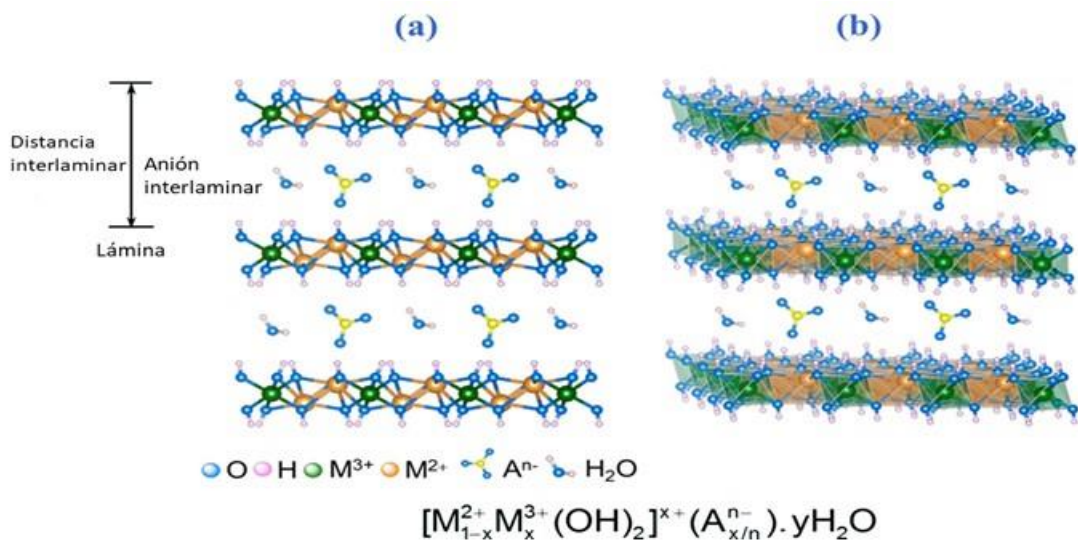


Figura 1.9: Esquema de una estructura cristalina en (a) 2D y (b) 3D de HDL [124]

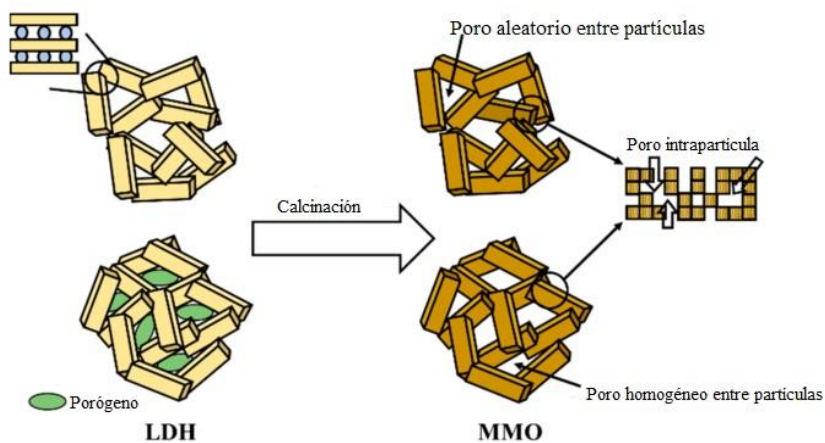
1.8 Mezcla de óxidos metálicos

La mezcla de óxidos metálicos (MMOs, por sus siglas en inglés) es uno de los materiales inorgánicos ampliamente utilizados como catalizador, electrodo, adsorbente, etc. [125 – 127]. Los MMOs que contienen metales de transición como Fe, Ni, Mn y Co, debido a los diversos estados de oxidación y propiedades de adsorción de gases de esas especies de metales, se han informado como catalizadores para reacciones de oxidación [128], descomposición de metano [129] e hidrogenación [130]. Los MMO que consisten en elementos del grupo principal como Mg y Al a menudo se informaron como catalizadores ácidos [131] o adsorbentes para óxido de grafeno [132], CO₂ atmosférico [133] y colorante [134]. Teniendo en cuenta la aplicación antes mencionada de los MMOs, es importante no solo controlar la composición del metal, sino también diseñar un área de superficie específica alta con porosidad controlada. Para hacer frente a la demanda, se han desarrollado varios métodos de síntesis para producir MMO con las propiedades deseadas. El método cerámico, en el que dos o más componentes de óxidos metálicos se mezclan y se tratan térmicamente, es el método más común [135, 136]; sin embargo, se necesita mucha energía para facilitar la difusión de las especies metálicas entre diferentes estructuras reticulares. El proceso sol-gel, que consiste en la conversión de monómero a coloide (sol) y posterior envejecimiento a red integrada (gel), es otro método para preparar MMO [137 – 139].

Recientemente, se sugiere la calcinación de hidróxidos dobles laminares (HDL) como una forma alternativa de producir MMO. El HDL se compone de capas de hidróxido de metal mixto cargadas positivamente y aniones de capa intermedia de compensación de carga [140, 141]. Una capa de HDL se expresa como la fórmula química de $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2^{x+}$ donde el valor de x es variable dentro del rango 0.2–0.4 [142]. Los octaedros $M(OH)_6$ están conectados compartiendo bordes a lo largo de la dirección cristalográfica del plano ab , dando lugar a una capa delgada con un espesor de $\sim 0,5$ nm y un tamaño lateral de cientos de nanómetros. De acuerdo con la literatura previa, la calcinación de HDL se lleva a cabo a través de los siguientes pasos. A baja temperatura (<200 °C), se produce la deshidratación del agua superficial y entre capas; a temperatura moderada (200–600 °C), la deshidroxilación y la gasificación del anión de la capa intermedia ocurren simultáneamente, dando lugar a la transformación de fase a MMO [143, 144]. Esta transformación de fase acompaña a un ligero colapso de la estructura en capas, que está mediado por la evolución de pequeños dominios de óxidos metálicos y la migración parcial de $M(III)$ desde el sitio octaédrico al tetraédrico [145, 146]. Como la estructura en capas podría conservarse parcialmente después de la calcinación, el MMO obtenido a partir del precursor de HDL se suele denominar óxido doble laminar (ODL). La calcinación de HDL es ventajosa en la producción de MMO debido a las siguientes razones. En primer lugar, el material ODL contiene una distribución homogénea de componentes metálicos, ya que los cationes metálicos divalentes y trivalentes se mezclan uniformemente en el HDL prístino. En segundo lugar, aumenta el área superficial específica y se puede obtener una estructura porosa. Los dominios de óxido de metal producidos durante el tratamiento térmico se pueden conectar mediante los metales trivalentes migrados al sitio tetraédrico [147, 148], lo que da como resultado mesoporos intrapartículas [149 – 151]. En general, se sabe que los HDL preparados por el método de coprecipitación convencional tienden a tener un área de superficie específica (S_{BET}) de alrededor de 20–60 m^2/g [152 – 154], mientras que el ODL correspondiente tenía una S_{BET} superior a 100 m^2/g [151, 154]. El área superficial específica del ODL podría controlarse ajustando las condiciones de síntesis, como el control de las temperaturas de calcinación [155 – 158]. Generalmente, el aumento de la temperatura produce un área de superficie específica alta. Además, también se informó que el parámetro físico del material de partida (HDL), como el tamaño de partícula, la cristalinidad y la relación de aspecto, afectó el S_{BET} y el tamaño de poro [151, 159]. Se podría lograr un aumento dramático en el área de la superficie mediante la aplicación de técnicas sintéticas específicas. Por ejemplo, el método sol-gel se utilizó para mejorar la S_{BET} mediante la

formación de una estructura jerárquicamente estable e integrada entre las partículas de óxido metálico [137 – 139]. Hernández et al., informaron que $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparado por el método sol-gel mostró $S_{\text{BET}} = 66,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a través de estructuras de andamiaje hechas de partículas de óxido metálico [138]. Otro enfoque para obtener un área de superficie específica alta es sintetizar el precursor de HDL con un valor S_{BET} alto. Cuando el HDL precipitado se lavó con un disolvente acuoso miscible, como acetona y metanol, se eliminó la fracción de agua en el espacio entre capas y la superficie del HDL, lo que resultó en la exfoliación de las nanoláminas. Este método produjo precursores de HDL con $S_{\text{BET}} = 365 \text{ m}^2/\text{g}$ [160 – 162].

Uno de los rasgos característicos de los MMO derivados de HDL es el desarrollo de una estructura porosa a través del proceso de gasificación, lo que da como resultado un área de superficie específica relativamente alta. En consecuencia, se ha informado que los MMOs originados en HDL muestran una alta capacidad de eliminación de aniones [163, 164]. El mecanismo de transformación de fase de HDL a MMO aún no está claramente definido; sin embargo, generalmente se acepta que evolucionaron dominios M(II)O interestratificados que están conectados entre sí por el tetraedro M(III)O . De acuerdo con la revisión de la literatura, podríamos hipotetizar dos razones de porosidad en MMO derivadas de HDL, como se ilustra en el **Esquema 1.1**. En primer lugar, se usa HDL calcinado para conservar la morfología de el HDL prístino donde varios dominios M(II)O están separados con una distancia adecuada. El espacio intrapartícula entre los dominios M(II)O sería la primera razón de porosidad. En segundo lugar, el proceso de calcinación hace que las partículas de MMO formen aglomerados, de los cuales el espacio entre partículas proporciona poros [165].



Esquema 1.1: Estructura intracristalina y porosidad de MMO obtenido a partir de HDL con y sin porógeno [165].

1.9 Eliminación de arsénico usando MMOs: combinación de fotocátalisis y adsorción

La combinación de dos técnicas exitosas establecidas como la fotocátalisis y la adsorción, en los últimos años, ha sido utilizada como estrategia potencial para eliminar diferentes tipos de contaminantes [166 - 169]. En particular, las nanopartículas de MMOs parecen opciones sensatas para resolver el difícil problema de la degradación completa de compuestos orgánicos y la oxidación/adsorción de arsénico en solución acuosa [170, 171]. Por ejemplo, el ZnO es uno de los fotocatalizadores más comunes aplicados para la degradación de los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP, por sus siglas en inglés) [172]. Sin embargo, el ZnO puro posee tres inconvenientes principales: (1) baja eficiencia cuántica debido a la rápida recombinación de electrones fotogenerados (e^-) y huecos (h^+) [173], (2) solo adsorbe la región de luz ultravioleta de las radiaciones solares debido a la banda prohibida ancha [174] y (3) capacidades de adsorción relativamente bajas para metales pesados, incluido el arsénico [175]. Recientemente, se informó que las nanopartículas de ZnO injertadas dentro de una matriz amorfa se prepararon mediante la calcinación de LDHs a la temperatura adecuada, lo que mostró un rendimiento significativamente mayor tanto en la adsorción como en las actividades fotocatalíticas que otros nanomateriales de ZnO [176, 177].

1.10 Referencias

- [1] BS PAS 71:2011, Nanoparticles, Vocabulary; London, United Kingdom: British Standards Institution; 2011.
- [2] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G.V. Lowry, J.-P. Jolivet, M.R. Wiesner, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective; *Nat. Nanotechnol.*, 4 (2009) 634 - 641.
- [3] A.A. Shvedova, V.E. Kagan, B. Fadeel, Close encounters of the small kind: adverse effects of man-made materials interfacing with the nano-cosmos of biological systems; *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 50 (2010) 63 - 68.
- [4] B.M. Rothen-Rutishauser, S. Schürch, B. Haenni, N. Kapp, P. Gehr, Interaction of fine particles and nanoparticles with red blood cells visualized with advanced microscopic techniques; *Environ. Sci. Technol.*, 40 (14) (2006) 4353 - 4359.
- [5] N. Kumar, S. Kumbhat, *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology, Carbon-Based Nanomaterials*; Hoboken, NJ, U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc., 2016, 189–236.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode; *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [7] R.J. Tayade, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra, Photocatalytic Degradation of Aqueous Nitrobenzene by Nanocrystalline TiO₂; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 922–927.
- [8] R.J. Tayade, P.K. Surolia, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra, Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂; *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8 (2007) 455–462.
- [9] K. Natarajan, T.S. Natarajan, R.I. Kureshy, H.C. Bajaj, W.K. Jo, R.J. Tayade, Photocatalytic H₂ Production using Semiconductor Nanomaterials via Water Splitting—An Overview. In *Advanced Materials Research*; A. Al-Ahmed, M.K. Hossain, M. Afzaal, H.M. Bahaidarah, Eds., Trans. Tech. Publications, Ltd.: Stafa-Zurich, Switzerland, 2015; Volume 1116, pp. 130–156.
- [10] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials; *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9919–9986.
- [11] M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, W. Luo, Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: A critical review; *Green Chem. Lett. Rev.*, 11 (2018) 86–102.
- [12] I. Ali, M. Suhail, Z.A. Alothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties

and applications of TiO₂ nanostructures; RSC Adv., 8 (2018) 30125–30147.

[13] T.S. Natarajan, R.J. Tayade, Photocatalysis: Present, past and future. In Inorganic Pollutants in Wastewater: Method of Analysis, Removal and Treatment; Inamuddin, A. Mohammad, A.M. Asiri, Eds., Materials Research Forum LLC: Millersville, PA, USA, 2017; Volume 16, pp. 1–63.

[14] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects; Chem. Rev., 114 (2014) 9824–9852.

[15] S. Natarajan, H.C Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process; J. Environ. Sci., 65 (2018) 201–222.

[16] R.J. Tayade, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra, Transition metal ion impregnated mesoporous TiO₂ for photocatalytic degradation of organic contaminants in water; Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 5231–5238.

[17] T.S. Natarajan, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye; J. Nanoparticle Res., 15 (2013) 1–18.

[18] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity; Appl. Catal. B Environ., 140-141 (2013) 559–587.

[19] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis; New J. Chem., 40 (2016) 3000–3009.

[20] S.A. Bakar, C. Ribeiro, Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications; J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 27 (2016) 1–29.

[21] K.S. Varma, R.J. Tayade, K.J. Shah, P.A. Joshi, A.D. Shukla, V.G. Gandhi, Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review; Water Energy Nexus, 3 (2020) 46–61.

[22] R.J. Tayade, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra, Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂-Coated NaY and HY Zeolites for the Degradation of Methylene Blue in Water; Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 369–376.

[23] K. Palanivelu, J.S. Im, Y. –S. Lee, Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis — A review; Carbon Sci., 8 (2007) 214–224.

-
- [24] R.J. Tayade, P.K. Surolia, M.A. Lazar, R.V. Jasra, Enhanced Photocatalytic Activity by Silver Metal Ion Exchanged NaY Zeolite Photocatalysts for the Degradation of Organic Contaminants and Dyes in Aqueous Medium; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 7545–7551.
- [25] W.-K. Jo, Y. Won, I. Hwang, R.J. Tayade, Enhanced Photocatalytic Degradation of Aqueous Nitrobenzene Using Graphitic Carbon–TiO₂ Composites; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 3455–3461.
- [26] G. Mogilevsky, O. Hartman, E.D. Emmons, A. Balboa, J.B. DeCoste, B.J. Schindler, I. Jordanov, C.J. Karwacki, Bottom-Up Synthesis of Anatase Nanoparticles with Graphene Domains; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 10638–10648.
- [27] T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Palmyra tuber peel derived activated carbon and anatase TiO₂ nanotube based nanocomposites with enhanced photocatalytic performance in rhodamine 6G dye degradation; *Process. Saf. Environ. Prot.*, 104 (2016) 346–357.
- [28] R. Giovannetti, E. Rommozzi, M. Zannotti, C.A. D’Amato, Recent Advances in Graphene Based TiO₂ Nanocomposites (GTiO₂Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes; *Catalysts*, 7 (2017) 305.
- [29] T.S. Natarajan, J.Y. Lee, H.C. Bajaj, W.K. Jo, R.J. Tayade, Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency; *Catal. Today* 282 (2017) 13–23.
- [30] M. Thomas, T.S. Natarajan, TiO₂ -High Surface Area Materials Based Composite Photocatalytic Nanomaterials for Degradation of Pollutants: A Review. In *Photocatalytic Nanomaterials for Environmental Applications*; R.J. Tayade, V. Gandhi, Eds., Materials Research Forum LLC: Millersville, PA, USA, 2018; Volume 27, pp. 48–96.
- [31] L. Hua, Z. Yin, S. Cao, Recent Advances in Synthesis and Applications of Carbon-Doped TiO₂ Nanomaterials; *Catalysts*, 10 (2020) 1431.
- [32] Y. Yalçın, M. Kılıç, Z. Çınar, The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis; *J. Adv. Oxid. Technol.*, 13 (2016) 281–296.
- [33] S. Sato, Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region; *Chem. Phys. Lett.*, 123 (1986) 126–128.
- [34] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides; *Science*, 294 (2001) 269–271.
- [35] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis; *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341–357.
- [36] R. Acharya, B. Naik, K. Parida, Cr(VI) remediation from aqueous environment through modified-TiO₂ -mediated photocatalytic reduction; *Beilstein J. Nanotechnol.*, 9 (2018) 1448–

1470.

[37] J. Gomes, J. Lincho, E. Domingues, R.M. Quinta-Ferreira, R.C. Martins, N-TiO₂ Photocatalysts: A Review of Their Characteristics and Capacity for Emerging Contaminants Removal; *Water*, 11 (2019) 373.

[38] M. Ismael, A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO₂ nanoparticles; *Sol. Energy*, 211 (2020) 522–546.

[39] J. Rivas, R.R. Solís, O. Gimeno, J. Sagasti, Photocatalytic elimination of aqueous 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in the presence of commercial and nitrogen-doped TiO₂; *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12 (2015) 513–526.

[40] R.R. Solís, F.J. Rivas, O. Gimeno, J.L. Pérez-Bote, Photocatalytic ozonation of pyridine-based herbicides by N-doped titania; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91 (2016) 1998–2008.

[41] R.R. Solís, F.J. Rivas, A. Martínez-Piernas, A. Agüera, Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification; *Chem. Eng. J.*, 292 (2016) 72–81.

[42] S. Shankar, U. Shanker, Shikha, Arsenic contamination of groundwater: A review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation; *Sci. World J.*, 2014 (2014) 1–18.

[43] M. Sophocleous, Interactions between groundwater and surface water: the state of the science; *Hydrogeol. J.*, 10(1) (2002) 52–67.

[44] N.C. Ghosh, R.D. Singh, Groundwater arsenic contamination in India: Vulnerability and scope for remedy; National Institute of Hydrology, Roorkee, 2010.

[45] Indian Standard Drinking Water Quality Specifications, ISO-10500: 2012.

[46] D. van Halem, S.A. Bakker, G.L. Amy, J.C. van Dijk, Arsenic in drinking water: A worldwide water quality concern for water supply companies; *Drink. Water. Eng. Sci.*, 2 (2009) 29-34.

[47] IARC. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum. 84 (2004) 1–477.

[48] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters; *Appl. Geochemistry*, 17 (2002) 517-568.

[49] S.R. Al-Abed, G. Jegadeesan, J. Purandare, D. Allen, Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential; *Chemosphere*, 66 (2007) 775-782.

-
- [50] World Health Organization (WHO), the United Nations Children's Fund (UNICEF), 2017. Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017. WHO and UNICEF.
- [51] V. Kimambo, P. Bhattacharya, F. Mtalo, J. Mtamba, A. Ahmad, Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – state of the art; *Groundw. Sustain. Dev.*, 9 (2019) 100223.
- [52] P. Bhattacharya, S.H. Frisbie, E. Smith, R. Naidu, G. Jacks, B. Sarkar, Arsenic in the environment: A global perspective, *Handbook of heavy metals in the environment*, New York, Marcell Dekker, (2002) 147-215.
- [53] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic around the world: A review; *Talanta*, 58 (2002) 201-235.
- [54] A. Mukherjee, M.K. Sengupta, M.A. Hossain, S. Ahamed, B. Das, B. Nayak, D. Lodh, M.M. Rahman, D. Chakraborti, Arsenic contamination in groundwater: A global perspective with emphasis on the asian scenario; *J. Health Popul. Nutr.*, 24 (2006) 142-163.
- [55] J. Bundschuh, M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H.B. Nicolli, J.S. Jean, C.W. Liu, D. López, M.A. Armienta, L.R. Guilherme, A.G. Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries; *Sci. Total Environ.*, 429 (2012) 2-35.
- [56] A. Basu, J. Mahata, S. Gupta, A.K. Giri, Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review; *Mutat. Res-Rev. Mutat.*, 488 (2001) 171–194.
- [57] J. Liu, M.P. Waalkes, Liver is a target of arsenic carcinogenesis; *Toxicol. Sci.*, 105 (2008) 24–32.
- [58] Y. Xia, T.J. Wade, K. Wu, Y. Li, Z. Ning, X.C. Le, B. Chen, Y. Feng, J.L. Mumford, X. He, Well water arsenic exposure, arsenic induced skin-lesions and self-reported morbidity in Inner Mongolia; *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 6 (2009) 1010–1025.
- [59] CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução (2005) N° 357.
- [60] EPA, National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring. 66 (2001) 69 – 76.
- [61] A. Basu, R. Saha, T. Ghosh, B. Saha, A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water; *Res. Chem. Intermed.*, 40 (2014) 447 – 485.
- [62] R.P. Borba, B.R. Figueiredo, J.A. Cavalcanti, Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG); *Rem-Rev. Esc. Minas*, 57 (2004) 45 – 51.
- [63] M.V. Schaefer, S.C. Ying, S.G. Benner, Y. Duan, Y. Wang, S. Fendorf, Aquifer arsenic

cycling induced by seasonal hydrologic changes within the Yangtze River Basin; *Environ. Sci. Technol.*, 50 (2016) 3521 – 3529.

[64] P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, B. van der Bruggen, Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions; *Chemosphere*, 92 (2013) 157-170.

[65] Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 2017. Estadísticas del Agua en México, Edición 2017 (Mexico City).

[66] M.T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H.B. Nicolli, M. Gutierrez, V.M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I.R. Martín-Dominguez, O. Sracek, Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation; *J. Hazard. Mater.*, 262 (2013) 960–969.

[67] M. Gutierrez, M.T. Alarcón-Herrera, L.M. Camacho, Geographical distribution of arsenic in sediments within the Rio Conchos Basin, Mexico; *Environ. Geol.*, 57 (2009) 929–935.

[68] M. Kumar, A. Das, N. Das, R. Goswami, U.K. Singh, Co-occurrence perspective of arsenic and fluoride in the groundwater of Diphu, Assam, Northeastern India; *Chemosphere*, 150 (2016) 227–238.

[69] J.A. Chiprés, A. de la Calleja, J.I. Tellez, F. Jiménez, C. Cruz, E.G. Guerrero, J. Castro, M.G. Monroy, J.C. Salinas, Geochemistry of soils along a transect from Central Mexico to the Pacific Coast: a pilot study for continental-scale geochemical mapping; *Appl. Geochem.*, 24 (2009) 1416–1428.

[70] J. Mahlkecht, A. Horst, G. Hernández-Limón, R. Aravena, Groundwater geochemistry of the Chihuahua City region in the Rio Conchos Basin (northern Mexico) and implications for water resources management; *Hydrol. Process.*, 22 (2008) 4736–4751.

[71] V.M. Reyes-Gómez, M.T. Alarcón-Herrera, M. Gutiérrez, D.N. López, Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Chihuahua, Mexico: contaminant levels, potential sources, and co-occurrence; *Water Air Soil Pollut.*, 224 (2013) 1433.

[72] L. Ferrari, M. López-Martínez, J. Rosas-Elguera, Ignimbrite flare-up and deformation in the southern Sierra Madre Occidental, western Mexico: Implications for the late subduction history of the Farallon plate; *Tectonics*, 21 (2002) 17-1-17-4.

[73] A. Gómez-Tuena, M.T. Orozco-Esquivel, L. Ferrari, Igneous petrogenesis of the trans-Mexican Volcanic Belt, *Geology of Mexico*, In: Celebrating the centenary of the Geological Society of Mexico; S.A. Alaniz-Álvarez, A.F. Nieto-Samaniego (Eds.). The Geological Society of America, 422 (2007)129–181.

-
- [74] J.R. Huspeni, S.E. Kesler, J. Ruiz, Z. Tuta, J.F. Sutter, L.M. Jones, Petrology and geochemistry of rhyolites associated with tin mineralization in northern Mexico; *Econ. Geol.*, 79 (1984) 87–105.
- [75] P. Bhattacharya, F. Lesafi, R. Filemon, F. Ligate, J. Ijumulana, Geogenic fluoride and arsenic contamination in the groundwater environments in Tanzania; *Geophys. Res. Abstr.*, 18 (2016) 16677.
- [76] M. del P. Alvarez, E. Carol, Geochemical occurrence of arsenic, vanadium and fluoride in groundwater of Patagonia, Argentina: sources and mobilization processes; *J. S. Am. Earth Sci.*, 89 (2019) 1–9.
- [77] A. Mukherjee, S. Verma, S. Gupta, K.R. Henke, P. Bhattacharya, Influence of tectonics, sedimentation and aqueous flow cycles on the origin of global groundwater arsenic: paradigms from three continents; *J. Hydrol.*, 518 (2014) 284–299.
- [78] M.A. Armienta, N. Segovia, Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico; *Environ. Geochem. Health*, 30 (2008) 345–353.
- [79] V.M. Reyes-Gómez, M.T. Alarcón-Herrera, M. Gutiérrez, D.N. López, Arsenic and fluoride variations in groundwater of an endorheic basin undergoing land-use changes; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 68 (2015) 292–304.
- [80] J.L. Rosado, D. Ronquillo, K. Kordas, O. Rojas, J. Alatorre, P. Lopez, G. GarciaVargas, M. del C. Caamaño, M.E. Cebrián, R.J. Stoltzfus, Arsenic exposure and cognitive performance in Mexican schoolchildren, *Environ. Health Perspect.*, 115 (2007) 1371-1375.
- [81] L.M. Camacho, M. Gutiérrez, M.T. Alarcón-Herrera, M. de L. Villalba, S. Deng, Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA; *Chemosphere*, 83 (2011) 211-225.
- [82] G.S. Vega, Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México; Comisión Nacional del Agua, México D.F., (2001) 1-15.
- [83] M.S. Espino-Valdés, Y. Barrera-Prieto, E. Herrera-Peraza, Presencia de arsénico en la sección norte del acuífero Meoquí-Delicias del estado de Chihuahua, México; *TECNOCENCIA Chihuahua*, Vol. III, No. 1, (2009) 1-11.
- [84] M.C. Alfaro de la Torre, M.A. Armienta, M.D. Ortiz-Perez, Section 2.3: Concentraciones de Arsénico y Fluoruro en Agua Subterránea. In: J.M. Ledon, L.M. del Razo, M. Jimenez, (Eds.), *Arsénico y Fluoruro En Agua, Riesgos y Perspectivas Desde La Sociedad Civil y La Academica En México*. Gobernación Mexico, Mexico, (2018) pp. 38–56.
- [85] M.I. Jiménez-Córdova, L.C. Sánchez-Peña, A. Barrera-Hernández, C. González-Horta,

-
- O.C. Barbier, L.M. Del Razo, Fluoride exposure is associated with altered metabolism of arsenic in an adult Mexican population; *Sci. Total Environ.*, 684 (2019) 621–628.
- [86] J.H. Limón-Pacheco, M.I. Jiménez-Córdova, M. Cárdenas-González, I.M. Sánchez Retana, M.E. Gonsebatt, L.M. Del Razo, Potential co-exposure to arsenic and fluoride and biomonitoring equivalents for Mexican children; *Ann. Glob. Health*, 84 (2018) 257–273.
- [87] Secretaría de Salubridad y Asistencia, 2000. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”.
- [88] M.T. Alarcón- Herrera, D.A. Martín-Alarcón, M. Gutierrez, L. Reynoso-Cuevas, A. Martín-Domínguez, M.A. Olmos-Márquez, J. Bundschuh, Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization; *Sci. Total Environ.*, 698 (2020) 134168.
- [89] Sonia Aredes, Arsenic removal by iron oxides, PhD Thesis, 2005.
- [90] P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, B. van der Bruggen, Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions; *Chemosphere*, 92 (2013) 157-170.
- [91] U. Bose, M. Rahman, M. Alamgir, Arsenic toxicity and speciation analysis in groundwater samples: A review of some techniques; *Int. J. Chem. Technol.*, 3 (2011) 14-25.
- [92] Q.D. Hung, O. Nekrassova, R.G. Compton, Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review; *Talanta*, 64 (2004) 269-277.
- [93] D. Panagiotaras, D. Papoulis, G. Panagopoulos, P. Avramidis, Arsenic geochemistry. In: groundwater system, Open access peer-reviewed chapter-2, Intech Open Access Publisher, 2012.
- [94] P. Pal, Groundwater arsenic remediation: Treatment technology and scale up; Elsevier, Oxford, 2015.
- [95] V. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformation and remediation; *Environ. Int.*, 35 (2009) 743-759.
- [96] B. A. Manning, S. Goldberg, Arsenic(III) and arsenic(V) absorption on three California soils; *Soil Sci.*, 1997, 162 (1997) 886-895.
- [97] F.T. Jones, A broad view of arsenic; *Poult. Sci.*, 86 (2007) 2-14.
- [98] M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelo; *IBEROARSEN*, editado por CYTED: Ciencia y Tecnología para el desarrollo (2009).

-
- [99] L. Yang, Z. Shahrivari, P.K. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH); *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6804 – 6815.
- [100] M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin American water for human consumption; *Environ. Pollut.*, 158 (2010) 1105-1118.
- [101] H.M. Rivera, S.M. de L., Piña, Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada; Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua, Jiutepec Morelos, (2002) 1-11.
- [102] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V.P. Singh, S.M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review; *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 112 (2015) 247-270.
- [103] R. Zakhar, J. Derco, F. Cacho, An overview of main arsenic removal technologies, *Acta Chim. Slov.*, 11 (2018) 107-113.
- [104] M.A Sanjrani, B. Zhou, H. Zhao, S.A. Bhutto, A.S. Muneer, S.B. Xia, Arsenic contaminated groundwater in China and its treatment options: A review; *Appl. Ecol. Environ. Res.*, 17 (2019) 1655-1683.
- [105] N.R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. van der Voort, L.G. Du, Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives; *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 13 (2015) 62, 1-24.
- [106] W. Wan, T.J. Pepping, T. Banerji, S. Chaudhari, D.E. Giammar, Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation; *Water Res.*, 45 (2011) 384-392.
- [107] T.V. Toledo, C.R. Bellato, R.H. do Rosário, J.D.O.M. Neto, Adsorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro; *Quim. Nova*, 34 (2011) 561 – 567.
- [108] T.V. Toledo, C.R. Bellato, K.D. Pessoa, M.P.F. Fontes, Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico; *Quim. Nova*, 36 (2013b) S1.
- [109] G. Sposito, *The chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [110] M.A. Anderson, J.F. Ferguson, J. Gavis, Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide; *J. Colloid Interface Sci.*, 54 (1976) 391–399.
- [111] S. Aredes, B. Klein, M. Pawlik, The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals; *J. Clean. Prod.* 29 (2012) 208–213.
- [112] P. Lakshmipathiraj, B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, Adsorption of

-
- arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions; *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 281–287.
- [113] N. Randhawa, N. Murmu, S. Tudu, D. Sau, Iron oxide waste to clean arsenic contaminated water; *Environ. Chem. Lett.*, 12 (2014) 517–522.
- [114] K.J. Martin, T.J. Pinnavaia, Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates $[Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O]$ (X= Cl, I); *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 541–542.
- [115] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review; *Water Res.*, 42 (2008) 1343–1368.
- [116] G. Brindley, S. Kikkawa, A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxyl-carbonates; *Am. Mineral.*, 64 (1979) 836–843.
- [117] W.T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite); *Solid State Ion.*, 22 (1986) 135–141.
- [118] T. Kwon, G.A. Tsigdinos, T.J. Pinnavaia, Pillaring of layered double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions; *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3653–3654.
- [119] N. Lazaridis, T. Karapantsios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption; *Water Res.*, 37 (2003) 3023–3033.
- [120] G. Gillman, A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite; *Sci. Total Environ.*, 366 (2006) 926–931.
- [121] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J.E. Sueiras, Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions; *Appl. Catal. B: Environ.*, 30 (1–2) (2001) 195–207.
- [122] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernandez, J.A.I. Diaz Gongora, R. Gomez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al plus Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials; *Catal. Today*, 150 (3–4) (2010) 353–357.
- [123] X. Wang, P. Wu, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, Z. Dang, NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G; *Sep. Purif. Technol.*, 132 (2014) 195–205.
- [124] A.V. Karim, A. Hassani, P. Eghbali, P.V. Nidheesh, Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 26 (2020) 100965.

-
- [125] H.-C. Hsieh, Y.-S. Chen, S.-F. Weng, Y.-P.Hsieh, C.-S. Lee, Ruthenium substituted pyrochlore metal oxide catalysts $Y_2Ce_{2-x}Ru_xO_{7-\delta}$ ($x = 0 - 0.4$) for oxidative steam reforming of ethanol; *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (2020) 19291–19303.
- [126] N. Miura, G. Lu, G. N. Yamazoe, High-temperature potentiometric/amperometric NO_x sensors combining stabilized zirconia with mixed-metal oxide electrode; *Sens. Actuators B Chem.* 52 (1998) 169–178.
- [127] S. Kandula, P. Jeevanandam, Synthesis of Silica@Ni-Co Mixed Metal Oxide Core–Shell Nanorattles and Their Potential Use as Effective Adsorbents for Waste Water Treatment; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015 (2015) 4260–4274.
- [128] S.S.P. Sultana, D.H.V. Kishore, M. Kuniyil, M. Khan, M.R.H. Siddiqui, A. Alwarthan, K.R.S. Prasad, N. Ahmad, S.F. Adil, Promoting effects of thoria on the nickel-manganese mixed oxide catalysts for the aerobic oxidation of benzyl alcohol; *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 448–457.
- [129] Z. Guo, J.E. Zheng, Y. Liu, W. Chu, Insight into the role of metal/oxide interaction and Ni availabilities on NiAl mixed metal oxide catalysts for methane decomposition; *Appl. Catal. A Gen.*, 555 (2018) 1–11.
- [130] J.C. Védrine, Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides; *Catalysts*, 7 (2017) 341.
- [131] P. Sangkhum, J. Yanamphorn, A. Wangriya, C. Ngamcharussrivichai, Ca–Mg–Al ternary mixed oxides derived from layered double hydroxide for selective etherification of glycerol to short-chain polyglycerols; *Appl. Clay Sci.*, 173 (2019) 79–87.
- [132] X. Yuan, J. Niu, Y. Lv, Q. Jing, L. Li, Ultrahigh-capacity and fast-rate removal of graphene oxide by calcined MgAl layered double hydroxide; *Appl. Clay Sci.*, 156 (2018) 61–68.
- [133] X. Zhu, T. Ge, F. Yang, M. Lyu, C. Chen, D. O’Hare, R. Wang, Efficient CO_2 capture from ambient air with amine-functionalized Mg–Al mixed metal oxides; *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 16421–16428.
- [134] J. Xie, T. Yamaguchi, J.-M. Oh, Synthesis of a mesoporous Mg–Al–mixed metal oxide with P123 template for effective removal of Congo red via aggregation-driven adsorption; *J. Solid State Chem.*, 293 (2021) 121758.
- [135] H. Kwak, K.H. Park, D. Han, K.-W. Nam, H. Kim, Y.S. Jung, Li^+ conduction in air-stable Sb-Substituted Li_4SnS_4 for all-solid-state Li-Ion batteries; *J. Power Sources*, 446 (2020) 227338.
- [136] Fu, P.; Zhao, Y.; Dong, Y.; An, X.; Shen, G. Synthesis of $Li_3V_2(PO_4)_3$ with high

-
- performance by optimized solid-state synthesis routine; *J. Power Sources*, 2006, 162, 651–657.
- [137] N. Bayal, P. Jeevanandam, Synthesis of TiO₂–MgO mixed metal oxide nanoparticles via a sol–gel method and studies on their optical properties; *Ceram. Int.*, 40 (2014) 15463–15477.
- [138] A. Hernandez, T. Lopez, F. Tzompantzi, Photocatalytic properties of Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol–gel; *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2820–2824.
- [139] M.E. Makgae, M.J. Klink, A.M. Crouch, Performance of sol–gel Titanium Mixed Metal Oxide electrodes for electro-catalytic oxidation of phenol; *Appl. Catal. B: Environ.*, 84 (2008) 659–666.
- [140] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications; *Catal. Today*, 11 (1991) 173–301.
- [141] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays; *Catal. Today* 41 (1998) 53–71.
- [142] A. De Roy, C. Forano, J.P. Besse, Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA, 2001; pp. 1–39.
- [143] P. Gu, S. Zhang, X. Li, X. Wang, T. Wen, R. Jehan, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution; *Environ. Pollut.*, 240 (2018) 493–505.
- [144] G. Yu, Y. Zhou, R. Yang, M. Wang, L. Shen, Y. Li, N. Xue, X. Guo, W. Ding, L. Peng, Dehydration and Dehydroxylation of Layered Double Hydroxides: New Insights from Solid-State NMR and FT-IR Studies of Deuterated Samples; *J. Phys. Chem., C* 119 (2015) 12325–12334.
- [145] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres; *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 821–830.
- [146] W. Yang, Y. Kim, P.K.T. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide; *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 2945–2953.
- [147] D.-H. Park, M.W. Jang, Y.-G. Shul, J.-H. Choy, Sepiocide, Sepiolite-Like Nanoclay Derived from Hydrotalcite-Like Layered Double Hydroxide; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (2011) 382–385.
- [148] M. Wu, J. Zhang, Y. Peng, J. Zhou, X. Ruan, J. Liu, Q. Liu, Y. Xi, R. Frost, G. Qian, An investigation into mechanism of cation adsorption by reconstruction of calcined layered double

-
- hydroxide; Microporous Mesoporous Mater., 242 (2017) 182–189.
- [149] F.B.D. Saiah, B.-L. Su, N. Bettahar, Nickel–iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption; J. Hazard. Mater., 165 (2009) 206–217.
- [150] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides; Appl. Catal. B: Environ., 102 (2011) 276–285.
- [151] S.-Y. Jung, B.-K. Kim, S. Hirata, M. Inada, J.-M. Oh, Particle size effect of layered double hydroxide on the porosity of calcined metal oxide; Appl. Clay Sci., 195 (2020) 105701.
- [152] S.-J. Ko, T. Yamaguchi, F. Salles, J.-M. Oh, Systematic utilization of layered double hydroxide nanosheets for effective removal of methyl orange from an aqueous system by π - π stacking-induced nanoconfinement; J. Environ. Manag., 277 (2021) 111455.
- [153] P. Gonzalez Rodriguez, M. de Ruiter, T. Wijnands, J.E. ten Elshof, Porous Layered Double Hydroxides Synthesized using Oxygen Generated by Decomposition of Hydrogen Peroxide; Sci. Rep., 7 (2017) 481.
- [154] M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: A spectroscopic study; J. Mater. Chem., 9 (1999) 1603–1607.
- [155] A. Elhalil, M. Farnane, A. Machrouhi, F.Z. Mahjoubi, R. Elmoubarki, H. Tounsadi, M. Abdennouri, N. Barka, Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants; J. Sci. Adv. Mater. Devices, 3 (2018) 188–195.
- [156] B.-K. Kim, D.-Y. Lee, G.-H. Gwak, Y.-S. Han, J.-M. Oh, Zn-Fe mixed metal oxides from metal hydroxide precursor: Effect of calcination temperature on phase evolution, porosity, and catalytic acidity; J. Solid State Chem., 269 (2019) 454–458.
- [157] G. Di, Z. Zhu, H. Zhang, J. Zhu, H. Lu, W. Zhang, Y. Qiu, L. Zhu, S. Küppers, Simultaneous removal of several pharmaceuticals and arsenic on Zn-Fe mixed metal oxides: Combination of photocatalysis and adsorption; Chem. Eng. J., 328 (2017) 141–151.
- [158] L. Yang, Z. Jiang, G. Fan, F. Li, The promotional effect of ZnO addition to supported Ni nanocatalysts from layered double hydroxide precursors on selective hydrogenation of citral; Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 1123–1131.
- [159] B.-K. Kim, G.-H. Gwak, T. Okada, J.-M. Oh, Effect of particle size and local disorder on specific surface area of layered double hydroxides upon calcination-reconstruction; J. Solid

State Chem., 263 (2018) 60–64.

[160] C. Chen, A. Wangriya, D. O'Hare, Tuneable ultra high specific surface area Mg/Al-CO₃ layered double hydroxides; Dalton Trans., 44 (2015) 16392–16398.

[161] X. Zhu, C. Chen, H. Suo, Q. Wang, Y. Shi, D. O'Hare, N. Cai, Synthesis of elevated temperature CO₂ adsorbents from aqueous miscible organic-layered double hydroxides; Energy, 167 (2019) 960–969.

[162] C. Chen, M. Yang, Q. Wang, J.C. Buffet, D. O'Hare, Synthesis and characterisation of aqueous miscible organic-layered double hydroxides; J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 15102–15110.

[163] Z.-M. Ni, S.-J. Xia, L.-G. Wang, F.-F. Xing, G.-X Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies; J. Colloid Interface Sci., 316 (2007) 284–291.

[164] D. Jiang, L. Su, L. Ma, N. Yao, X. Xu, H. Tang, X. Li, Cu–Zn–Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H₂S removal at low temperatura; Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 3216–3223.

[165] S.B. Lee, E.H. Ko, J.Y. Park, J.M. Oh, Mixed metal oxide by calcination of layered double hydroxide: Parameters affecting specific surface area; Nanomaterials, 11 (2021) 1153.

[166] H.T. Lu, Z.L. Zhu, H. Zhang, J.Y. Zhu, Y.L. Qiu, L.Y. Zhu, S. Kupperts, Fenton-like catalysis and oxidation/adsorption performances of acetaminophen and arsenic pollutants in water on a multimetal Cu-Zn-Fe-LDH; ACS Appl. Mater. Inter., 8 (2016) 25343-25352.

[167] R. Molinari, P. Argurio, Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: a preliminary study; Water Res., 109 (2017) 327-336.

[168] F.P. Zhao, E. Repo, D.L. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpaa, EDTA-cross-linked beta-cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes; Environ. Sci. Technol., 49 (2015) 10570-10580.

[169] Y. Zhang, Q. Wang, J.N. Lu, Q. Wang, Y.Q Cong, Synergistic photoelectrochemical reduction of Cr(VI) and oxidation of organic pollutants by g-C₃N₄/TiO₂-NTs electrodes; Chemosphere, 162 (2016) 55-63.

[170] E.B. Simsek, Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation; Appl. Catal. B Environ., 200 (2017) 309-322.

[171] D. Ociński, I. Jacukowicz-Sobala, P. Mazur, J. Raczek, E. Kociołek-Balawejder, Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water -

characterization of physicochemical properties and adsorption studies; *Chem. Eng. J.*, 294 (2016) 210-221.

[172] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Breu, Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes; *Appl. Catal. B: Environ.*, 204 (2017) 561-565.

[173] C. Martínez, M. Canle L, M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites; *Appl. Catal. B: Environ.*, 102 (2011) 563-571.

[174] Y.F. Chen, C.J. Zhang, W.X. Huang, Y. Situ, H. Huang, Multimorphologies nano-ZnO preparing through a simple solvothermal method for photocatalytic application; *Mater. Lett.*, 141 (2015) 294-297.

[175] R.N. Moussawi, D. Patra, Modification of nanostructured ZnO surfaces with curcumin: fluorescence-based sensing for arsenic and improving arsenic removal by ZnO; *RSC Adv.*, 6 (2016) 17256-17268.

[176] S. He, S.T. Zhang, J. Lu, Y.F. Zhao, J. Ma, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Enhancement of visible light photocatalysis by grafting ZnO nanoplatelets with exposed (0001) facets onto a hierarchical substrate; *Chem. Commun.*, 47 (2011) 10797-10799.

[177] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, F. Hernández-Beltrán, J.S. Valente, Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides; *Appl. Catal. B: Environ.*, 163 (2015) 352-360.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de TiO₂ dopado con N

Los materiales de TiO₂ dopados con diferentes contenidos de N (0.5 y 1 %p/p) fueron preparados *in situ* mediante el método sol-gel. Los precursores empleados en la síntesis de los materiales fueron butóxido de titanio (98%, Aldrich, St Louis, MO, USA) en alcohol butílico (99.4%, JT Baker (Avantor Performance Materials S.A. de C.V., Fracc. Industrial Esfuerzo Nacional Xalostoc, Ecatepec, Estado de México, México) y etilendiamina (99%, Aldrich), éste último se utilizó como catalizador de hidrólisis y como precursor de N. Los precursores se añadieron a un reactor de vidrio, esta mezcla de reacción se mantuvo a 40 °C bajo agitación vigorosa durante 1 h luego la temperatura se aumentó a 70 °C durante 3 h. Después de este período, se añadió una mezcla de agua destilada y etanol (20 mL) gota a gota a la solución acuosa con agitación vigorosa. El sol obtenido se transfirió a un reactor de vidrio y luego se colocó en un sistema de microondas automatizado (Discovery-S, CEM Inc., 300 W, 2.45 GHz) y se trató durante 60 minutos a 200 °C. La relación molar de butóxido-agua-alcohol fue de 1:12:40, respectivamente. Posteriormente, la muestra obtenida se secó a 80 °C durante 12 h. Los materiales resultantes se calcinaron a 500 °C durante 5 h con una rampa de calentamiento de 1°C min⁻¹. La temperatura de calcinación se obtuvo de un estudio previo [1]. En la **Figura 2.1** se muestra el proceso de síntesis. Los fotocatalizadores se etiquetaron como TiEN*0.5 y TiEN*1, en los cuales, los dígitos corresponden a los porcentajes de N. El TiO₂ puro se sintetizó con el mismo método para fines de comparación (material de referencia).

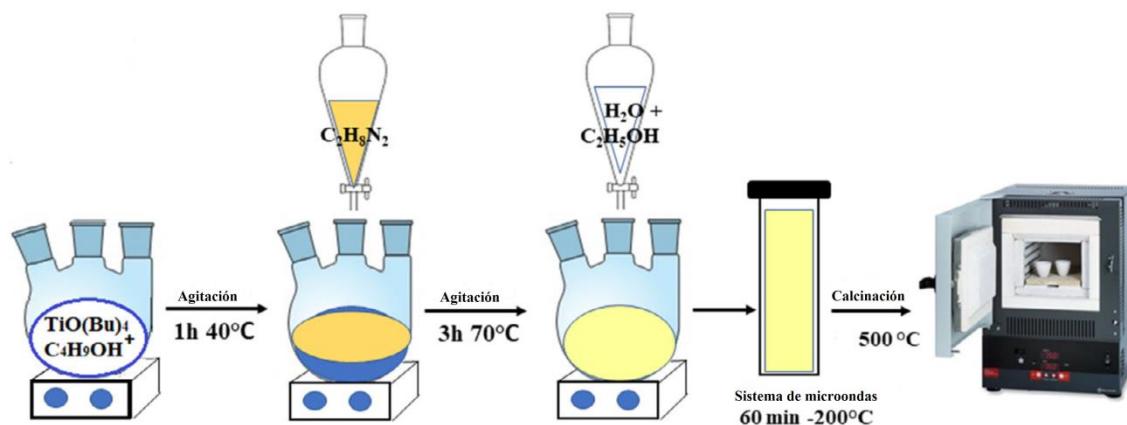


Figura 2.1: Ilustración de la preparación de los materiales de TiEN.

2.2 Caracterización de los fotocatalizadores

Los fotocatalizadores se analizaron utilizando diferentes técnicas. Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron mediante un difractómetro Bruker D2 Phaser (Bruker, Karlsruhe, Alemania) provista de una radiación Cu-K α ($\lambda = 0.154$ nm; 30 kV, 10 mA). Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C se midieron en un Quantachrome Autosorb 3B (Anton Paar Quanta-Tec Inc., Florida, USA). Las muestras se desgasificaron antes de la medición a 250 °C durante 6 h. El área superficial específica (S_{BET}) se calculó utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las distribuciones de volumen y tamaño de poro se determinaron mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicado a la rama de desorción. El volumen de microporo, V_{mic} , se calculó mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich. El tamaño promedio del tamaño del cristal se calculó de acuerdo a la fórmula de Debye-Scherrer ($D = k \lambda / \beta \cos \theta$). El análisis elemental [usando espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)] y superficial [usando microscopía de barrido electrónico (SEM)] de los fotocatalizadores calcinados se realizaron en un microscopio de barrido JEOL JSM-7600F, equipado con un espectrómetro de rayos X por energía dispersiva (JEOL, Tokio, Japón). Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se adquirieron utilizando un microscopio electrónico JEOL JEM2000FX. La caracterización por espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa (ERD) se registró utilizando un espectrofotómetro Cary 100, equipado con una esfera de integración. Se utilizó sulfato de bario (BaSO₄) como patrón de reflectancia en el experimento. Los análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizaron mediante un espectrofotómetro Shimadzu IRAffinity-1 en el rango espectral del 400 a 4000 cm⁻¹ (Shimadzu, Kioto, Japón). La fotoluminiscencia se midió en un espectrofotómetro de fluorescencia Scinco FluoroMate FS-2 con una longitud de onda de excitación de 400 nm. Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS) se realizaron en un espectrómetro VG Scientific ESCALAB 250, equipado con un analizador hemisférico de electrones y Al-K α ($h\nu = 1486.6$ eV) como fuente de radiación. Todos los espectros obtenidos se calibraron con el pico del carbono adventicio C 1s, cuya energía de ligadura fue fijada en 284.6 eV.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

La actividad fotocatalítica de las muestras de TiEN se evaluó para la fotorreducción de 4-NF (99%, Aldrich) en agua. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico de vidrio de 0.25 L de capacidad, rodeado por un flujo de agua para mantener la temperatura de reacción a 25 °C. En una prueba de reacción, se agregaron al reactor de vidrio 0.2 L de solución de 4-NF (0.1 mmol L⁻¹), 200 mg de sulfito de sodio (Na₂SO₃, 98%, Reason) y 50 mg del polvo del fotocatalizador. Para lograr el equilibrio de adsorción-desorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador, la solución se mantuvo en la oscuridad durante 1 h. Se introdujo una lámpara de xenón de 30 W en la solución de 4-NF dentro de un tubo de vidrio revestido como fuente de luz y una solución de nitrito de sodio 2.0 mol L⁻¹ como filtro UV de corte a 420 nm, que solo permite el paso de la luz visible. La fotorreducción del contaminante se controló tomando 5 mL de la solución irradiada con una jeringa con filtro de nylon (0.45 μm), a un tiempo regular hasta la desaparición de la banda de absorción característica a 400 nm para el 4-Nitrofenolato. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Varian-Cary 100 Scan.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura de fase, el tamaño de cristalito y la cristalinidad del TiO₂ juegan un papel importante en la actividad fotocatalítica. La DRX se utilizó para investigar los cambios de estructura de fase de las muestras de TiO₂ sintetizadas con diferentes cantidades de N. La **Figura 2.2(a)** muestra los patrones de DRX de las muestras de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1. Los patrones observados se relacionan con la fase anatasa para todas las muestras, correspondientes a los picos en ángulo 2θ de 25.4° (101), 37.8° (004), 48.1° (200), 53.9° (105), 55.1° (211) y 62.6° (204). Numerosos estudios han confirmado que la fase anatasa de TiO₂ muestra una mayor actividad fotocatalítica [2, 3]. La intensidad máxima de anatasa disminuye y el ancho medio de los picos de difracción se amplía con el aumento del contenido de N, lo que indica la formación de cristalitos de TiO₂ más pequeños y disminuye la cristalinidad en las muestras de TiEN, como han informado otros autores [4].

El tamaño de cristalito de las muestras se calculó utilizando la ecuación de Scherrer (1) de los anchos completos a la mitad del máximo de los picos de anatasa (101). En la ecuación d es el tamaño de cristal del fotocatalizador, λ es la longitud de onda del rayo X, β_c y β_s son el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del fotocatalizador y el estándar (silicio monocristalino), respectivamente, $k = 0.89$ es un coeficiente y θ es la difracción del ángulo.

$$d = \frac{k\lambda}{(\beta_c - \beta_s)\cos\theta} \quad (1)$$

Además, los picos de DRX de los planos de cristal (101) y (200) en anatasa se seleccionan para determinar los parámetros de red de los fotocatalizadores de TiO₂ dopados con N. Los parámetros de red se obtuvieron usando las siguientes ecuaciones [5, 6]:

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

$$\frac{\lambda}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Donde $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos de cristal (hkl), λ es la longitud de onda del rayo X, θ es el ángulo de difracción del plano de cristal (hkl), hkl es el índice del plano de cristal, y a , b y c son los parámetros de red (en forma de anatasa; $a = b \neq c$). Los resultados de parámetros de red y el tamaño de cristal para los fotocatalizadores de TiO₂ dopados con N se dan en la Tabla 2.1.

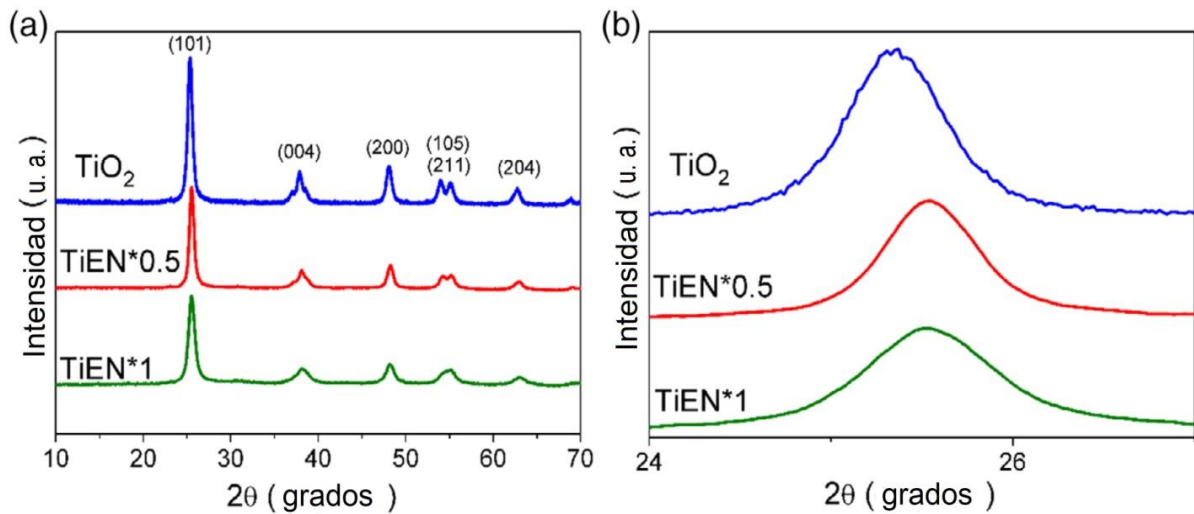


Figura 2.2: (a) Patrones de DRX y (b) Ampliación del pico de difracción (101) de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1.

Los tamaños promedio de los cristalitas de todas las muestras estuvieron en el rango de 9.3 – 14.2 nm. Las muestras de TiEN*0.5 y TiEN*1 mostraron un tamaño de cristalito más pequeño en comparación con TiO₂ sin dopar. Por lo tanto, se puede concluir que el dopante estabilizó la fase anatasa al disminuir el crecimiento del grano de anatasa y evitar la nucleación necesaria para el crecimiento de la fase rutilo. Otros informes de autores están de acuerdo con estas observaciones [7, 8]. El aumento de la concentración de N provoca un ligero desplazamiento del pico de difracción (101) de la fase anatasa a ángulo de difracción más alto (**Figura 2.2(b)**). A medida que el radio del ión N (1.27 Å) se acerca al radio del ion O (1.29 Å), 33 átomos de N pueden sustituir los sitios del átomo O en la red anatasa, distorsionando la red cristalina. Los parámetros de red de las muestras de TiO₂ se enumeran en la Tabla 2.1. Los valores de los parámetros de red en “a” y “b” no presentan cambios en las nanopartículas de N-TiO₂, sin embargo, aquellos en el eje c son un poco más grandes que el valor de la muestra de TiO₂ sin dopar, lo que indica que la expansión de la red a lo largo del eje c está relacionada con la incorporación de N átomos [1].

Tabla 2.1: Parámetros de red y cristalito en muestras de TiO₂ y TiEN

Fotocatalizador	Parámetros de red (Å)		Tamaño de cristalito (nm)
	a ± 0.0025	c ± 0.0025	
TiO ₂	a = 3.7874	c = 9.4745	14.2
TiEN*0.5	a = 3.7842	c = 9.5243	9.3
TiEN*1	a = 3.7842	c = 9.5244	11.3

2.4.2 Adsorción de nitrógeno (N)

Los valores de S_{BET}, tamaño de poro (en Ångstroms), volumen de poro (en cm³ g⁻¹) y V_{mic} total (en cm³ g⁻¹), se dan en la Tabla 2.2. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales de TiO₂ y TiEN se muestran en la **Figura 2.3(a)**. Todas las muestras exhibieron isoterma tipo V, que está asociada con la condensación capilar de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [9]. El material de TiO₂ muestra un loop de histéresis tipo H2, lo que indica que tiene poros en forma de cuello de botella, mientras que las muestras de TiEN muestran un loop de histéresis tipo H3, asociado con partículas laminares, como arcillas y poros con morfología

tipo hendidura [10].

Tabla 2.2: Propiedades texturales y ópticas de los fotocatalizadores de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1

Fotocatalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño promedio de poro (Å)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	E _g (eV)
TiO ₂	51 ± 0.5	0.14	58	0.1021	3.2
TiEN*0.5	102 ± 0.9	0.22	83	0.1082	2.95
TiEN*1	89 ± 0.7	0.27	102	0.0766	2.98

El área superficial específica para TiO₂ es 51 m² g⁻¹; cuando se incorpora N en las muestras, las áreas superficiales específicas de estos materiales aumentan a 89 y 102 m² g⁻¹ para TiEN*1 y TiEN*0.5, respectivamente. La **Figura 2.3(b)** muestra las distribuciones de tamaño de poro de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1. A medida que aumenta la concentración de N, también aumenta el tamaño promedio de poro de los materiales mesoporosos: TiO₂ (5.8 nm) TiEN*0.5 (8.3 nm) y TiEN*1 (10.2 nm). Estos resultados están de acuerdo con el tipo de histéresis. El aumento en el área superficial específica de las muestras de TiEN*0.5 Y TiEN*1, en comparación con la muestra de TiO₂, confirma que las estructuras de TiO₂ mesoporoso tiene una mejor estabilidad térmica debido al efecto estabilizador de los iones N [5]. El aumento en el tamaño de poro y el volumen de poros después de la modificación con N se debe a la coalescencia progresiva de poros pequeños para formar poros grandes. Esto implica que la presencia de N juega un papel vital para obtener materiales con mejores propiedades estructurales [11, 12]. La modificación con nitrógeno conduce a un aumento en el área superficial específica, el tamaño de poro, el volumen de poro y microporos de gran volumen de los materiales, lo que permite una mejor absorción del contaminante y, por lo tanto, una mejor actividad fotocatalítica.

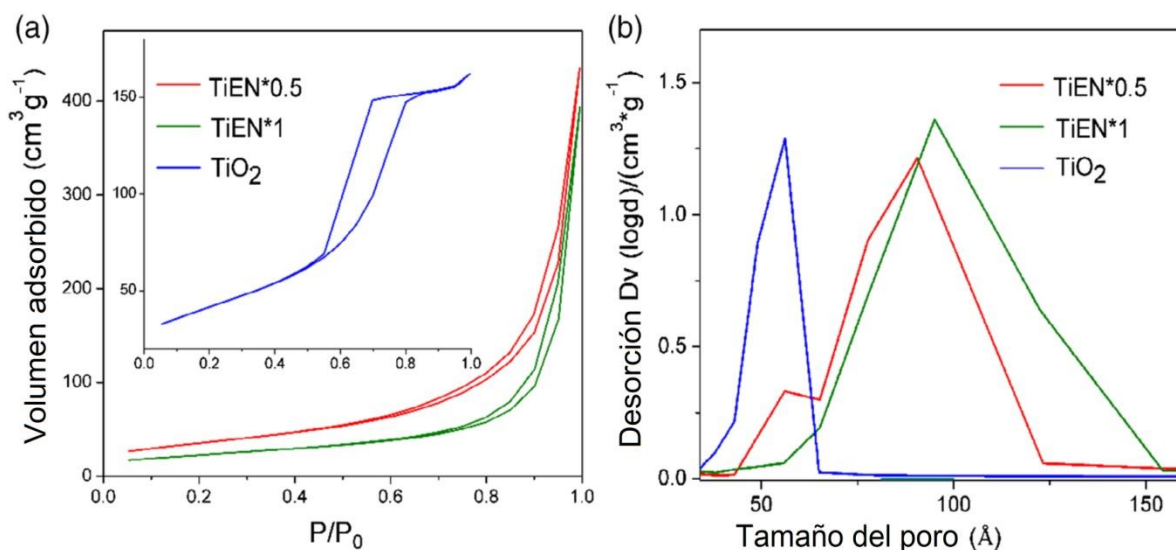


Figura 2.3: (a) Isotermas de adsorción – desorción de N_2 y (b) Distribución de tamaño de poro de TiO_2 , $TiEN*0.5$ y $TiEN*1$.

2.4.3 Análisis de SEM, TEM y EDX

Utilizando SEM, diferentes autores han demostrado que el TiO_2 sin dopar consiste en partículas esféricas de tamaño uniforme de 12 a 15 nm [4] y el que el TiO_2 dopado con N consiste en partículas significativamente más grandes porque el dopaje en N del TiO_2 provoca la aglomeración de los cristalitos [13]. Este comportamiento se observa claramente en la **Figura 2.4(a)** de la muestra de $TiEN*0.5$; las formas de las partículas se hicieron ligeramente más grandes cuando se agregó etilendiamina, y los tamaños de los agregados se ampliaron de 19 – 21 nm. La tendencia a la aglomeración de los cristalitos puede atribuirse al hecho de que el dopaje con N conduce a la formación de nuevos defectos y dislocaciones en la red cristalina. Se ha informado que el dopaje con N va acompañado de formación de vacantes [14]. Del mismo modo, se sabe que las partículas ligeramente alargadas se conectan fácilmente entre sí en comparación con las partículas esféricas; la excelente conectividad entre partículas podría ser beneficiosa en términos de mejorar la transferencia de electrones fotoinyectados a la red de TiO_2 [11 – 15]. Se puede observar una estructura cristalina detallada en la **Figura 2.4(b)**, las franjas reticulares de TiO_2 nanocristalino se observan claramente desde la imagen TEM con un espacio de aproximadamente 0.351 nm, que corresponde a la distancia reticular de los planos cristalinos (101) de la fase anatasa (JCPDS No. 21-1272), que son las caras más termodinámicamente estables.

La **Figura 2.4(c)** representa la imagen SEM del TiEN*0.5. Como puede verse, el producto obtenido en presencia de etilendiamina está compuesto de nanoestructuras de diferentes tamaños en forma globular, que se agregan una encima de la otra. Como se puede observar, la **Figura 2.4(d)** muestra los espectros EDS de los fotocatalizadores estudiados donde las señales características de Ti y O aparecen a 4.50 y 0.52 keV, respectivamente. La señal correspondiente a N se detectó a 0.47 keV. En base a los resultados, el contenido de N se estimó en 0.82% y 1.68% para las muestras de TiEN*0.5 y TiEN*1, respectivamente. Los porcentajes de aniones son más altos en el material calcinado, debido a la pérdida de agua y alcohol durante la activación a 500 °C. Resultados similares fueron reportados en la literatura [13, 16].

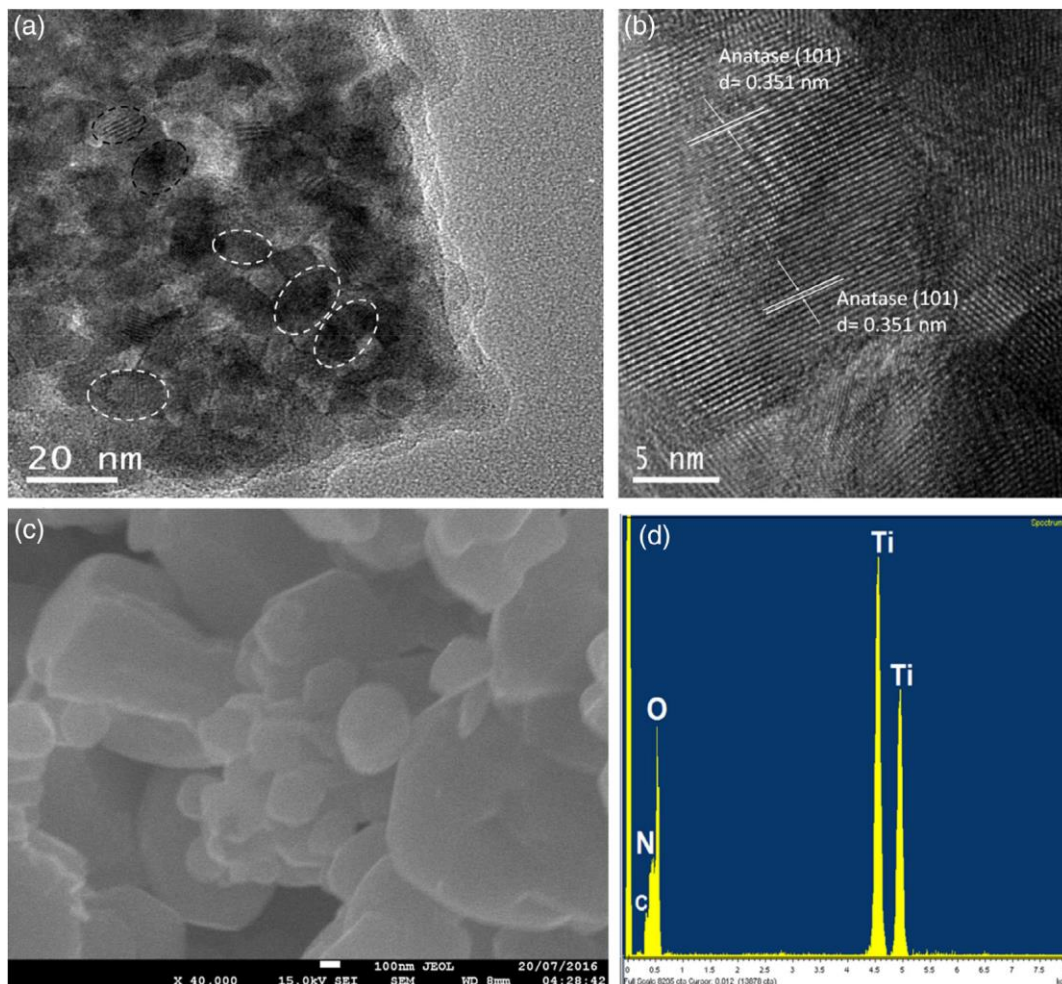


Figura 2.4: (a) TEM, (b) TEM de alta resolución, (c) Imágenes SEM y (d) espectros EDS de TiEN*0.5.

2.4.4 Propiedades ópticas (espectroscopía de reflectancia difusa)

Es esencial estudiar la absorción óptica de las muestras de TiEN preparadas porque el borde de absorción visible a los rayos UV es relevante para la banda de energía del fotocatalizador. La **Figura 2.5(a)** muestra los espectros de reflectancia difusa correspondientes a las muestras de TiO₂ sin dopar y TiEN preparadas con diferente concentración de N. Las longitudes de onda de corte de absorbancia de las muestras de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1 son aproximadamente 410, 456 y 520 nm, respectivamente. El espectro de absorción de luz por encima de 500 nm corresponde a las vacantes de O [4, 5]. Está claro que a partir de los espectros de reflectancia difusa el TiO₂ no muestra absorción en la región visible ($\lambda = 400$ nm). Las muestras de TiO₂ dopadas con N muestran cambios notables de los hombros de absorción en la región de luz visible; el desplazamiento al rojo sugiere que el N se incorporó a la matriz de TiO₂ alterando las bandas de energía, lo que hace que los materiales de TiEN absorban en la región de luz visible [4, 17]. El intervalo de E_g de todos los materiales se estimó a partir de la línea de la tangente en la gráfica de la raíz cuadrada de la función modificada de Kubelka-Munk [también conocida como función de R, F(R)] contra la energía de los fotones (**Figura 2.5(b)**). Las energías de banda prohibida estimadas para TiEN*0.5 y TiEN*1 son 2.95 y 2.91 eV, respectivamente, que son más pequeñas que las de TiO₂ (3.2 eV). La energía reducida de banda prohibida de TiEN dio lugar a los estados intermediarios inducidos por el dopaje de N en la parte superior de la banda de valencia (BV) de TiO₂, desplazando su absorción hacia la región visible [7]. Además la absorción mejorada de la luz de la región UV y la luz visible es proporcional al color del fotocatalizador (**Figura 2.5(c)**). En la absorción de luz por debajo de 420 nm gobierna al color blanco de TiO₂, mientras que en N-TiO₂ y por encima de 450 nm gobierna el color amarillo. Las mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa revelan que el efecto del N dopado en TiO₂ es responsable de la absorción mejorada de los fotocatalizadores TiEN*0.5 y TiEN*1 en la región visible y, por lo tanto, una mejor utilización del espectro solar, lo que influye en su rendimiento fotocatalítico.

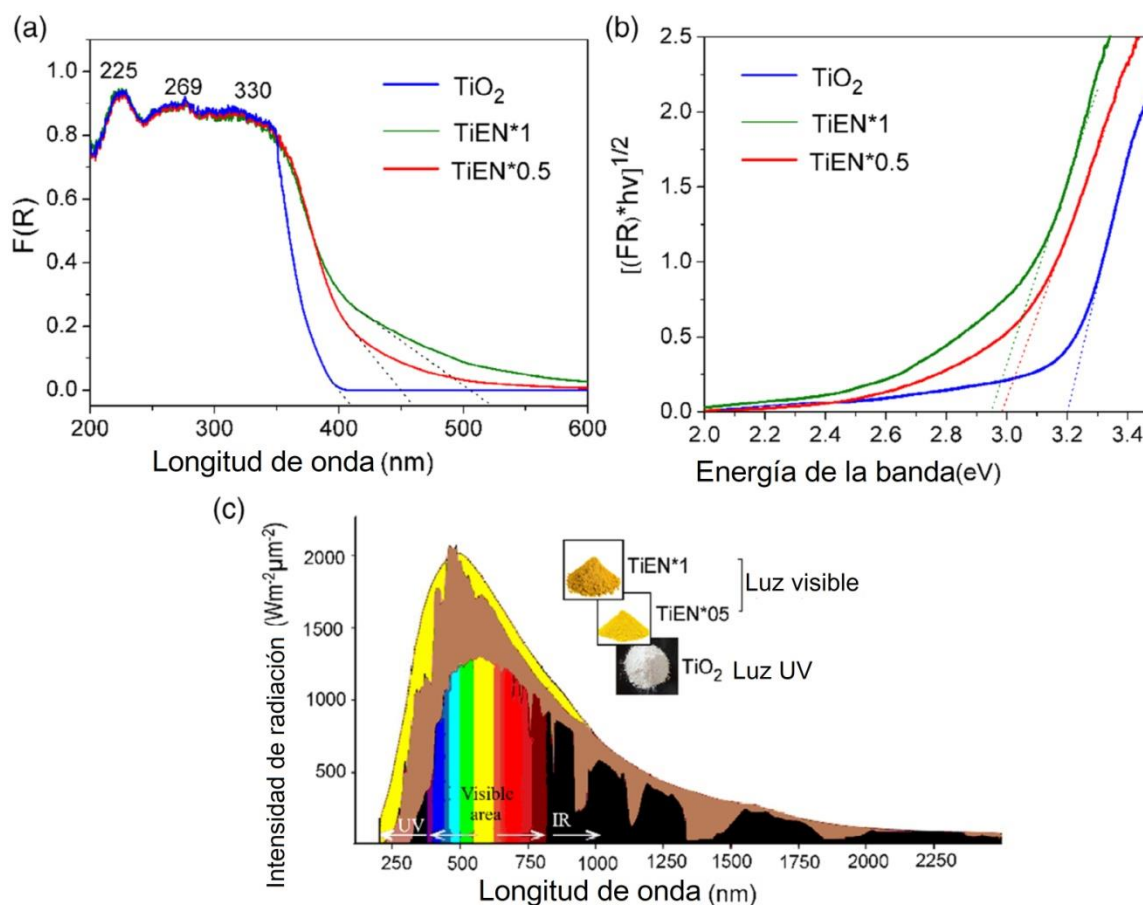


Figura 2.5: (a) Espectros UV-visible de reflectancia difusa (b) Gráfica Kubelka-Munk modificada y (c) Espectro de radiación de la Tierra y la absorbancia de los materiales TiO_2 , $\text{TiEN}^*0.5$ y TiEN^*1

2.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el fin de comprender la composición química, el estado de oxidación y el dopaje de N en TiO_2 , se realizaron mediciones de XPS. El espectro de exploración del estudio de TiO_2 y $\text{TiEN}^*0.5$ (**Figura 2.6(a)**) reveló elementos de Ti, O y C con picos de fotoelectrones nítidos a las energías de unión de 460 eV (Ti 2p), 534.2 eV (O 1s) y 287.02 eV (C 1s), respectivamente. El pico del elemento C puede atribuirse al C residual de la solución precursora y el contaminante adventicio a base de C. Además, en el espectro XPS de la muestra de $\text{TiEN}^*0.5$, se observa un pico ubicado a 403.1 eV correspondiente a la energía de unión de N 1s. Los espectros de XPS de alta resolución de Ti 2p, O 1s y N 1s se muestran en la **Figura 2.6(b-d)**, respectivamente. Se observaron dos picos a energías de unión de 464.6 y 459.2 eV (**Fig. 2.6(b)**), y se asignaron a Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}, que están asociadas con las señales características

de Ti^{4+} , respectivamente. Se compararon los espectros de Ti 2p y O 1s de las muestras de TiO_2 y $TiEN*0.5$ (**Figura 2.6(b)-1** y **Figura 2.6(c)-2**, respectivamente).

El nivel de núcleo de titanio $2p_{3/2}$ aparece a 459.2 y 458.8 eV para TiO_2 y $TiEN*0.5$, respectivamente. $TiEN*0.5$ mostró un ligero cambio en la posición de los picos, que cambió a la energía de unión más baja. Una energía de unión más baja de Ti 2p en $TiEN$ muestra que la interacción electrónica de Ti con aniones es considerablemente diferente a la de TiO_2 . También se descarta una fase mixta de TiO_2 debido a la ausencia de dos picos de Ti diferentes en el nivel central de Ti $2p_{3/2}$ a ~ 459.5 eV (TiO_2) y 455 eV (TiN). Esto sugiere que la red de TiO_2 se modifica considerablemente debido a la sustitución de N. Estos datos concuerdan bien con los datos XPS previamente reportados [4].

La **Figura 2.6(c)** muestra el espectro de O 1s de la muestra $TiEN*0.5$. De esta misma figura, también se muestra que los principales contribuyentes para la región O 1s son Ti-O (531.0 eV) and Ti-OH (grupo hidroxilo, 532.5 eV) en TiO_2 . Los valores gaussianos se usaron para resolver las curvas que componen el pico de O 1s individual. El área del pico de Ti-OH disminuyó con la adición de etilendiamina y, por lo tanto, este resultado probablemente esté relacionado con las cantidades de N dopante para $TiEN*0.5$. La región del nitrógeno 1s se compone de dos contribuciones (**Figura 2.6(d)**). La alta energía de unión de alrededor de 405.8 eV puede asignarse a N especies unidas a varios sitios de superficie O y el componente de baja energía de unión, ubicado a 398.2 eV, se conoce generalmente como el átomo de N que reemplaza los átomos de O en la red cristalina de TiO_2 para formar un enlace N-Ti-O [14]. Además, está respaldado por la baja energía de unión de Ti 2p de $TiEN*0.5$ en comparación con la de TiO_2 sin dopar. De las observaciones anteriores, se puede concluir que el pico observado en el presente estudio a 398.2 eV se debe al anión N incorporado en el TiO_2 como característica estructural de N-Ti-O. Se encontró que las concentraciones atómicas relativas de N en las muestras de $TiEN*0.5$ eran del 6.3 % en peso basado en los datos de XPS.

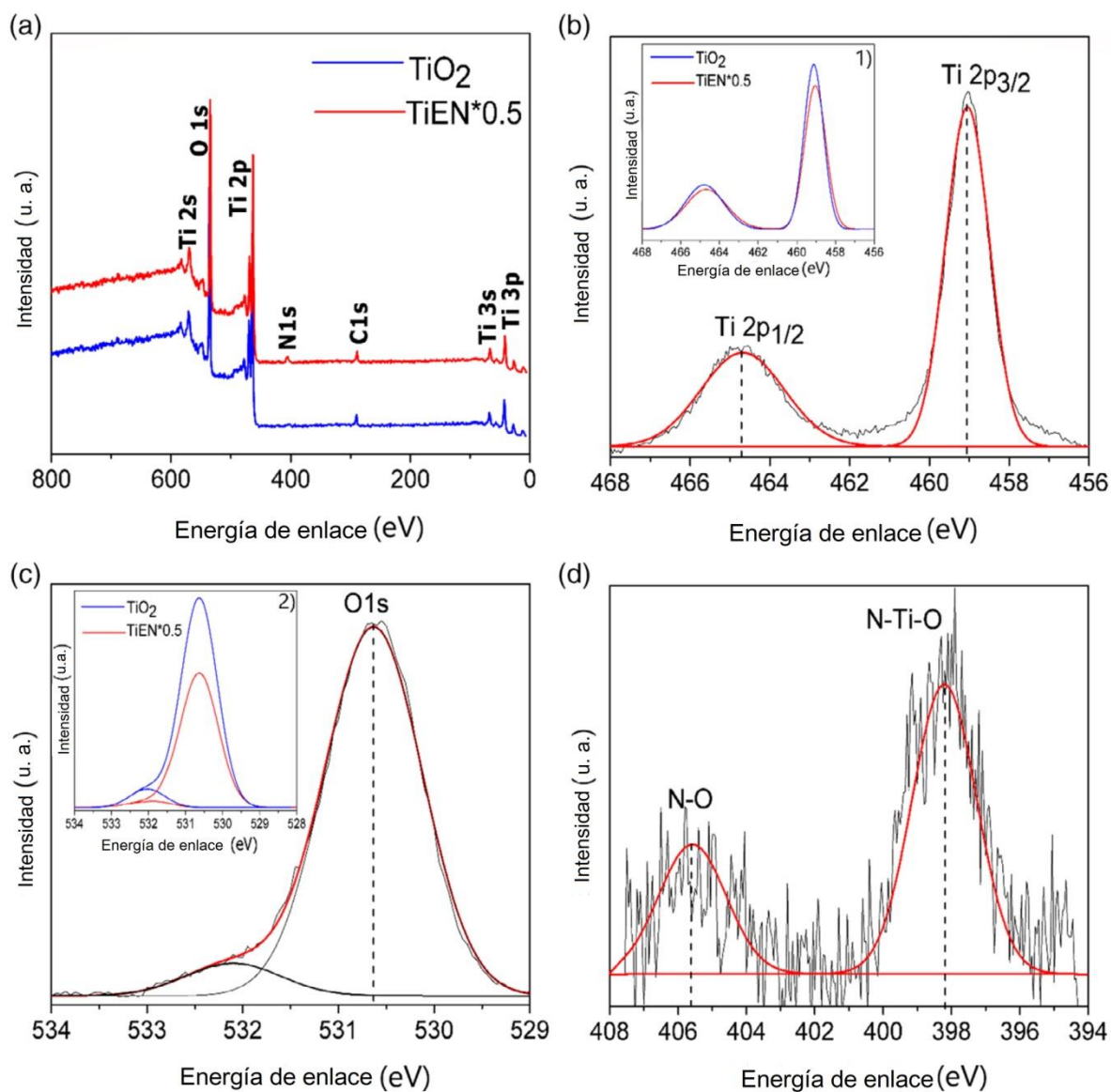


Figura 2.6: (a) Espectros generales de TiO₂ y TiEN*0.5 y espectros XPS de alta resolución de (b) Ti, (c) O y (d) N.

2.4.6 Espectroscopía FTIR

La **Figura 2.7** muestra los espectros FTIR de materiales de TiO₂ dopados con N. En la región de baja energía, 500 – 722 cm⁻¹, se muestran las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti [18]. Todos los materiales mostraron bandas anchas en el rango de 3000 – 3400 cm⁻¹, fue mucho más marcada a 3200 cm⁻¹ en la muestra de TiEN*0.5, que probablemente representa la vibración de estiramiento O-H del agua adsorbida.

Una banda en el rango de 1580 cm^{-1} correspondió al modo de vibración de flexión N-H y O-H del agua adsorbida en la superficie del óxido [19]. En los materiales TiEN, la banda de vibración de estiramiento O-H se hizo más ancha, posiblemente debido a la cantidad más significativa de agua adsorbida en la superficie de los materiales dopados [20]. Las bandas alrededor de 1360 y 1080 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del enlace Ti-N. La aparición del enlace Ti-N en las muestras de TiEN sugiere que las especies de N se han incorporado a la red de TiO_2 [7]. Este hallazgo está de acuerdo con el resultado de XPS discutido previamente.

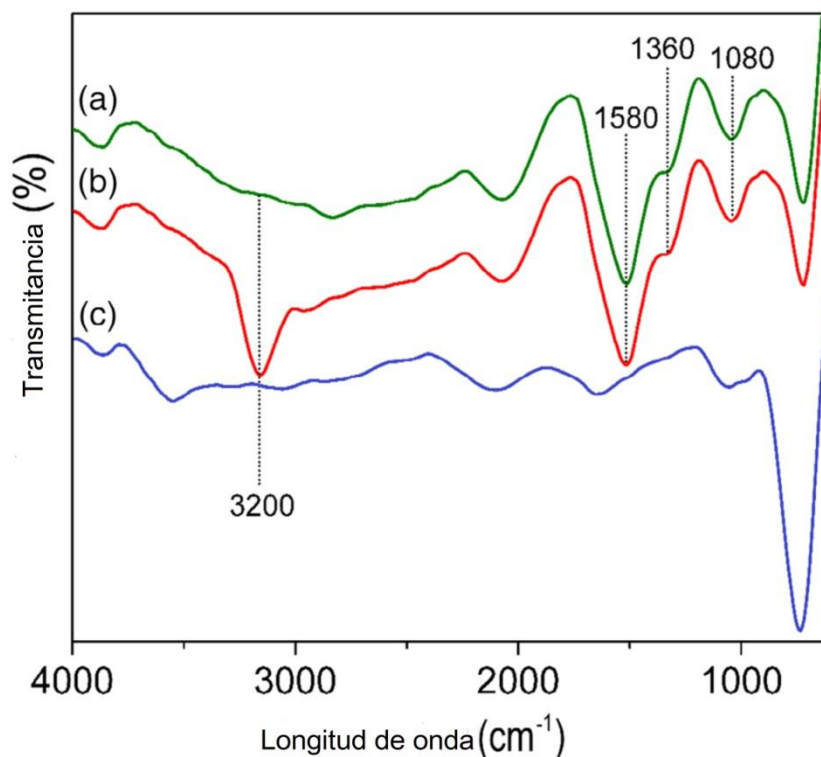


Figura 2.7: Espectro FTIR de (a) TiEN*1, (b) TiEN*0.5 y (c) TiO_2 .

2.5 Reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol (4-NF)

Se estudió el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 dopado con N en la reducción de 4-NF a 4-AF en presencia de luz visible. El proceso de reducción de 4-NF se verificó fácilmente mediante la espectroscopía UV-visible después de la absorción característica a 400 y 300 nm para 4-NF y 4-AF, respectivamente. La solución de 4-NF en ausencia de Na_2SO_3 mostró dos bandas de absorción a 230 y 317 nm , estas bandas corresponden a las transiciones electrónicas del anillo aromático y a la absorción de la molécula de 4-NF, respectivamente.

Cuando se irradia la solución de 4-NF en ausencia de sulfito, la evolución de las soluciones muestra que la reducción de 4-NF no ocurre, **Figura 2.8(a)**, lo que indica que la presencia de Na_2SO_3 es necesaria para el procedimiento de reducción, como anteriormente se ha reportado [21]. Tras la adición de Na_2SO_3 , el pico característico a 317 nm (4-NF) se desplazó hacia el rojo a 400 nm; esto está relacionado con la formación de aniones de 4-nitrofenolato [22]. No se observó disminución de la intensidad en este pico durante 2 h en ausencia de fotocatalizador, lo que indica que la adición de fotocatalizador es necesaria para llevar a cabo la reacción de reducción. Después de agregar el fotocatalizador y encender la luz visible, se activó la reacción de reducción y el pico a 400 nm comenzó a disminuir significativamente. Al mismo tiempo, aparece un nuevo pico a 300 nm debido a la generación de 4-AF a lo largo del tiempo. La **Figura 2.8(b)** muestra la evolución del espectro UV-visible usando la muestra TiEN*0.5 y se muestra claramente la transformación de 4-NF a 4-AF, con la disminución en el pico a 400 nm y el aumento en el pico a 300 nm. Cuando la reacción termina después de los 240 minutos, el pico a 400 nm casi desaparece, y la solución se vuelve incolora, lo que implica la reducción completa del compuesto inicial de 4-NF.

Las muestras de TiEN*0.5 y TiEN*1 mostraron mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con la muestra de TiO_2 (**Figura 2.8(c)**). La comparación de la actividad fotocatalítica de estas muestras indicó que el 83% del 4-NF se transformó a 4-AF después de los 240 minutos de irradiación; esta máxima actividad fotocatalítica se logró con la muestra TiEN*0.5. Sin embargo, la muestra TiEN*1 mostró una disminución de la capacidad de fotorreducción con un 52% de conversión de 4-NF. Yang y colaboradores concluyeron que el dopaje con N es muy importante para mejorar el rendimiento fotocatalítico de la luz visible; sin embargo, no existe una relación directa entre la actividad y el contenido de dopaje de N [7]. Como se describió anteriormente, el aumento en el rendimiento fotocatalítico de TiEN*0.5 podría atribuirse a varios factores como la estructura de la fase anatasa pura, tamaño de cristalito pequeño (9.3 nm), área superficial específica alta ($102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamaño de poro grande (8.7 nm), mayor grado de cristalinidad y una mejor respuesta óptica en comparación con el TiO_2 sin dopar. Un aumento en el grado de la anatasa cristalizada en TiEN*0.5 podría facilitar la transferencia de los fotoelectrones del bulk a la superficie y, por lo tanto, inhibir su recombinación con los huecos fotogenerados, lo que aumentaría la eficiencia cuántica [7].

La estimación de la concentración de 4-NF fotorreducida fue hecho por espectroscopía UV-visible siguiendo la desaparición de la banda de absorción a 400 nm en medio alcalino.

Siguiendo el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, las curvas de la **Figura 2.8(c)** se ajustaron a una cinética de orden cero (**Figura 2.8(d)**) usando la ecuación $[C] = [C_0] - kt$. Donde C_0 es la concentración inicial de 4-NF, k es la constante de velocidad aparente (se puede calcular a partir del ajuste lineal de $[C]$ versus t y c) es la concentración restante en el tiempo t . Una cinética de orden cero indica que la velocidad de desaparición del compuesto nitroaromático se mantiene a medida que avanza el tiempo y es independiente de la concentración de 4-NF [23]. Las representaciones correspondientes de C en función del tiempo de reacción y las constantes de velocidad de reacción k se calculan y se muestran en la **Figura 2.8(d)**. La constante de velocidad para el material $TiEN*0.5$ fueron aproximadamente tres veces más altas para el material TiO_2 prístino. Este comportamiento se atribuye al hecho de que el material está activo en la región visible, lo que aumenta de manera eficiente la absorción de luz y proporciona una transferencia de carga más eficiente, lo que aumenta la actividad fotocatalítica.

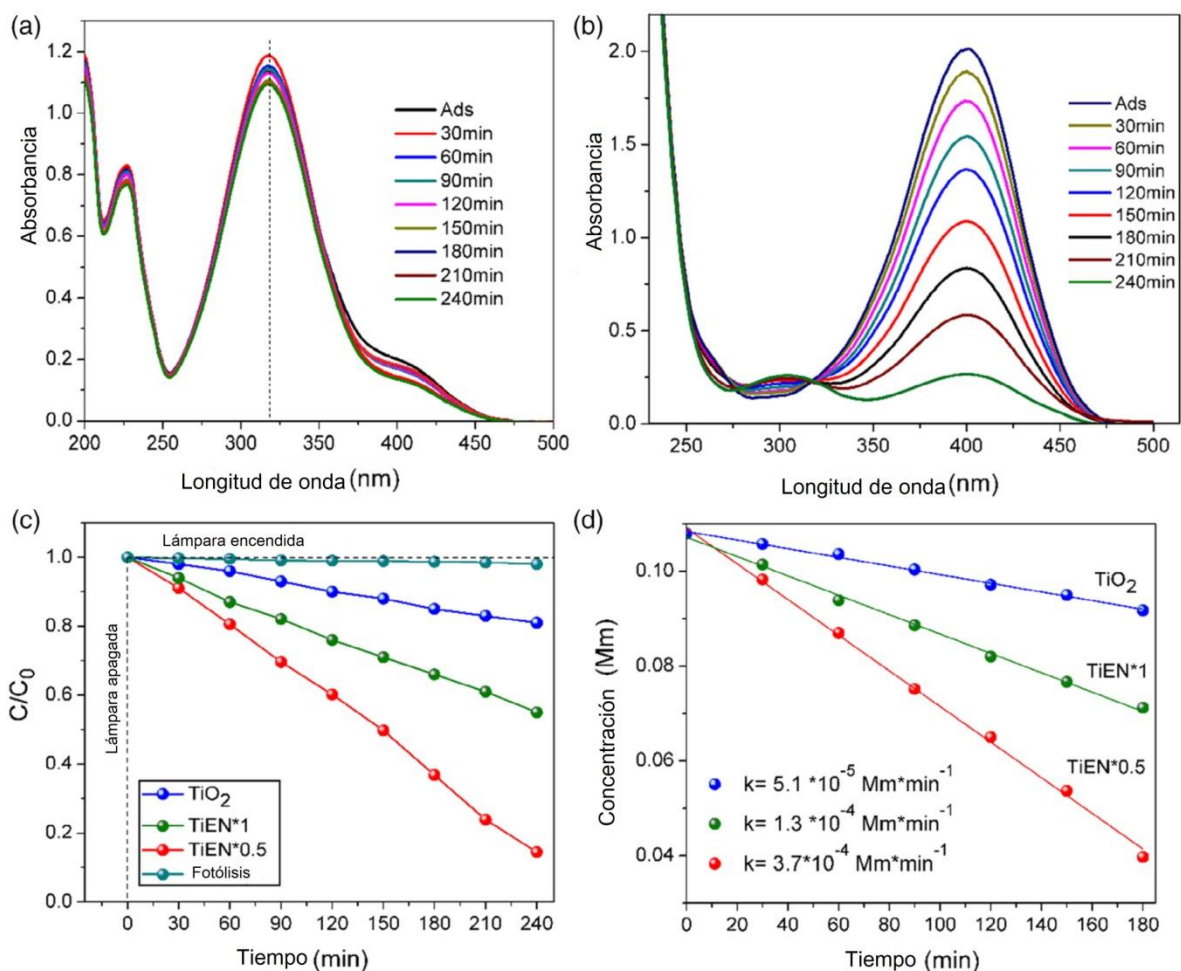


Figura 2.8: (a) Fotólisis de 4-NF después de 2 horas de irradiación (b) Espectros de absorción en la fotorreducción de 4-NF en presencia de Na_2SO_3 usando el fotocatalizador TiEN*0.5 (c) Gráfico C/C_0 en función del tiempo de la fotorreducción de 4-NF y (d) Gráfico de cinética de orden cero de la fotorreducción de 4-NF.

2.5.1 Análisis de fotoluminiscencia (FL)

El análisis de FL se ha utilizado comúnmente para la investigación de la eficiencia de la captura de portadores de carga, la inmigración y los comportamientos de transferencia de los pares electrón-hueco fotoexcitados en los semiconductores [24]. La **Figura 2.9** muestra una comparación de los espectros de emisión de FL de TiO_2 puro y TiO_2 dopado con N. Se puede observar una señal amplia en los espectros de emisión excitónica de 300 a 500 nm en muestras de TiO_2 , TiEN*0.5 y TiEN*1 como resultado de la transición de excitones, como electrones fotoinducidos atrapados por vacantes y defectos de O, así como la recombinación de electrones fotoinducidos y huecos [25].

La intensidad de FL de las muestras de TiO₂ dopadas con N son consistentemente más bajas que las de TiO₂ puro. La intensidad de FL en muestras de TiEN aumenta con el mayor contenido de N. Dado que la emisión de FL proviene de la recombinación de electrones y huecos excitados, la menor intensidad de FL indica una menor tasa de recombinación de pares de electrones fotogenerados bajo irradiación de luz visible, lo que también puede implicar una mayor actividad fotocatalítica del TiO₂ modificado con N. De acuerdo con estos resultados, una concentración óptima de dopaje puede mejorar el rendimiento fotocatalítico debido a una mayor separación de pares de electrones fotogenerados con un espacio adecuado para inhibir su recombinación. Sin embargo, el exceso de N actuaría como centro de recombinación para pares de electrones y huecos [26]. Esta desactivación eficiente de la FL puede atribuirse al hecho de que los electrones excitados pueden transferirse desde la BV a los nuevos niveles de defectos introducidos por el dopaje de N que existen cerca del mínimo de la BV, para finalmente pasar a la banda de conducción (BC). Luego, a través del proceso de transferencia de electrones desde la superficie del semiconductor al grupo nitro de la molécula, hasta la formación de 4-AF. Simultáneamente, la reacción entre los iones sulfito (SO₃²⁻) y los huecos fotogenerados para formar radicales sulfito (SO₃^{•-}) tiene lugar y, por lo tanto, induce una disminución en la velocidad de recombinación de los portadores de carga.

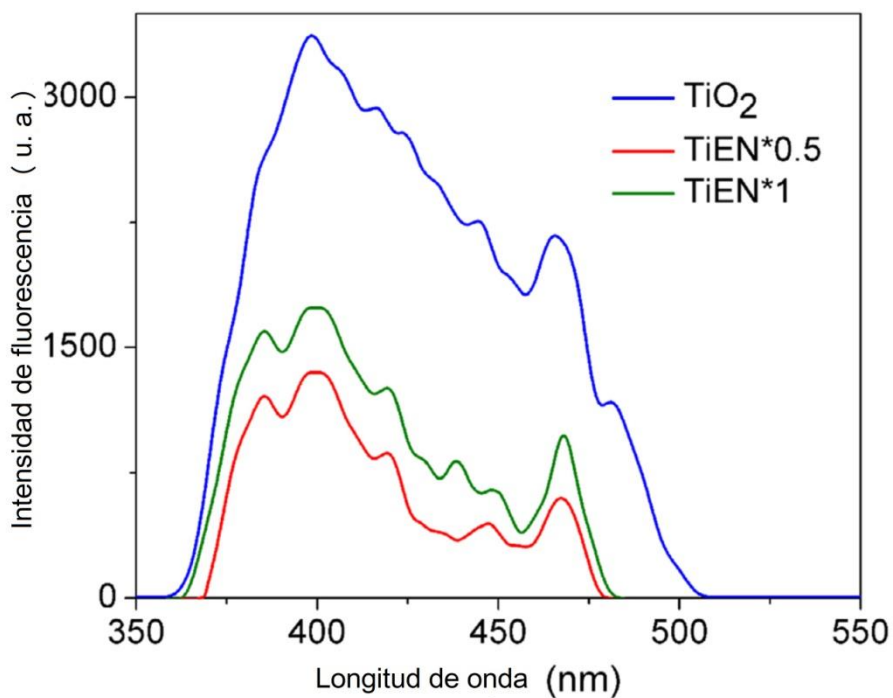


Figura 2.9: Espectro de FL de TiO₂, TiEN*0.5 y TiEN*1.

2.5.2 Efectos de la variación de parámetros operativos en la fotorreducción de 4-NF

Además, se realizaron experimentos fotocatalíticos para estudiar el efecto de la variación del electrolito, la cantidad de fotocatalizador y cantidad de agente de sacrificio.

2.5.2.1 Efecto de la cantidad de fotocatalizador

La **Figura 2.10** muestra el efecto de la masa del fotocatalizador (25 – 200 mg) en la reducción fotocatalítica de 4-NF para diferentes intervalos de tiempo de iluminación. Las reacciones fotocatalíticas heterogéneas generalmente muestran un aumento en la eficiencia con la cantidad de fotocatalizador [27]. El porcentaje de reducción fotocatalítica aumenta gradualmente con el que tiene mayor cantidad de $TiEN*0.5$. El porcentaje de fotorreducción de 4-NF fue del 34%, 85%, 72% y 57% al aumentar la cantidad de fotocatalizador a 25, 50, 100 y 200 mg, después de 240 minutos de iluminación, respectivamente. Esta máxima eficiencia alcanzada con 50 mg puede atribuirse a una cantidad óptima en masa, donde la luz emitida por la lámpara puede ser absorbida al máximo por el fotocatalizador [28].

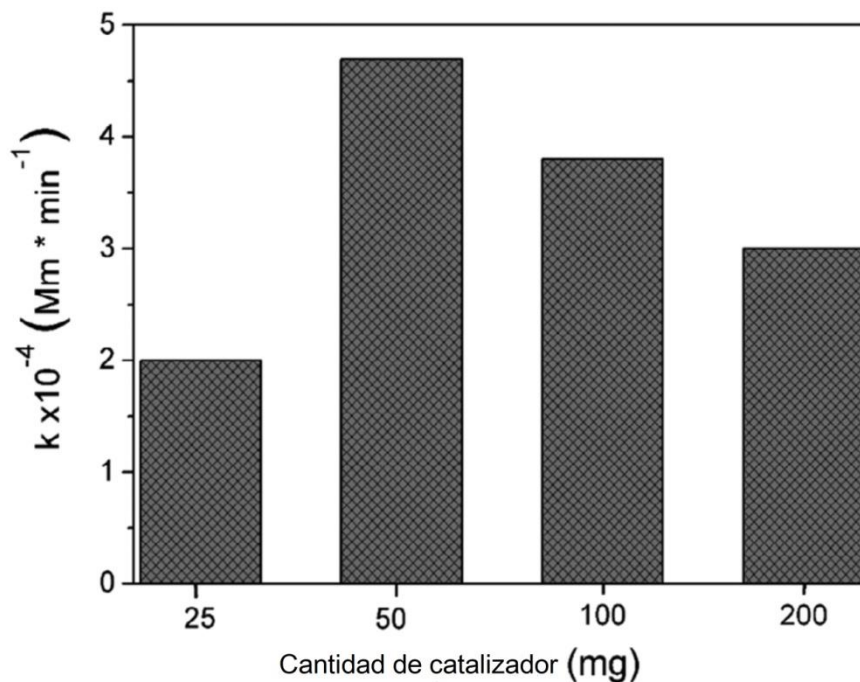


Figura 2.10: Efecto de la cantidad de catalizador en la fotorreducción de 4-NF a 4-AF.

2.5.2.2 Efecto de la cantidad de agente de sacrificio

Entre los numerosos compuestos ampliamente utilizados como reactivos donantes (agentes de sacrificio), el Na_2SO_3 ha sido utilizado por varios autores [20]. El propósito es disminuir la recombinación de par electrón-hueco (e^- / h^+) generado durante el proceso fotocatalítico. Se sabe que el Na_2SO_3 atrapa huecos y dona electrones formando radicales sulfito ($\text{SO}_3^{\bullet-}$), que finalmente se oxidan a iones sulfato (SO_4^{2-}); esto permite una mayor disponibilidad de electrones fotogenerados en la reacción para reducir el 4-NF a 4-AF. Para determinar el efecto del Na_2SO_3 en el rendimiento fotocatalítico, se varió la cantidad de sulfito (50 – 300 mg) manteniendo fijos otros parámetros de la reacción (0.1 g de TiEN*0.5 / 0.2 L, [4-NF] 0.1 mmol L⁻¹). En la **Figura 2.11(a)**, las constantes de velocidad (k) se representan en función de la concentración de sulfito. Se sabe que el pH en una solución altera los estados de carga superficial del fotocatalizador y la molécula objetivo, cambiando así la atracción electrostática. Los resultados mostrados en la **Figura 2.11(b)** indican un aumento lineal en el pH de la solución al aumentar la cantidad de Na_2SO_3 . Los valores de pH obtenidos fueron 4.7, 5.8, 6.6 y 9.5 para 50, 100, 200 y 300 mg de Na_2SO_3 , respectivamente. El pH está relacionado con las propiedades superficiales de los óxidos semiconductores y puede explicarse con base en el punto de carga cero (ZPC), que es 6.5 ± 0.3 para TiO_2 [29]. La superficie de TiO_2 tiene una carga positiva por debajo de pH 6.5 y, por encima de este valor, la superficie tiene carga negativa. El pK_a del 4-NF es 7.15, por lo que está cargado negativamente a valores de pH superiores a 8 y neutros por debajo de pH 6. La reducción fotocatalítica fue lenta a valores de pH inferiores a 6.4 (50 – 100 mg de Na_2SO_3). Cuando el valor del pH aumentó a 7.2 (200 mg de Na_2SO_3), la tasa de reducción aumentó notablemente. Esto se debe principalmente al acoplamiento mejorado entre las moléculas de 4-NF desprotonadas y al fotocatalizador cargado positivamente que elimina la repulsión electrostática de 4-NF a valores de pH más bajos. Finalmente, un aumento en el pH de la solución a 8.5 (300 mg de Na_2SO_3) disminuyó la tasa de reducción fotocatalítica porque la superficie de TiEN*0.5 está cargada negativamente, por lo que rechaza las moléculas de 4-NF cargadas de la misma manera y reduce la cantidad de sitios de adsorción disponibles para 4-NF. Es evidente que el cambio en el pH de la solución tiene un efecto crítico en la fotorreducción del 4-NF, que afecta directamente las propiedades de carga superficial del fotocatalizador y la adsorción de contaminantes [30].

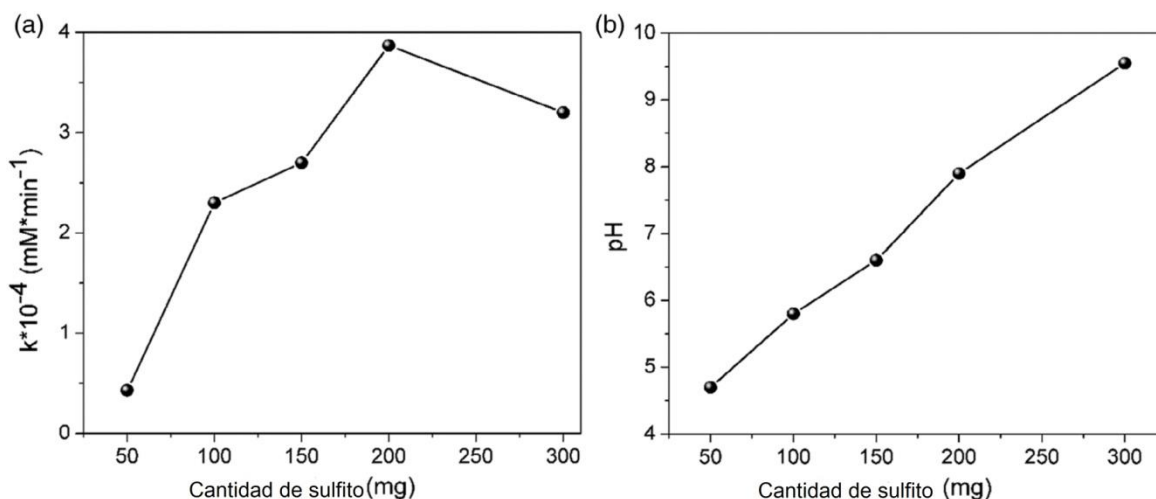


Figura 2.11: Efecto de la cantidad de Na_2SO_3 en (a) constante de velocidad cinética aparente y (b) pH de la solución en la fotorreducción de 4-NF usando fotocatalizador $\text{TiEN} \cdot 0.5$.

2.5.2.3 Efecto del electrolito en la velocidad de fotorreducción de 4-NF

Con el fin de determinar el efecto del electrolito en la reducción fotocatalítica de 4-NF bajo luz visible utilizando los materiales dopados con N, se llevaron a cabo experimentos agregando cierta cantidad de metanol a la solución de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_3$, utilizada para las reacciones fotocatalíticas descritas anteriormente, y manteniendo los otros parámetros constantes (0.2 g de Na_2SO_3 , 0.1 g de $\text{TiEN} \cdot 0.5$ /0.2 L, [4-NF] 0.1 mmol L^{-1}). El metanol se usa ampliamente para capturar los h^+ , así como para atrapar los radicales OH^\bullet libres o absorbidos. En la **Figura 2.12(a)** se muestra un espectro típico de UV-visible relacionado con la formación de la banda de absorción de 4-AF a 318 nm, confirmando la presencia de este compuesto. Un 87% de la fotorreducción de 4-NF tiene lugar a aproximadamente 60 minutos en presencia de metanol en la mezcla de reacción, mientras que en ausencia de metanol, el tiempo es cercano a los 240 minutos. La **Figura 2.12(b)** muestra la constante de velocidad de reacción estimada para la muestra de $\text{TiEN} \cdot 0.5$. Se observa un aumento de casi siete veces la velocidad de reacción en presencia de metanol en comparación con la fotorreducción realizada en su ausencia. El aumento de la actividad fotocatalítica de los materiales puede explicarse por el papel vital del metanol en esta reacción, con una disminución efectiva de los huecos disponibles (el metanol actúa como atrapador de huecos) y una disminución en la tasa de recombinación de pares de electrón-hueco [31, 32].

Por lo tanto, la adición de agentes de sacrificio como el sulfito y metanol a los medios de

reacción, causan un efecto sinérgico durante el proceso fotocatalítico que actúa como atrapadores de huecos, permitiendo una mayor cantidad de electrones fotogenerados disponibles que se transfieren directa y más rápidamente a las moléculas de 4-NF en el agua, conduciendo así a un aumento en el proceso de reducción.

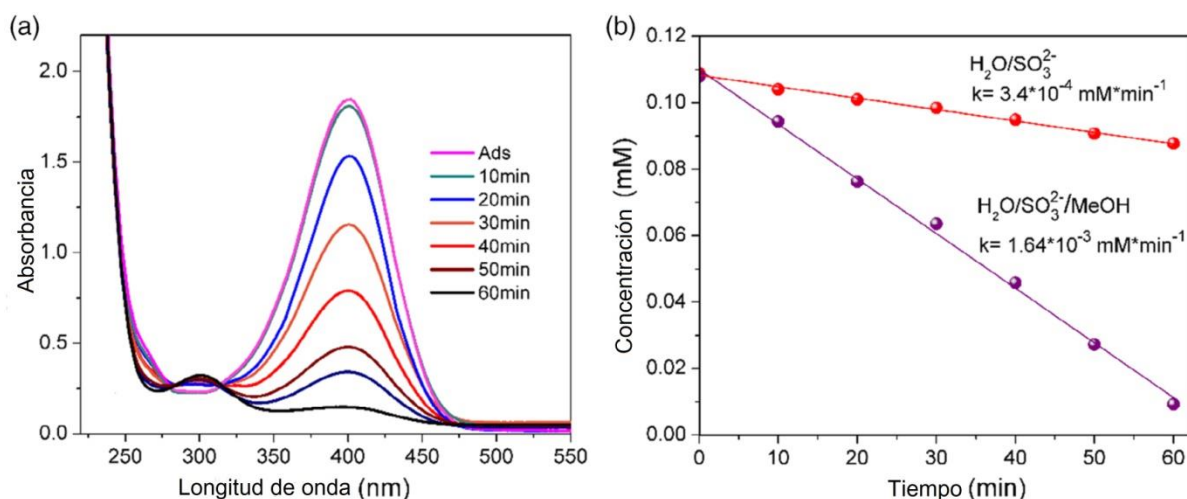


Figura 2.12: Espectro UV-visible de la fotorreducción de 4-NF con el catalizador TiEN*0.5 en un medio de reacción que contiene dos agentes de sacrificio (H₂O / NaSO₃ / metanol) y (b) Gráfico de reacción cinética de orden cero.

2.6 Prueba de reciclaje

Uno de los factores más críticos para la utilidad práctica de un fotocatalizador es su reciclaje y estabilidad durante las reacciones. Aquí también se estudió el reciclaje del fotocatalizador para varias corridas de fotorreducción. Después de cada ejecución, el polvo del fotocatalizador se lavó con agua desionizada y se secó a 60 °C durante 1 h para ser reutilizado. Este procedimiento se repitió durante las tres corridas dentro de intervalos de tiempo de 30 a 240 min. La conversión de 4-NF para el primer ciclo fue del 83% (**Figura 2.13**). Aunque el grado de fotoactividad de TiEN*0.5 disminuyó en el segundo y en el tercer ciclos, la conversión fue del 78% después del tercer ciclo, lo que indica que TiEN*0.5 muestra un excelente potencial para aplicaciones ambientales prácticas.

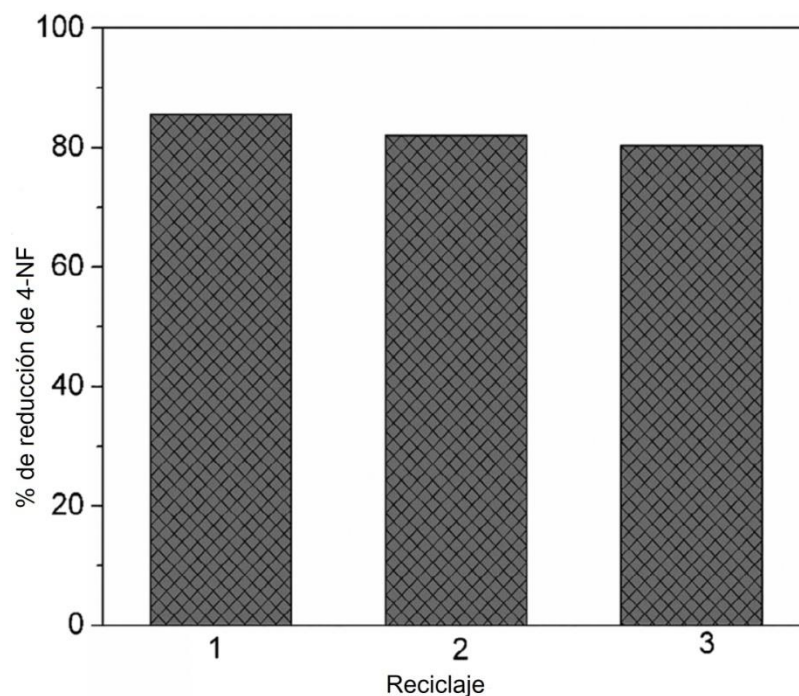


Figura 2.13: Pruebas de reciclaje hasta tres veces sobre TiEN*0.5.

2.7 Proceso de reducción fotocatalítica del 4-NF

Se propuso una serie de reacciones que tienen lugar en un patrón secuencial tras la exposición a la luz visible. La absorción de fotones inicia la excitación electrónica con la energía igual o mayor que la energía de banda prohibida de TiEN*0.5, generando pares e^- / h^+ tras la exposición de la luz visible. La banda inducida por N cerca de la BV en la muestra de TiEN*0.5 también contribuye a la separación efectiva de la carga de los agujeros que se promueven fácilmente, y finalmente, se excitan a la BC de TiEN*0.5 por absorción de luz visible. Además, algunos de los huecos de la banda inducida por el N pueden generar OH^\cdot altamente reactivo. El potencial de oxidación de H_2O/O_2 es 1.29 eV, lo que significa que el h^+ fotoinducido del TiEN*0.5 (2.78 eV) puede reaccionar con el H_2O para producir $\frac{1}{2}O_2$ y $2H^+$. Debido a su posición, los huecos de la BV del TiEN*0.5 también pueden oxidar a los iones sulfito (SO_3^{2-}) a radicales sulfito (SO_3^\cdot), que finalmente produce iones sulfato SO_4^{2-} ($SO_3^\cdot/SO_3^{2-} = 0.623$ eV), y así la recombinación de los portadores de carga disminuye. Sin embargo, los electrones de la BC del TiEN*0.5 pueden transferirse a las moléculas de 4-nitrofenolato y reducir el grupo nitro mediante una secuencia de transferencia de electrones y reacciones de protonación de e^- / h^+ [Figura 2.14(a)].

Por lo tanto, se puede especular que la vía de reacción es la comúnmente reportada en literatura [33], considerando que en medio alcalino, las especies son iones SO_3^{2-} y 4-nitrofenolato, y todo el proceso de reducción involucra la combinación de adsorción de átomos de hidrógeno y remoción de moléculas de agua.

La **Figura 2.14(b)** muestra las reacciones generales para la reducción de 4-NF a 4-AF. Brevemente, en presencia de exceso de Na_2SO_3 , el 4-NF se desprotona fácilmente en iones 4-nitrofenolato (iones 4-NFato), luego una serie de hidrogenación en iones 4-nitrosfenolato (4-NSF), seguidamente en iones 4-hidroamilaminofenolato (4-HAMF), y finalmente, a iones 4-aminofenolato (4-AMF). Se puede concluir, que el dopaje de TiO_2 con N da como resultado una absorción prolongada hacia el rango visible, suprime la recombinación de carga fotogenerada, y el aumento en el área de superficie de $\text{TiEN}^*0.5$ ayuda en la transferencia rápida de electrones a través del semiconductor, lo que resulta el rendimiento fotocatalítico mejorado del fotocatalizador hacia la reducción de 4-NF.

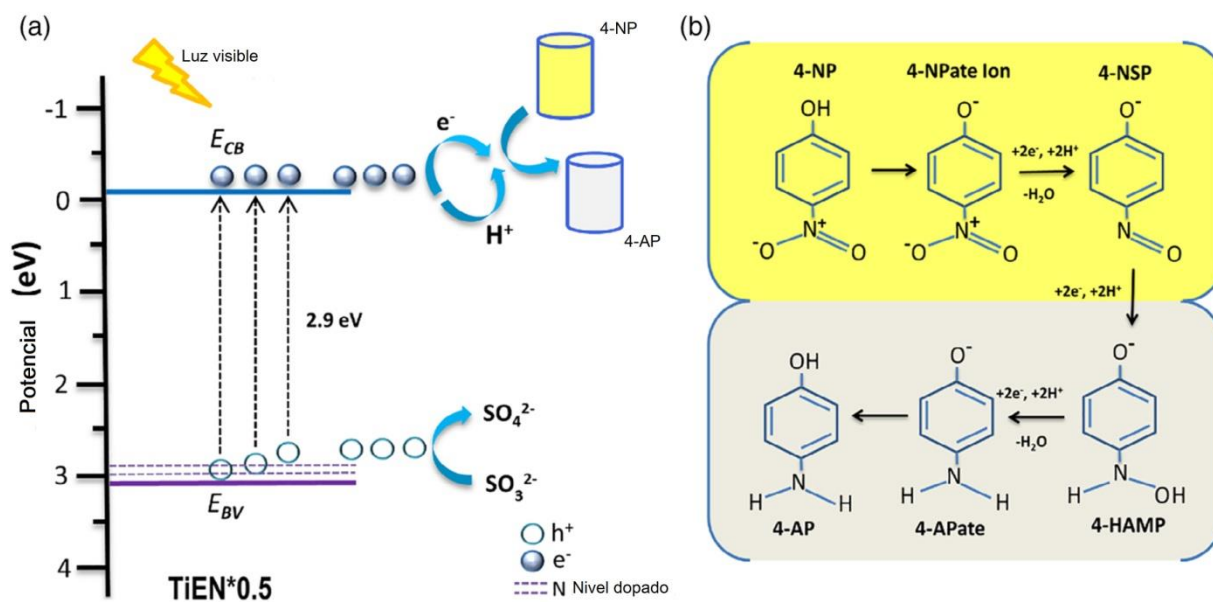


Figura 2.14: (a) Proceso fotocatalítico para la fotorreducción de 4-NF a 4-AF con fotocatalizadores de $\text{TiEN}^*0.5$ y (b) Posible mecanismo para la fotorreducción de 4-NF a 4-AF.

2.8 Conclusiones

Las partículas de TiO_2 dopadas con nitrógeno se sintetizaron con éxito mediante el método sol-gel asistido por microondas en presencia de etilendiamina. Los análisis de DRX y de XPS confirmaron la presencia de N en las partículas de TiO_2 dopadas con N. Las muestras de TiEN mostraron una fuerte absorción de luz visible hasta 550 nm como resultado de las especies de N dopadas y las vacantes de O inducidas por dopaje. Las muestras dopadas con TiEN obtenidas exhibieron una actividad fotocatalítica mejorada en la reducción de 4-NF bajo irradiación de luz visible, aproximadamente cuatro veces mayor que con TiO_2 sin dopar. La actividad fotocatalítica superior de luz visible de TiEN en comparación con TiO_2 surgió tanto del nivel adecuado de dopaje de N como de la separación eficiente de electrones y huecos. La adición de metanol mejoró el proceso de reducción de 4-NF en presencia de Na_2SO_3 . El efecto sinérgico de estos dos agentes actúa en conjunto para evitar la oxidación de 4-AF mediante la captura de huecos fotogenerados y, por lo tanto, aumenta la reacción de fotorreducción. La velocidad de reducción es casi siete veces mayor para el fotocatalizador $\text{TiEN}^*0.5$ en presencia de una mezcla de metanol y sulfito. Las pruebas de reciclaje confirmaron que los fotocatalizadores de TiEN preparados eran estables y altamente eficientes para la reducción fotocatalítica de 4-NF. Por lo tanto, en este trabajo, se demostró que el N podía lograr un rendimiento significativo de fotorreducción de 4-NF en el rango visible al dopar al TiO_2 .

2.9 Referencias

- [1] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and experiment; *Chem. Phys.*, 339 (2007) 44–56.
- [2] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 47 (2008) 1766–1769.
- [3] A. Estrella González, M. Asomoza, U. Arellano, S. Cipagauta Díaz, S. Solís, Preparation and characterization of phosphate-modified mesoporous TiO₂ incorporated in a silica matrix and their photocatalytic properties in the photodegradation of Congo red; *Front. Mater. Sci.*, 11 (2017) 250–261.
- [4] H. Lee, M. Kang, Synthesis of N-doped TiO₂ particles from aquaethylenediaminetitanium(IV) hydroxide complex and their optical properties on dye-sensitized solar cells; *J. Sol-Gel Sci, Technol.*, 69 (2014) 325–337.
- [5] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst; *Water Res.*, 38 (2004) 3001–3008.
- [6] A. Michmerhuizen, K. Rose, W. Annankra, D.A.Vander Griend, Radius ratio rule rescue; *J. Chem. Educ.*, 94 (2017) 1480–1485.
- [7] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst; *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 5301–5309.
- [8] G. Liu, H.G. Yang, X. Wang, L. Cheng, J. Pan, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Visible light responsive nitrogen doped anatase TiO₂ sheets with dominant {001} facets derived from TiN; *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 12868–12869.
- [9] M.D Donohue, G.L. Aranovich, A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids; *Fluid Ph. Equilibria*, 158-160 (1999) 557–563.
- [10] R. Kun, S. Tarján, A. Oszkó, T. Seemann, V. Zöllmer, M. Busse, I. Dékány, Preparation and characterization of mesoporous N-doped and sulfuric acid treated anatase TiO₂ catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination; *J. Solid. State Chem.*, 182 (2009) 3076–3084.
- [11] M.S. Akple, J. Low, Z. Qin, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Yu, S. Liu, Nitrogen-doped TiO₂ microsheets with enhanced visible light photocatalytic activity for CO₂ reduction; *Chin.*

J. Catal., 36 (2015) 2127–2134.

[12] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report); Pure Appl. Chem., 87 (2015) 1051–1069.

[13] Y.Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar, Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: prediction of the reaction paths via conceptual DFT; Chem. Eng. J., 184 (2012) 113–124.

[14] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations; J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 11414–11419.

[15] M.M. Mohamed, M.S. Al-Sharif, Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO₂ photocatalysts synthesized by hybrid templates; Appl. Catal. Environ. 142-143 (2013) 432–441.

[16] A. Zaleska, Doped-TiO₂: A review; Recent Patents Eng., 2 (2008) 157–164.

[17] H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang, J. Yao, A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol–gel method; Appl. Surf. Sci., 344 (2015) 112–118.

[18] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, L. Yang, Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity; Arabian J. Chem., 9 (2016) S1706–S1711.

[19] J-h. Xu, W.-L. Dai, J. Li, Y. Cao, H. Li, H. He, K. Fan, Simple fabrication of thermally stable apertured N-doped TiO₂ microtubes as a highly efficient photocatalyst under visible light irradiation; Catal. Commun., 9 (2008) 146–152.

[20] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, Characterization and mechanism analysis of N doped TiO₂ with visible light response and its enhanced visible activity. Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 3244–3248.

[21] S. Cipagauta, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, TiO₂ xerogels prepared by modified sol–gel method with ethylenediamine are photoactive for the 4-nitrophenol photoreduction; J. Sol-Gel Sci. Technol., 72 (2014) 428–434.

[22] S. Cipagauta-Díaz, A. Estrella-González, R. Gómez, Heterojunction formation on InVO₄/N-TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity for reduction of 4-NP; Mater. Sci. Semicond. Process., 89 (2019) 201–211.

-
- [23] A. Hernández-Gordillo, A.G.Romero, F. Tzompantzi, R. Gómez, Kinetic study of the 4-nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS; *Appl. Catal. Environ.*, 144 (2014) 507–513.
- [24] S. Liu, J. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec M, Fluorinated semiconductor photocatalysts: tunable synthesis and unique properties; *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 173 (2012) 35–53.
- [25] H. Wang, G. Yi, M. Tan, X. Zu, H. Luo, X. Jiang, Initial reactant controlled synthesis of double layered TiO₂ nanostructures and characterization of its spectra of absorption and photoluminescence; *Mater. Lett.*, 148 (2015) 5–8.
- [26] J. Wang, D.N. Tafen, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi M. Li, N. Wu, Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts; *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 12290–12297.
- [27] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts; *J. Hazard Mater.*, 141 (2007) 581–590.
- [28] K.M. Parida, N. Sahu, N.R. Biswal, B. Naik, A.C. Pradhan, Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light; *J. Colloid Interface Sci.*, 318 (2008) 231–237.
- [29] P. Leroy, C. Tournassat, M. Bizi, Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles; *J. Colloid Interface Sci.*, 356 (2011) 442–453.
- [30] A. Salabat, F. Mirhoseini, Applications of a new type of poly(methyl methacrylate)/TiO₂ nanocomposite as an antibacterial agent and a reducing photocatalyst; *Photochem. Photobiol. Sci.*, 14 (2015) 1637–1643.
- [31] D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, D. Ramírez-Ortega, R. Gómez, Improving photocatalytic reduction of 4-nitrophenol over ZrO₂–TiO₂ by synergistic interaction between methanol and sulfite ions; *New J. Chem.*, 41 (2017) 12655–12663.
- [32] S. Challagulla, R. Nagarjuna, R. Ganesan, S. Roy, Role of solvents on photocatalytic reduction of nitroarenes by sol–gel synthesized TiO₂/zeolite-4A; *J. Porous Mater.*, 22 (2015) 1105–1110.
- [33] R.R. Nasaruddin, T. Chen, J. Li, N. Goswami, J. Zhang, N. Yan, J. Xie, Ligands modulate reaction pathway in the hydrogenation of 4-nitrophenol catalyzed by gold nanoclusters; *ChemCatChem*, 10 (2018) 395–402.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de ZnAlFe-MMOs

Los materiales HDL que contienen ZnAlFe a una relación molar (MR) $Zn^{2+}/(Al^{3+} + Fe^{3+})$ de 3 se prepararon a pH constante por el método de coprecipitación, usando soluciones acuosas de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.15 M), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.03 M) y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.02 M) (Reactivo analítico JT Baker) y una composición de peso inicial de $Zn^{2+} = 75\%$, $Al^{3+} = 15\%$ y $Fe^{3+} = 10\%$. Los volúmenes correspondientes de soluciones que contienen los compuestos precursores se añadieron a un recipiente reactor de vidrio de 1L. Luego, el pH de la solución se ajustó a 9 añadiendo urea (NH_2CONH_2 , 0.1 M) (Sigma-Aldrich) como agente precipitante para llevar a cabo la hidrólisis. La suspensión resultante se agitó vigorosamente durante 4 h a 90 °C y se mantuvo a reflujo durante 36 h. Los materiales obtenidos se filtraron y se lavaron con agua desionizada, se secaron a 100 °C durante 12 h en flujo de aire (2 mL s^{-1}). Algunas muestras se prepararon en presencia de Cit ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 5 mM) u Ox ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, 5mM) (Merck Chemical Corporations). Se preparó una muestra de referencia ZnAl-MMO de la misma manera que se describe (Zn^{2+}/Al^{3+} MR = 3). Posteriormente los precursores de HDL fueron calcinados a 400 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min durante 12 h para obtener su correspondiente MMO.

3.2 Caracterización de ZnAlFe-MMOs

El S_{BET} de las muestras se midió con un equipo Micromeritics ASAP 2020 a -196 °C, con desgasificación al vacío a 100 °C durante 8 h antes de las mediciones; los valores de S_{BET} se calcularon usando la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los patrones de difracción de rayos X en polvo de los ZnAlFe-MMO se obtuvieron a temperatura ambiente usando un equipo Bruker D2 Phaser con un difractor detector LynxEye. Los patrones se adquirieron en el rango 2θ entre 8° - 65° empleando un paso de $0.01^\circ \text{ s}^{-1}$, utilizando $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) como fuente de radiación. La identificación de los picos de difracción de los patrones XRD se llevó a cabo utilizando la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés). Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras se analizaron de 190 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro VARIAN Cary-100 con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-301) utilizando $BaSO_4$ como referencia. La caracterización morfológica de

las muestras de ZnAlFe-MMO se realizó en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío (LVSEM) JEOL JSM-6610LV a 20 kV, equipado con un espectroscopio de rayos X dispersivo de energía (EDS, INCAX-act-Oxford). La cantidad de Zn, Al, Fe y As en las muestras se determinó por llama de espectrometría de absorción atómica (AAS) usando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AANALYST-700, en modo de llama.

Los análisis de fotoelectrones de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de fotoelectrones Thermo K-Alpha equipado con una fuente de rayos X con ánodo de aluminio (Al-K α) con una energía, $h\nu = 1486.68$ eV. Las muestras se depositaron en un cinta scotch conductora y se estudiaron sin ningún tratamiento previo. El tamaño del punto de la fuente XPS en la muestra fue de 400 μm . La presión base de la cámara de análisis fue de 10^{-9} mbar; se aplicó un haz de iones de Ar a las muestras para reducir las cargas electrostáticas, mientras que la presión se incrementó hasta 10^{-7} mbar para el análisis. Las muestras se ubicaron en cintas de Al en un portamuestras de acero inoxidable, que permanecieron en una cámara de preanálisis durante aproximadamente 1 h a 10^{-3} mbar antes de ingresar a la cámara de análisis. El pico de energía Au4f $_{7/2}$ a 84.0 ± 0.1 eV y la posición de línea Ag3d $_{5/2}$ de XPS (368.22 eV) se usaron para calibrar la escala de energía de enlace BE (Binding Energy) del espectrómetro.

La microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se realizó con un microscopio JEOL 2100F, equipado con un goniómetro doble GATAN con un grado de inclinación ($\pm 22^\circ$). La transformada de Fourier rápida (Fast Fourier Transform o FFT) del análisis de imágenes HRTEM se realizó con el programa de software Digital Micrograph versión 2.x.

Los espectros Raman se registraron en un sistema LabRAM HR Raman (Horiba Jobin Yvon), equipado con dos rejillas de monocromador y un detector de dispositivo de carga acoplado. Un gratinado de 1800 g mm^{-1} y un orificio de 100 μm dan como resultado una resolución espectral de 1.5 cm^{-1} . El espectrógrafo se acopló a un microscopio de imágenes con aumentos de 10x, 50x y 100x. La línea de láser He-Ne a 632.8 nm se usó como fuente de excitación. Se realizaron varias medidas, ajustando la fluencia del láser para asegurar que se minimizaba su calentamiento y no alterara la muestra. Las mediciones se tomaron en una geometría de retrodispersión, con un aumento de 50x. El tiempo de adquisición fue de 180 s, con 4 acumulaciones.

3.3 Adsorción de As(III) y experimentos fotocatalíticos

Los experimentos de adsorción de As(III) sobre los materiales ZnAlFe-MMO se llevaron a cabo a 25°C utilizando 250 mL de As(III) 0.525 mM (NaAsO₂, 96.7% Sigma-Aldrich) y 1 g L⁻¹ de MMO en un reactor termostático y agitado magnéticamente. El pH de inicial se ajustó a 7 mediante la adición de HClO₄ diluido (1 M, Aldrich) y la suspensión resultante se sonicó durante 2 min usando un baño ultrasónico digital Branson 2800. La mezcla de reacción se agitó a 700 rpm bajo flujo de aire (1 mL s⁻¹) durante 60 min en la oscuridad antes de la irradiación UV-Vis para permitir establecer el equilibrio de adsorción-desorción de As(III).

En los experimentos fotocatalíticos, la irradiación se realizó en un fotorreactor de cuarzo (Photochemical Reactors Ltd.) provisto de una lámpara de mercurio de presión media (125 W, emisión máxima 366 nm, con emisiones menores a 245, 254, 265, 280, 302, 313, 408, 436 y 546 nm) rodeados por una chaqueta de vidrio termostática a 25 °C ($\lambda \geq 320$ nm) actuando como filtro IR. La lámpara se encendió previamente y se estabilizó durante 30 min en otra inserción de chaqueta termostaticada en el fotorreactor. Periódicamente, se tomaron muestras de 3 mL de las suspensiones y se filtraron a través de membranas Millipore de 0.2 μm antes del análisis. Todos los experimentos se realizaron al menos por duplicado y se promediaron los resultados. El error experimental nunca fue superior al 5%, según lo calculado por la desviación estándar entre los experimentos replicados. Las medidas actinométricas se realizaron en el fotorreactor por el método del ferrioxalato en las mismas condiciones que los experimentos fotocatalíticos; se calculó el flujo de fotones por unidad de volumen incidente en la pared de la celda ($q_{n,p}^0/V$) de 46.8 $\mu\text{einsteins s}^{-1} \text{L}^{-1}$. El grado de oxidación de As(III) se evaluó espectrofotométricamente midiendo la concentración de As(V) utilizando el método de arsenomolibdato con medición a 868 nm [1]; el límite de cuantificación fue de 0.1 mg L⁻¹. El total de As en solución se determinó mediante una modificación de este método descrito por Levy et al., [2]. Se usó un espectrofotómetro PG T80 + UV/Vis con celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de trayectoria para las mediciones espectrofotométricas.

3.3.1 Generación de radical hidroxilo (HO•)

El radical HO• generado por el material en ausencia de As se evaluó mediante el siguiente procedimiento [3]: la cumarina (10 mM, Sigma-Aldrich) se disolvió en NaOH (1×10^{-3} M, Aldrich). Luego, se añadieron 200 mg del fotocatalizador correspondiente y la suspensión se agitó durante 60 min en la oscuridad. La suspensión se irradió con una lámpara de mercurio de presión media UV-Vis con una emisión máxima a 366 nm durante 60 min y se tomaron alícuotas de 5 mL cada 10 minutos. Los espectros de emisión de fluorescencia de las soluciones irradiadas se analizaron por fotoluminiscencia (excitación a 322 nm) usando un espectrómetro de fluorescencia SCINCO FS-2.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Propiedades texturales

Los valores de S_{BET} se determinaron en todas las muestras calcinadas, incluidas las preparadas en presencia de Cit u Ox (ver Tabla 3.1). La presencia de ácidos orgánicos durante la síntesis condujo a una disminución; durante la hidratación, se forma una estructura de hidrotalcita en capas y se acumulan partículas durante el crecimiento de los cristales en capas.

Tabla 3.1: S_{BET} y energía de banda prohibida (E_g) para las muestras de ZnAlFe-MMO

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	E_g (eV)
ZnAlFe-MMO	95	1.77
ZnAlFe-Cit-MMO	62	2.05
ZnAlFe-Ox-MMO	71	2.32

3.4.2 Espectros de difracción de rayos X

En la calcinación a temperatura moderada (400 °C), los precursores de HDL se convirtieron en MMO. En el patrón de DRX (**Figura 3.1**) es posible indicar picos en valores 2θ de 31.7°, 33.39°, 35.95°, 47.51°, 56.60°, 62.86° y 69°, atribuidos a las caras de difracción (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (201), respectivamente, zincita hexagonal (ZnO, tarjeta JCPDS no. 36-1451) [4] y hematita romboédrica (α -Fe₂O₃, tarjeta JCPDS no. 33-0664) [5]; no se aprecian fases de Al.

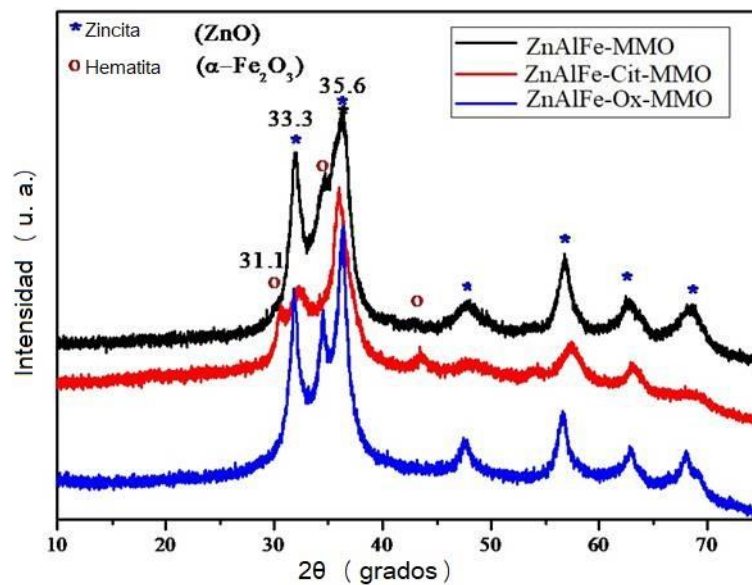


Figura 3.1: Patrones de DRX de ZnAlFe-MMOs puros o preparados en presencia de Cit y Ox.

3.4.3 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa

Los valores de E_g para las diversas muestras calcinadas se calcularon utilizando la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 1), donde R es la reflectancia del espectro de absorción de UV-Visible (**Figura 3.2**).

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

Los valores de E_g de las muestras se informan en la Tabla 3.1. La E_g es más baja para las muestras preparadas en ausencia de ácido orgánico y todos los valores de E_g son más bajos que los informados por ZnO puro (3.2 eV) y α -Fe₂O₃ (2.2 eV) [6].

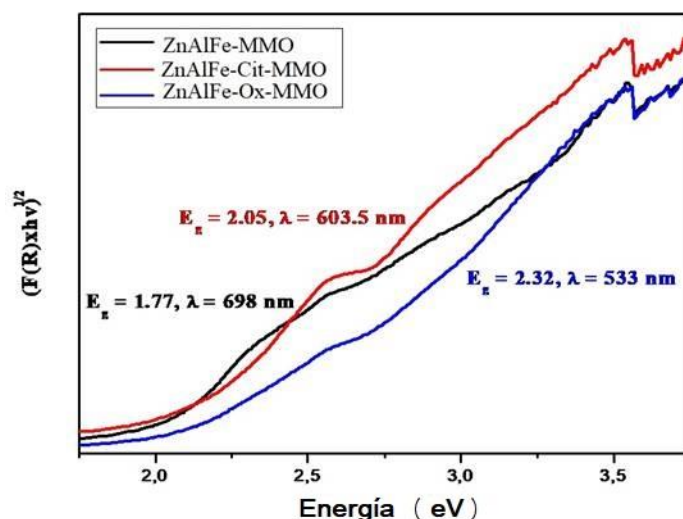


Figura 3.2: Espectro de Kubelka-Munk modificado para los espectros de ZnAlFe-MMOs puros o preparados en presencia de Cit y Ox.

3.4.4 Remoción de As(III) mediante adsorción

La evaluación de la adsorción para la eliminación de As(III) (0.525 mM) se realizó en experimentos por lotes a pH 7, utilizando 1 g L⁻¹ de ZnAlFe-MMO. Los resultados de remoción de As(III) después de 5 h en la oscuridad se indican en la Tabla 3.2. Se puede ver una buena correlación entre el S_{BET} y la adsorción de As(III). La muestra de ZnAl-MMO presenta la menor remoción de As(III) y las muestras con ácidos orgánicos también son menos eficientes que el ZnAlFe-MMO puro.

Tabla 3.2: Porcentaje de remoción de As(III) después de 5 h de agitación sin irradiar y valores de S_{BET} de las muestras.

Muestra	% de remoción de As(III)	S _{BET} (m ₂ g ⁻¹)
P25	9.7	50
ZnAl-MMO	6.5	96
ZnAlFe-MMO	65.9	95
ZnAlFe-Cit-MMO	58.0	62
ZnAlFe-Ox-MMO	64.0	71

3.4.5 Remoción de As(III) por adsorción y oxidación fotocatalítica simultánea

En los experimentos fotocatalíticos, la irradiación se realizó en un fotorreactor de cuarzo termostatzado provisto de una lámpara de mercurio de presión media (emisión máxima a 366 nm, con emisiones menores como se indica en la sección experimental. Después de 1 h de iluminación UV-Visible (con 1 h en la oscuridad antes de la irradiación), el As(III) se oxidó parcialmente a As(V), que se adsorbió en la superficie de ZnAlFe-MMO. Los resultados fotocatalíticos se muestran en la **Figura 3.3**, incluyendo P25 como referencia típica de TiO₂.

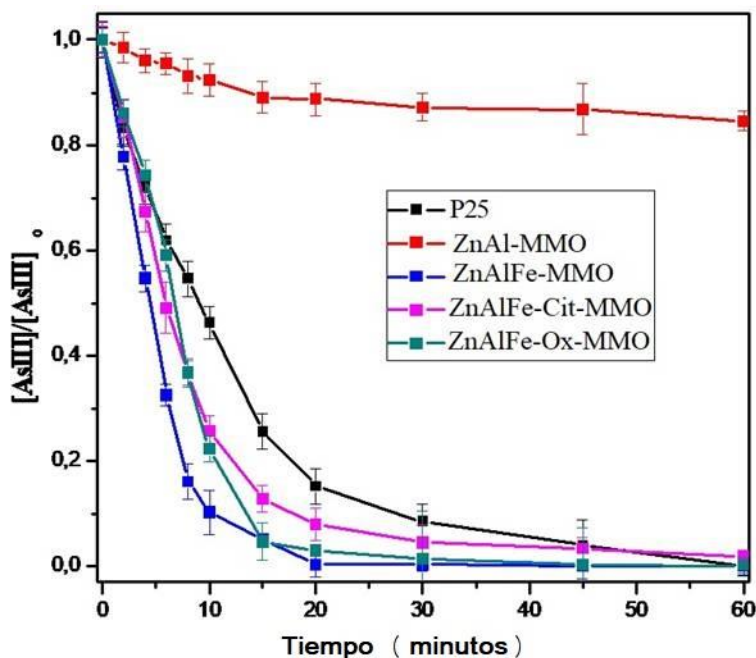


Figura 3.3: Perfiles temporales de concentración normalizada de As(III) para la remoción fotocatalítica de As(III) bajo irradiación UV-Visible sobre las muestras de P25, ZnAl-MMO y ZnAlFe-MMO. Condiciones: $[As(III)]_0 = 0.525$ mM, $[Fotocatalizador] = 1$ g L⁻¹, pH = 7, experimentos bajo O₂ (0.5 L min⁻¹), T = 25 °C, $q_{n,p}^0/V = 46.8$ μ einstein s⁻¹ L⁻¹.

Los puntos experimentales podrían ajustarse mediante la siguiente ecuación:

$$[As(III)] = [As(III)]_r \times e^{k_{app} \times t} + [As(III)]_\infty \quad (2)$$

La Tabla 3.3 muestra los resultados de la remoción de As(III) y los valores de la constante cinética de pseudo primer orden obtenidas ajustando los puntos experimentales con la ecuación

(2). Los resultados muestran que todos los ZnAlFe-MMO exhiben una mayor actividad fotocatalítica que P25. La baja fotoactividad de la muestra de ZnAl-MMO para la remoción de As(III) puede deberse a la falta de absorción de la muestra en el rango de irradiación UV de la lámpara utilizada en el presente trabajo [7]. La mayor eficiencia de eliminación de As(III) (99.9%) se obtuvo con el ZnAlFe-MMO preparado en ausencia de ácidos orgánicos, produciendo una concentración residual de As(III) de $4 \mu\text{g L}^{-1}$, es decir, muy por debajo del límite de la OMS [8]. Las fotoactividades más altas coinciden con las capacidades de adsorción más altas de arsenito (Tabla 3.2).

Tabla 3.3: Porcentaje de remoción de As(III) después de 1 h de adsorción en la oscuridad seguido de 1 h de irradiación UV-Vis, constante de pseudo primer orden extraídas de la **Figura 3.3** con la ecuación (2) y coeficientes de correlación obtenidos para MMOs.

Muestra	% de remoción de As(III)	$k(\text{min}^{-1})^a$	R^2
P25	96.7	0.968	0.998
ZnAl-MMO	9.6	0.103	0.988
ZnAlFe-MMO	99.9	0.993	0.995
ZnAlFe-Cit-MMO	98.0	0.976	0.996
ZnAlFe-Ox-MMO	99.8	0.991	0.998

^a Determinado mediante el uso de espectroscopía de datos UV-Visible

3.4.6 Análisis morfológico, estructural y de composición, antes y después de la reacción fotocatalítica

La **Figura 3.4** presenta la imagen HRTEM de la muestra ZnAl-MMO que muestra un conjunto de franjas de celosía con el espacio interplanar de 0.281 nm, atribuido al plano (100) de ZnO hexagonal.

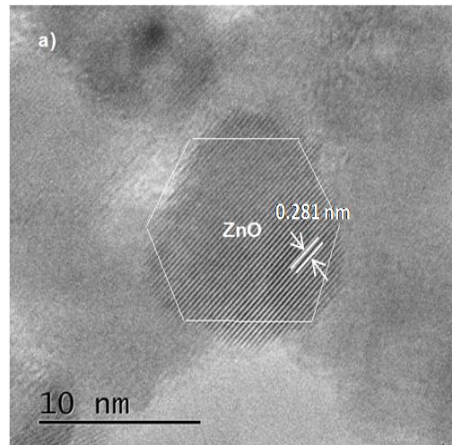


Figura 3.4: HRTEM de la muestra de ZnAl-MMO

La **Figura 3.5** muestra imágenes TEM de la muestra de ZnAlFe-MMO antes (**Figura 3.5a**) y después de la remoción fotocatalítica de As(III) (**Figura 3.5b**), mostrando que no hay un cambio significativo en la morfología de los sólidos utilizados. Sin embargo, se pueden observar algunas diferencias; por ejemplo, después de la reacción, se aprecian claramente dos morfologías diferentes a medida que surgen partículas distintivas parecidas a plaquetas de la aglomeración irregular de partículas. Esto indica que las nanopartículas de ZnO y α -Fe₂O₃ detectadas por TEM están dispersas en las partículas principales de HDL.

Las plaquetas son ligeramente más grandes después de la reacción debido a la reconstrucción parcial de la fase HDL. Como se dijo antes, el HDL reconstruido probablemente incorpore aniones hidroxilo (OH⁻) como anión de equilibrio de carga, que desempeña un papel importante en los procesos catalíticos.

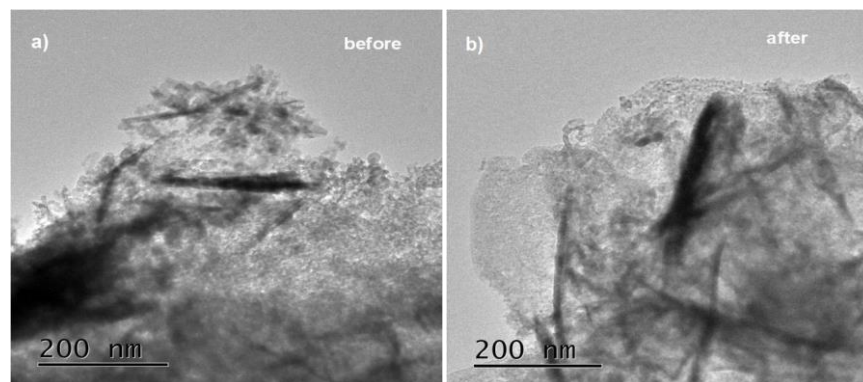


Figura 3.5: (a) Imágenes TEM de la muestra ZnAlFe-MMO antes y (b) Después de la reacción fotocatalítica.

Las imágenes SEM de la muestra de ZnAlFe-MMO antes y después de la reacción fotocatalítica (**Figura 3.6**) presentan morfologías y tamaños de partículas similares. Además, las asignaciones químicas de EDS de Zn, Al, Fe y As muestran una dispersión uniforme de todos los componentes químicos (**Figura 3.7**). No se detectó sinterización ni aglomeración de ningún metal después de su uso en la reacción fotocatalítica.

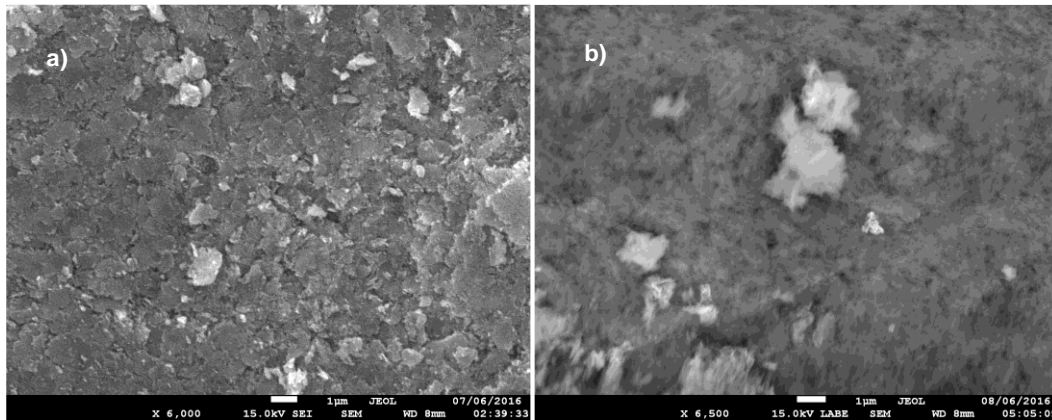


Figura 3.6: (a) Imágenes SEM de la muestra ZnAlFe-MMO antes y (b) Después de la prueba fotocatalítica.

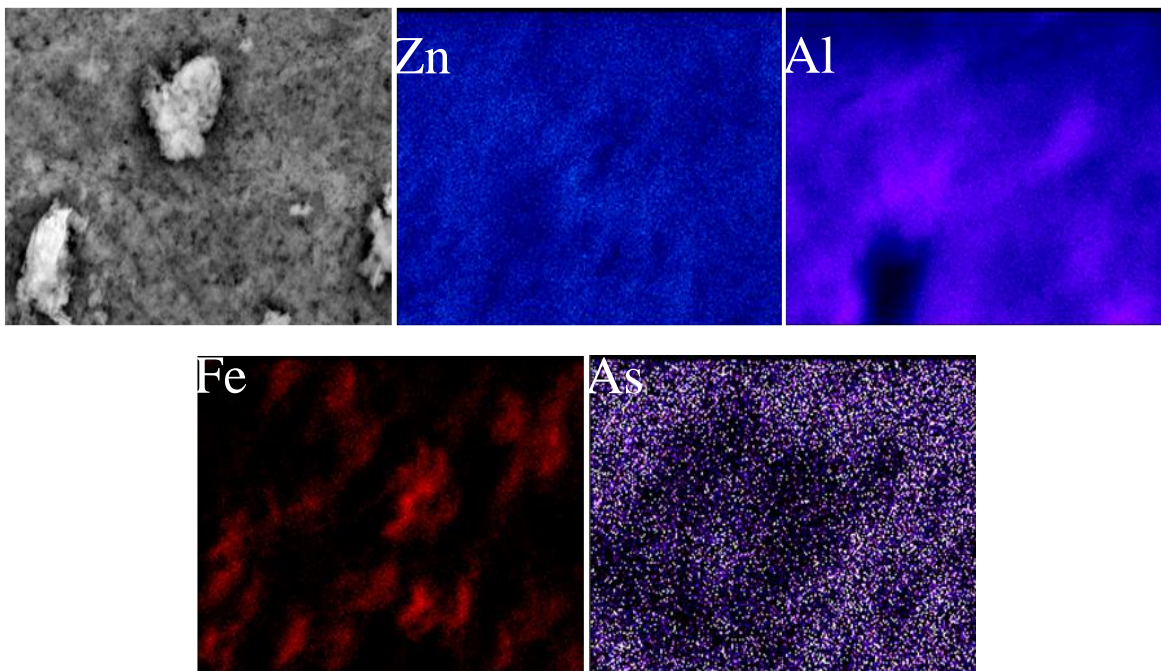


Figura 3.7: Imagen SEM de la muestra ZnAlFe-MMO y los correspondientes mapeos químicos EDS de Zn, Al, Fe y As después de la reacción fotocatalítica.

Las composiciones químicas de la superficie de las muestras de ZnAlFe-MMO antes y después de las pruebas fotocatalíticas son similares y concuerdan bien con las mediciones de AAS (Tabla 3.4), lo que indica que durante la síntesis de estos materiales, la coprecipitación estuvo casi completa y que no hay lixiviación de metales. Por lo tanto, la información proporcionada por imágenes de microscopía electrónica indica que el sólido puede ser reusable.

Tabla 3.4: Datos de composición atómica y MR de Zn/(Al + Fe) para las muestras de ZnAl, ZnAlFe y ZnAlFe-MMOs puro y con ácidos orgánicos después de la remoción fotocatalítica de As(III).

Muestra	Composición atómica (% en peso)*				Zn/ (Al + Fe) MR ^b
	Zn	Al	Fe	As	
ZnAl	35.43±0.05	6.87±0.02	0.00	0.00	2.13
ZnAlFe	45.65±0.02	4.31±0.09	4.95±0.01	0.00	2.81
ZnAlFe-Cit	46.08±0.04	4.03±0.00	4.73±0.01	0.00	2.98
ZnAlFe-Ox	48.41±0.01	5.99±0.05	4.59±0.03	0.00	2.44
ZnAlFe-As	39.12±0.05	5.08±0.05	2.93±0.02	2.68±0.02	2.51
ZnAlFe-As ^a	36.93±0.01	5.15±0.00	2.91±0.00	2.22±0.00	2.33

* Determinado por AAS

^a Determinado por EDS

^b Cálculos experimentales

3.4.7 Análisis superficial por XPS

La composición química de la superficie de las muestras de MMO se determinó mediante XPS. El espectro de estudio (**Figura 3.8**) para ZnAl-MMO mostró emisiones de Al, Zn y O, incluidas emisiones adicionales de Fe para ZnAlFe-MMO antes del tratamiento fotocatalítico. La energía de enlace para Al2p a 7.2 eV está asociada a una especie de hidróxido de aluminio Al(OH)_n [9]. La energía de enlace de Zn3d, Zn3p, Zn3s, Zn2p_{3/2} y Zn2p_{1/2} de las líneas asimétricas Auger (ZnL₃M₄₅M₄₅) confirma la presencia de Zn²⁺ en MMO.

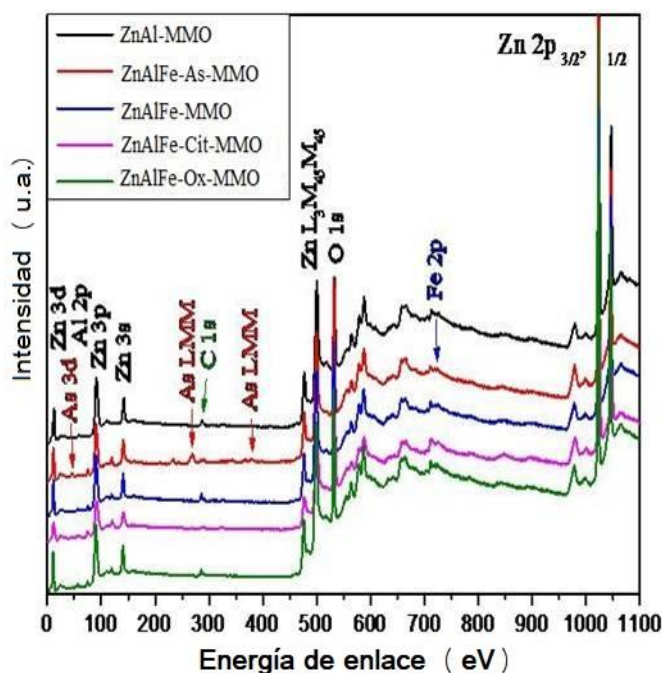


Figura 3.8: Espectros XPS para ZnAl-MMO, ZnAlFe-MMO y ZnAlFe-MMO con ácidos orgánicos antes de la reacción fotocatalítica y después de la reacción fotocatalítica (ZnAlFe-As-MMO).

El análisis cuantitativo de las especies de Fe^{3+} , Fe^{2+} , As^{5+} y As^{3+} contenidas en los polvos se realizó mediante modelado de descomposición de las señales de los espectros característicos. Para este propósito, se empleó la función gaussiana, un algoritmo de ajuste de cuadrados lineales y la resta de fondo de Shirley para deconvolucionar los espectros de doblete de $\text{Fe}2p$ y $\text{As}3d$. El espectro de XPS de alta resolución $\text{Fe}2p$ (**Figura 3.9a**) exhibió un pico de $\text{Fe}2p_{1/2}$ y un pico de $\text{Fe}2p_{3/2}$ centrados en energía de unión de 724.5 eV y 711.4 eV, que son valores típicos para el Fe^{3+} en Fe_2O_3 [10]. En particular, las muestras con ácidos orgánicos en ZnAlFe tuvieron una señal de Fe^{2+} ligeramente más alta (un pico satélite ubicado en 716 eV) [11] que la muestra pura, lo que sugiere que se crearon sitios Fe^{2+} durante la síntesis. Las muestras con ácidos orgánicos también exhibieron un pico de hombro adicional a 531.9 eV que se puede atribuir al Fe-OH , que se ha informado de que se encuentra en una energía de enlace 1.5 – 2.0 eV más alto que el pico $\text{O}1s$ de Fe_2O_3 [12]. Los datos XPS confirman el aumento de la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie de la hematita con ácidos orgánicos, lo que resulta en la formación de más sitios de Fe^{2+} para equilibrar la carga.

El estado de oxidación de As en el ZnAlFe-MMO después de la reacción fotocatalítica (ZnAlFe-As-MMO) fue determinado por XPS. Como se muestra en la **Figura 3.9b**, los picos de

As3d y AsLMM se producen en los espectros de estudio de XPS después del tratamiento adsorción y remoción fotocatalítica, lo que confirma la presencia del elemento. Los escaneos XPS de alta resolución de As3d (**Figura 3.9b**, derecha) demuestran que el As se adsorbe como una mezcla de As(III) y As(V) sobre ZnAlFe después de la irradiación (la energía de enlace de As3d es de 43.6 eV para As(III) y 45.7 eV para As(V)).

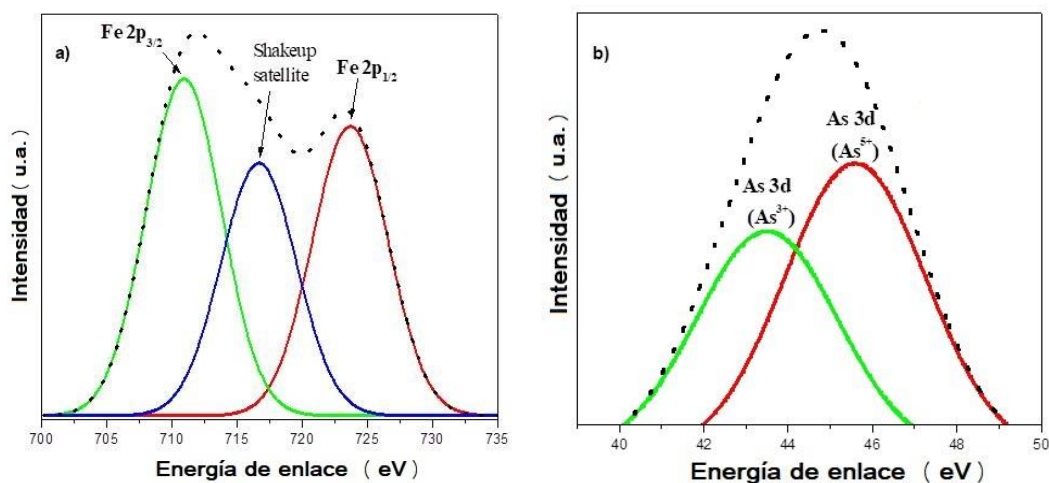


Figura 3.9: (a) Espectro HR-XPS de la región Fe2p de la muestra de ZnAlFe-MMO y (b) As3d de ZnAlFe-As-MMO después de la reacción fotocatalítica.

3.4.8 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman (**Figura 3.10**) confirmaron la presencia de magnetita (Fe_3O_4) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en todas las muestras de ZnAlFe-MMO seleccionadas; se identificó la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en la muestra de ZnAlFe-MMO después de la adsorción de As(III) y el tratamiento fotocatalítico. Los espectros Raman de hematita exhiben seis líneas típicas del monocristal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13 – 15] en aproximadamente 223 (A_{1g}), 287 (E_g), 404 (E_g), 500 (A_{1g}), 612 (E_g) y 1300 (E_g) cm^{-1} que se deben a un modo óptico transversal voluminoso indicados entre paréntesis. La característica de magnetita pronunciada a 665 cm^{-1} , atribuida al modo A_{1g} , es visible en los espectros de todas las muestras de ZnAlFe-MMO. Las características a 300 y 500 cm^{-1} son débiles en los espectros de las referencias (**Figura 3.10b**) y están asignadas al modo vibratorio T_{1g} [16]. El espectro Raman de la escorodita analizada muestra las bandas típicas en el estiramiento de arseniato (810 y 893 cm^{-1}), que concuerdan bien con los datos obtenidos por otros autores [17, 18] así como con los valores de referencia observados en la **Figura 3.10b**.

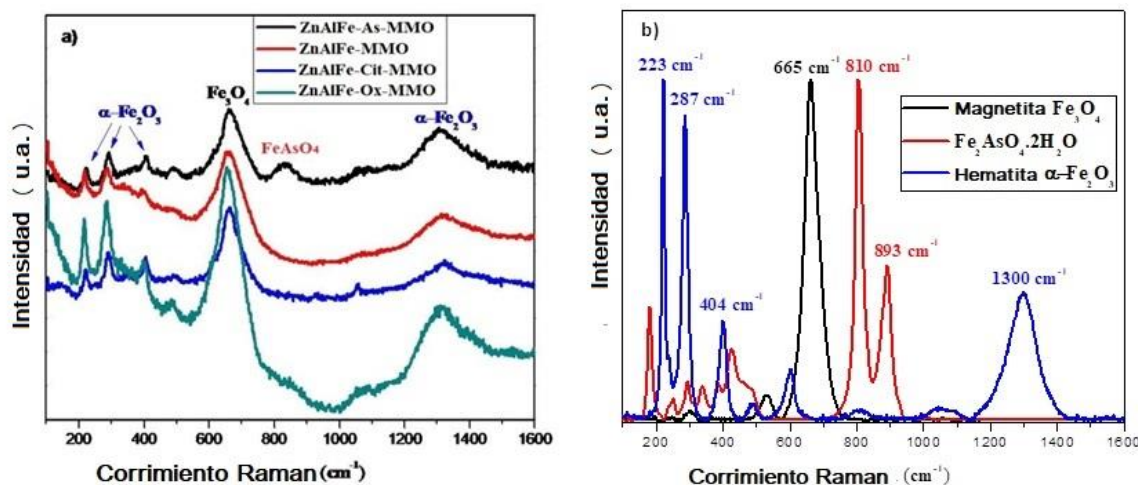


Figura 3.10: Espectros Raman de (a) ZnAlFe-MMO y ZnAlFe-MMO con ácidos orgánicos y ZnAlFe-As-MMO (después de la reacción fotocatalítica); (b) Valores de referencia para magnetita, escorodita y hematita.

3.4.9 Formación de radical HO[•]

Para explorar el mecanismo de remoción de As(III), se monitoreó la formación de HO[•] tras la irradiación; el HO[•] se considera típicamente como el intermedio oxidativo más importante en las reacciones fotocatalíticas. El HO[•] formado fue atrapado por cumarina, produciendo 7-hidroxicumarina, y la fluorescencia de este compuesto fue detectada por su emisión alrededor de 460 nm [3]. Como se muestra en la **Figura 3.11a**, las señales de fluorescencia asociadas a la formación de 7-hidroxicumarina generadas mediante el uso de ZnAlFe-MMO como fotocatalizador, la muestra con la mayor intensidad de fluorescencia en ausencia de As(III), aumenta considerablemente con el tiempo durante los primeros 30 min en comparación con la intensidad de fluorescencia de ZnAl-MMO (**Figura 3.11b**). Este resultado indica que el radical HO[•] se está formando en el sistema y puede estar involucrado en la oxidación de As(III) a As(V).

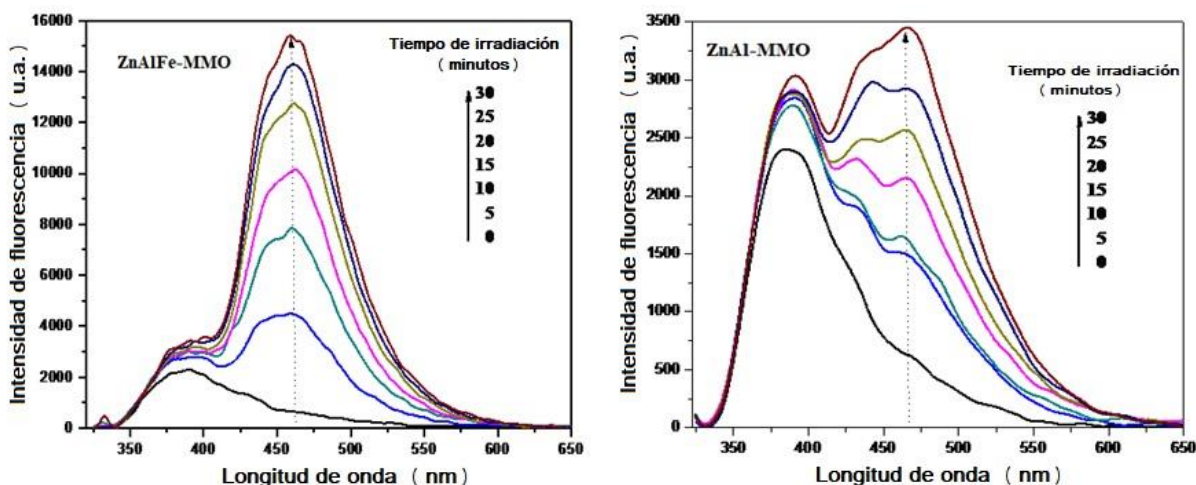


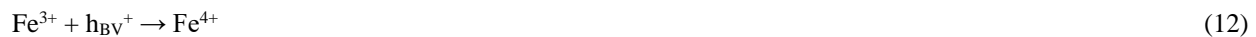
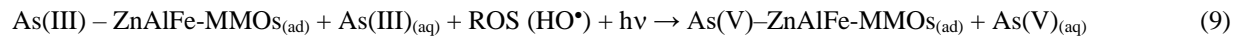
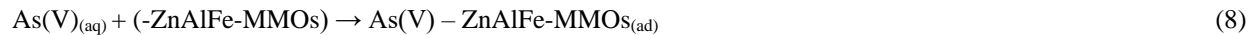
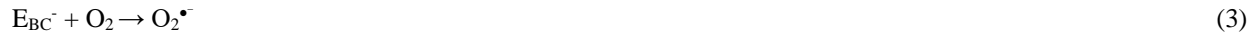
Figura 3.11: Resultados de fluorescencia de cumarina empleada para la detección de HO^\bullet producida por (a) ZnAlFe-MMO y (b) ZnAl-MMO en suspensión acuosa después de 30 min de irradiación.

3.4.10 Mecanismo de reacción

Cuando el ZnAlFe-MMO se coloca en agua, las moléculas de disolvente interactúan con los sólidos provocando la hidroxilación gradual del material. La eliminación fotocatalítica de As(III) por el ZnAlFe-MMO se puede explicar según el modelo que se muestra en la **Figura 3.12**. Tanto los óxidos de ZnO [19, 20] como los de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21, 22] son bien conocidos como semiconductores fotocatalíticamente activos. Según los resultados experimentales obtenidos de la fluorescencia de la cumarina, parece que el HO^\bullet puede desempeñar un papel importante en la oxidación de As(III) a As(V). Todas las reacciones involucradas en este trabajo Ecs (3) – (11) se enumeran en el Esquema 3.1. La irradiación UV-Vis de los sistemas provoca la generación de pares de electrones (e^-) – huecos (h^+) y la fotogeneración de especies reactivas de oxígeno (ROS). El h^+ participa directamente en la oxidación de As(III), incluido el $\text{As(III)}_{(\text{ad})}$ de enlace superficial y el $\text{As(III)}_{(\text{aq})}$ en masa en la solución acuosa. Por otro lado, el h^+ oxida la molécula de agua (H_2O) a HO^\bullet y el e^- fotogenerado reduce el oxígeno disuelto (O_2) a $\text{O}_2^{\bullet-}$. Tanto el HO^\bullet como el $\text{O}_2^{\bullet-}$ son bien conocidos como especies reactivas oxidativas [23, 24], capaces de oxidar el As(III) a As(V). Finalmente, las especies de As(V) generadas se eliminan de la solución acuosa formando complejos superficiales. El papel del Fe en la estructura de ZnAl está relacionado con una recombinación de electrones-huecos fotogenerados mediante la canalización eficiente de e^- hacia el O_2 adsorbido para formar $\text{O}_2^{\bullet-}$. La combinación de oxidación declarada Fe^{2+} y Fe^{3+} (confirmada

previamente en los estudios Raman y XPS) en la estructura del fotocatalizador podría ser la responsable del aumento en la separación de electrones y huecos. Luego, el Fe^{3+} captura los electrones fotogenerados, formando la especie metaestable $^*\text{Fe}^{2+}$. Para recuperar su estado de oxidación, $^*\text{Fe}^{2+}$ transfiere el electrón hacia el O_2 adsorbido en la superficie. Los iones Fe^{3+} reaccionan como huecos y trampas de electrones que luego forman $^*\text{Fe}^{2+}$ y $^*\text{Fe}^{4+}$ (ecuaciones (11) y (13)). Los iones $^*\text{Fe}^{2+}$ y $^*\text{Fe}^{4+}$ son relativamente inestables en comparación con los iones Fe^{3+} [25]. Para recuperar la estabilidad, estos iones reaccionan con los iones de oxígeno e hidroxilo adsorbidos en la superficie catalítica para producir radicales superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ y radicales hidroxilo HO^\bullet (Ecs. (12) y (14)), [26] capaces de oxidar As(III) adsorbido en la superficie de ZnAlFe-MMO.

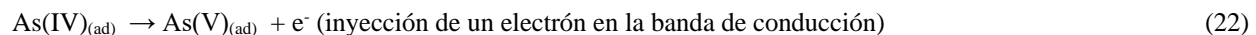
Esquema 3.1: Resumen de reacciones involucradas en la oxidación/adsorción de arsénico.



Reacciones en fase líquida:



Reacciones en fase sólida:



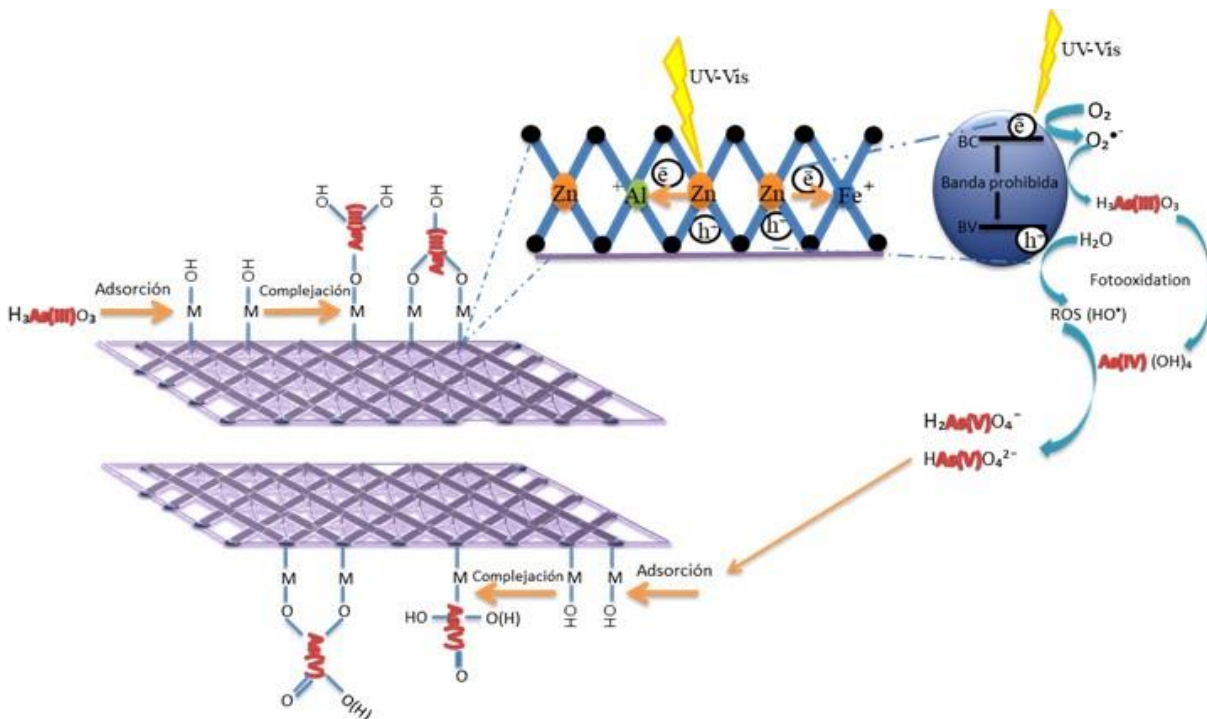


Figura 3.12: Representación esquemática de la remoción de As(III) por ZnAlFe-MMO.

3.4.11 Estudios de regeneración y reutilización

Para estudiar la regeneración de los fotocatalizadores (**Figura 3.13**), el material preparado en ausencia de ácidos orgánicos se saturó primero con As agitando la suspensión (1 g L^{-1}) en presencia de As(III) 0.525 mM durante 12 h bajo irradiación UV-Vis. La regeneración de los catalizadores se realizó agitando el ZnAlFe-MMO saturado de As con una solución de NaOH 0.01 M durante 3 h . Esta saturación se alcanza porque, a pH alcalino, la superficie de los óxidos presenta cargas negativas y el As(V) existe predominantemente como $[AsO_4]^{3-}$. En la primera reutilización, la eficiencia de remoción disminuyó significativamente (89%) y, luego, esta disminución continua se desaceleró con aproximadamente el 85% de la capacidad de adsorción original aún alcanzada después de cuatro reutilizaciones. Esto indica que la adsorción de As(III) en ZnAlFe-MMO es relativamente reversible, y los ZnAlFe-MMO gastados podrían regenerarse eficazmente mediante tratamiento con NaOH.

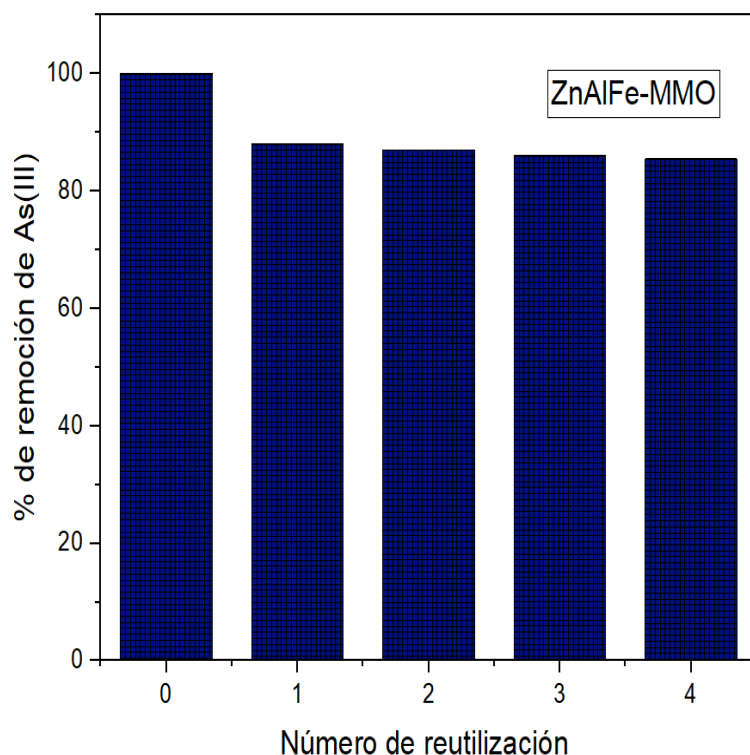


Figura 3.13: Estudios de regeneración de ZnAlFe-MMO después de cuatro reutilizaciones.

Condiciones: $[As(III)_0] = 0.525 \text{ mM}$, $[Fotocatalizador] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

3.5 Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo mostraron que los ZnAlFe-MMOs obtenidos por la descomposición térmica de los respectivos LDHs presentan buen rendimiento fotocatalítico pudiendo tratar la remoción completa del arsenito, un contaminante acuoso muy tóxico, persistente y no biodegradable. La generación de radicales HO^\bullet , especies clave en el proceso de fotooxidación, por el fotocatalizador más activo (ZnAlFe-MMO puro) se corroboró mediante la técnica de fluorescencia con cumarina. Los materiales no son caros ya que se utilizaron nitratos solubles de bajo precio como precursores de partida para la síntesis. La ventaja de estos materiales es que los ZnAlFe-MMOs desempeñarían un papel beneficioso como adsorbente y oxidante eficiente de As(III) a As(V) para remover ambas especies del agua mediante la complejación de la superficie que permaneciera en solución como otros fotocatalizadores, como el TiO_2 . Además, los ZnAlFe-MMOs mostraron una buena capacidad de reutilización después de la regeneración con una solución acuosa de NaOH, lo que convirtió a ZnAlFe-MMO en un material potencial para la remoción de As en agua contaminada.

3.6 Referencias

- [1] V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, J.-C. Bollinger, Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdenum blue method; *Talanta*, 61 (2003) 267-276.
- [2] I.K. Levy, M. Mizrahi, G. Ruano, G. Zampieri, F.G. Requejo, M.I. Litter, TiO₂-photocatalytic reduction of pentavalent and trivalent arsenic: Production of elemental arsenic and arsine; *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 2299-2308.
- [3] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique; *Electrochem. Commun.*, 2 (2000) 207-210.
- [4] M.H. Jung, M.J. Chu, Synthesis of hexagonal ZnO nanodisks, nanosheets and nanowires by the ionic effect during the growth of hexagonal ZnO crystals; *J. Mater. Chem., C* 2 (2014) 6675-6682.
- [5] Y. Yang, M. Foster, Y. Ling, G. Wang, T. Zhai, Y. Tong, A.J. Cowan, Y. Li, Acid treatment enables suppression of electron-hole recombination in hematite for photoelectrochemical water splitting; *Angew. Chem.*, 128 (2016) 3464-3468.
- [6] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight; *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 92 (2008) 1315-1321.
- [7] G. Mendoza-Damián, F. Tzompantzi, A. Mantilla, R. Pérez-Hernández, A. Hernández-Gordillo, Improved photocatalytic activity of SnO₂-ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation; *Appl. Clay Sci.*, 121-122 (2016) 127-136.
- [8] World Health Organization, WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality, 4th edn. World Health Organization, Geneva, Switzerland
- [9] C. Solis-Maldonado, J. Rivera De la Rosa, C. Lucio-Ortíz, A. Hernández-Ramírez, F. Castellón-Barraza, J.S. Valente, Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: the synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene; *Materials*, 7 (2014) 2062-2086.
- [10] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting; *Nano Lett.*, 7 (2011) 3026-3033.
- [11] L. Xi, S.Y. Chiam, W.F. Mark, P.D. Tran, J. Barber, S.C.J. Loo, L.H. Wong, A novel strategy for surface treatment on hematite photoanode for efficient water oxidation; *Chem. Sci.*, 4 (2013) 164-169

-
- [12] T.H. Jeon, W. Choi, H. Park, Photoelectrochemical and photocatalytic behaviors of hematite-decorated titania nanotube arrays: energy level mismatch versus surface specific reactivity; *J. Phys. Chem., C* 115 (2011) 7134-7142.
- [13] D.L.A. de Faria, F.N. Lopes, Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?; *Vib. Spectrosc.*, 45 (2007) 117-121.
- [14] I. Chamritski I, G. Burns, Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study; *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 4965-4968.
- [15] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides; *J. Raman Spectrosc.*, 28 (1997) 873-878.
- [16] L.V. Gasparov, D.B. Tanner, D.B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, L. Forró, Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite; *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 7939-7944.
- [17] A. Murciego, E. Álvarez-Ayuso, E. Pellitero, M.A. Rodríguez, A. García-Sánchez, A. Tamayo, J. Rubio, F. Rubio, J. Rubin, Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations; *J. Hazar. Materials*, 186 (2011) 590-601.
- [18] A. Culka, H. Kindlová, P. Drahota, J. Jehlička, Raman spectroscopic identification of arsenate minerals in situ at outcrops with handheld (532 nm, 785 nm) instruments; *Spectrochim. Acta A*, 154 (2016) 193-199.
- [19] S.K. Pardeshi, A.B. Patil, A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy; *Solar Energy*, 82 (2008) 700-705.
- [20] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poulios, T. Albanis, Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions; *Catal. Today*, 124 (2007) 156-162.
- [21] R.M. Liou, S.H. Chen, M.Y. Hung, C.S. Hsu, J.Y. Lai, Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution; *Chemosphere*, 59 (2005) 117-125.
- [22] M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, L. Panda, Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst; *Appl. Catal. B: Environ.*, 57 (2005) 291-298.
- [23] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, Photocatalytic reactivity for O₂^{•-} and HO[•] radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as effect of H₂O₂ addition; *Appl. Catal. A*, 325 (2007) 105-111.
- [24] C.Y. Chang, Y.H. Hsieh, L. Hsieh, K.S. Yao, T.C. Cheng, Establishment of activity indicator of TiO₂ photocatalytic reaction-hydroxyl radical trapping method; *J. Hazard. Mater.*, 166 (2009) 897-903.

-
- [25] M.H. Zhou, J.G. Yu, B. Cheng, H.G. Yu, Preparation, photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts; *Mater. Chem. Phys.*, 93 (2005) 159-163.
- [26] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique; *Chemosphere*, 91 (2013) 1604-1611.

IV. CONCLUSIONES GENERALES

La preparación de N-TiO₂, se logró empleando el método sol-gel asistido con microondas, utilizando etilendiamina como precursor de nitrógeno, en presencia de Na₂SO₃ y bajo radiación visible donde se evaluó en la reacción fotocatalítica de la reducción de 4-NF a 4-AF. En el estudio de DRX, se determinó que los materiales de TiO₂ dopados con 0.5 y 1% de N mostraron un tamaño de cristalito más pequeño en comparación del TiO₂ sin dopar estabilizando la fase anatasa, y logrando así, una mayor actividad fotocatalítica. Con relación a las propiedades estructurales, se logró una mayor estabilidad del material, debido a que el aumento en la concentración de N condujo a un aumento en el área superficial específica, al igual que en el tamaño de poro y volumen de poro. En el estudio SEM, de la muestra TiEN*0.5 se apreció la aglomeración de los cristalitos cuando se les agregó etilendiamina, lo que condujo a la formación de nuevos defectos y dislocaciones en la red cristalina del TiO₂. En relación a las propiedades ópticas, las mediciones por espectroscopía de reflectancia difusa revelaron que el dopaje de N en TiO₂ mejoró la absorción de los fotocatalizadores en la región visible. En base a los datos XPS, se concluyó que el pico observado a 398.2 eV de la muestra TiEN*0.5 se debe al anión N incorporado en el TiO₂ como característica estructural de N-Ti-O. La incorporación de del N en la red de TiO₂ también se confirmó con los estudios IR en las bandas alrededor de 1360 y 1080 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones del enlace Ti-N. La constante de velocidad de reacción para el material TiEN*0.5 fue aproximadamente tres veces más alta que TiO₂ sin dopar. El dopaje con nitrógeno mejoró la absorción de luz visible al estrechar la energía de banda prohibida, mejoró la separación de carga fotoproducida y la eficiencia de transferencia de carga; esto dio como resultado una menor tasa de recombinación de e⁻ y h⁺ excitados, el cual fue confirmado con una menor intensidad de emisión en el estudio de FL.

Se obtuvieron una serie de mezcla de óxidos metálicos ZnAlFe a partir de la calcinación a 400°C de sus precursores HDL sintetizados por el método de coprecipitación, los cuales fueron aplicados para la remoción de arsénico en medio acuoso. Algunas muestras se sintetizaron en presencia de ácidos orgánicos, tales como Cit u Ox, en el que se observó que en presencia de estos, los valores de S_{BET} disminuyeron y el valor de la E_g aumentó. Por lo que se puede concluir que el aumento de S_{BET} puede deberse a la formación de poros entre partículas provenientes de la desgasificación y al espacio entre partículas fuertemente gobernado por la interacción entre

partículas. Después de 1 h de adsorción en la oscuridad y 1 h de irradiación UV-visible, se observó que todos los ZnAlFe-MMO obtuvieron una mayor fotoactividad que el P25, material tomado como referencia, llegando a obtener una concentración de arsénico muy por debajo de los límites establecidos por la OMS. El Fe juega un papel importante en la estructura de ZnAl, dado que la combinación de estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} confirmados en los estudios XPS y Raman podrían ser los responsables del aumento de la separación del par (e^- / h^+) que al final, generan radicales, tales como el HO^\bullet , capaz de oxidar As(III) adsorbido en la superficie de ZnAlFe-MMO. Se demostró también que el fotocatalizador ZnAlFe-MMO tiene buena estabilidad y reutilización.

Los nuevos materiales desarrollados en este estudio pueden ofrecer potenciales aplicaciones para remediación de aguas con elementos tóxicos y contaminantes orgánicos.

V. PERSPECTIVAS

Las siguientes limitaciones brindan margen para futuras investigaciones para producir TiO₂ dopado con N altamente eficiente: Controlar el dopaje intersticial o de sustitución en la red de TiO₂ puede producir resultados interesantes en términos de eficiencia catalítica porque la ubicación del nitrógeno en la red es fundamental para la eficiencia fotocatalítica. Por lo tanto, la optimización debe realizarse mediante experimentos de prueba y error para determinar los efectos de los parámetros experimentales en el comportamiento del dopaje con nitrógeno y el comportamiento estructural del TiO₂. Desde el punto de vista de la aplicación práctica, se debe estudiar la eficiencia del TiO₂ dopado con N en una variedad de condiciones de iluminación, que van desde la luz solar natural hasta las condiciones de irradiación de luz visible artificial. Además, se necesita un estudio de la capacidad realista de degradación de las aguas residuales de los fotocatalizadores dopados con N. El co-dopaje de TiO₂ dopado con N con otros metales y no metales puede ser un área interesante de investigación. La fabricación de diferentes nanoestructuras, como nanocables, nanotubos, esferas, esferas huecas, etc., puede proporcionar TiO₂ dopado con N con propiedades no reportadas hasta ahora, lo que puede tener un gran impacto en la eficiencia fotocatalítica. La fabricación de TiO₂ dopado con N con excelentes actividades fotocatalíticas utilizando técnicas simples y fáciles que utilizan rutas verdes puede ser un campo prometedor para una variedad de aplicaciones y un enfoque libre de contaminación. Por lo tanto, se espera que en el futuro se sintetice TiO₂ dopado con N con propiedades y características únicas y que pueda resolver varios problemas de tratamiento de aguas residuales, energía y medio ambiente.

El agua es la vía dominante de exposición al arsénico. En base a su abundancia y capacidad de adsorción, los MMOs se han convertido en uno de los fotocatalizadores más prometedores para la remoción de As de soluciones acuosas. Los MMOs deberán tener las características de ser robustos, no tóxicos, fácilmente disponibles y rentables. Como se discutió en esta tesis, las heteroestructuras de MMOs, que incluyen óxidos metálicos binarios, se ajustan bien a estos criterios. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, el tratamiento de aguas contaminadas con As con MMOs aún tiene un largo camino por recorrer. Tenga en cuenta que las técnicas de adsorción a menudo requieren controlar el pH y considerar la disposición final de los residuos contaminados con As.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00185

Matricula: 210383232

Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados con actividad fotocatalítica para la reducción de 4-nitrofenol y oxidación de arsénico en medio acuoso.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 5 del mes de julio del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES
- DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ
- DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE
- DRA. MARIA DE LOS ANGELES MANTILLA RAMIREZ
- DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: LUIS ANGEL MAY IX

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A P R O B A R

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



LUIS ANGEL MAY IX
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTA

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL

DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ

VOCAL

DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE

VOCAL

DRA. MARIA DE LOS ANGELES MANTILLA RAMIREZ

SECRETARIO

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES