

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DETERMINACIÓN Y REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA
DE ESPECIES TÓXICAS DE ARSÉNICO
EN MUESTRAS DE AGUA

Por

NIDIA NAYELY RIVERA REYNA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

Mayo, 2011

DETERMINACIÓN Y REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE ESPECIES TÓXICAS
DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUA

Aprobación de la tesis:

Dra. Laura Hinojosa Reyes
Presidente

Dra. Aracely Hernández Ramírez
Secretario

Dra. Perla Elizondo Martínez
Vocal

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Vocal

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

DETERMINACIÓN Y REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE ESPECIES TÓXICAS
DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUA

Comité Tutorial:

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Dra. Perla Elizondo Martínez

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

RESUMEN

Nidia Nayely Rivera Reyna

Fecha de Graduación: Mayo, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DETERMINACIÓN Y REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA

DE ESPECIES TÓXICAS DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUA.

Número de páginas: 122

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

Área de Estudio: Ciencias exactas

Propósito y Método del Estudio: El objetivo de este estudio fue llevar a cabo la remoción de especies de arsénico [As(III), MMA y DMA] en muestras de agua mediante fotocatalisis heterogénea, empleando como fotocatalizador ZnO sintetizado por el método sol-gel. Para la determinación de estas especies se empleó la técnica de Cromatografía de Líquidos, acoplado a un detector de Fluorescencia Atómica con Sistema de Generación de Hidruros (HPLC-HG-AFS). Se estudió el efecto del pH y de la cantidad de catalizador en la remoción fotocatalítica de cada una de las especies para establecer las mejores condiciones del proceso. Adicionalmente, a dichas condiciones, se realizaron pruebas control de adsorción y fotólisis. Para efectos comparativos se realizaron pruebas empleando como fotocatalizadores ZnO comercial y TiO₂ Degussa P-25 con el objetivo de evaluar la eficiencia del óxido de zinc sintetizado por sol-gel en la remoción fotocatalítica de las especies de arsénico.

Contribuciones y Conclusiones: Con la técnica analítica empleada (HPLC-HG-AFS) fue posible la determinación confiable de las especies de arsénico estudiadas obteniendo límites de detección y de cuantificación del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$. Al emplearse ZnO sol-gel como fotocatalizador para la remoción de cada una de las especies, la eficiencia fotocatalítica fue superior a la obtenida con ZnO comercial, y similar a la del TiO₂ Degussa P-25, el catalizador más ampliamente utilizado.

FIRMA DEL ASESOR:

FIRMA DEL CO-ASESOR:

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y por ponerme en este camino.

A mi directora de tesis Dra. Laura Hinojosa Reyes por todo su apoyo durante la maestría, su paciencia y sobre todo por la confianza.

A mi co- directora de tesis Dra Aracely Hernández Ramírez por toda la ayuda que me brindó, por estar siempre al pendiente de todo.

A mi comité tutorial: Dra. Perla Elizondo, Dr. Edgar Ruiz y Dr. Juan Manuel Alfaro por sus comentarios tan constructivos sobre el presente trabajo de investigación y por esas preguntas en los seminarios que hicieron que reflexionara de una manera más profunda sobre el trabajo realizado.

Al Dr. Jorge Luis Guzmán Mar por siempre estar dispuesto a colaborar en la investigación, por sus aportaciones tan valiosas sobre cromatografía y por sus comentarios tan acertados, mil gracias.

Al grupo de investigación de Dr. Kevin O'Shea y Dr. Yong Cai en la Universidad Internacional de Florida por su aportación durante la estancia de investigación.

A la Dra. Lucía Guadalupe Cantú por su valiosa aportación al presente trabajo.

A mi querido Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (mi segunda casa estos dos años) por ser testigo de mi crecimiento profesional y personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca nacional y la beca mixta que hicieron posible la realización de este trabajo de tesis.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por fomentar la investigación entre los estudiantes.

DEDICATORIA

A mis queridos padres Arturo Rivera García y María Imelda Reyna Salas por su amor y su apoyo incondicional durante toda mi vida. A ellos les debo todo lo que soy.

A mi esposo Jesús Antonio Barrientos Martínez por su apoyo, amor y comprensión a lo largo de la maestría.

A mis hermanos Arturo Rivera Reyna y Luis Ángel Rivera Reyna por sus ocurrencias que siempre me sacan una sonrisa.

A la maravillosa familia que Dios me mandó en Miami: Diana, Andrés, Carolina y especialmente al pequeño Sebastián por llenar mis días de luz y hacer mis estancia mucho más ligera.

A mi asesora Dra. Laura y mi co-asesora Dra. Aracely por compartir conmigo un poco de sus conocimientos y por conseguirme esa maravillosa estancia.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental: Mine, Lulú (Reyna Maya), Momis, Carmín, Norma de Jesús, Erick, Jacinto, Tadeo, Diego, Dante por hacer del laboratorio un excelente lugar para trabajar.

A mis amigos y compañeros del posgrado con los que comparto esta maravillosa profesión: Mayira, Laurita (Manis), Erika, Adri, Eder, Juan Manuel, Nallely, Maestra Paty.

A mis abuelos, primos, tíos y sobrinos por el ánimo que me brindaron durante mis estudios.

A mis queridos amigos que estuvieron al pendiente de mí durante la estancia de investigación y que con sus comentarios me levantaron el ánimo.

A todos los que hicieron posible este trabajo que me dejó tanto aprendizaje.

Mil gracias.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	II
AGRADECIMIENTOS	III
DEDICATORIA	IV
LISTA DE TABLAS	VII
NOMENCLATURA	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ARSÉNICO.....	3
1.1.1. Toxicidad.....	7
1.1.2. Determinación de Arsénico.....	11
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	17
1.3 SEMICONDUCTORES.....	25
1.3.1. Estudios sobre aplicación del Dióxido de Titanio (TiO_2) en la remoción fotocatalítica de especies de arsénico	32
1.3.2. Estudios sobre la aplicación del óxido de zinc (ZnO) en la degradación fotocatalítica de contaminantes.....	35
1.4 HIPÓTESIS.....	38
1.5 OBJETIVOS.....	38
1.5.1. Objetivo General.....	38
1.5.2. Objetivos Específicos	38
1.6 JUSTIFICACIÓN.....	39
1.7 ALCANCE.....	40
2. MATERIALES Y MÉTODOS	41
2.1 SÍNTESIS SOL-GEL DE ZNO.....	41
2.1.1. Materiales.....	41
2.1.2. Procedimiento de síntesis sol-gel del óxido de zinc.	42
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL ZNO	43
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	43
2.2.2. Espectroscopia Ultravioleta- Visible (UV-Vis)	44
2.2.3. Espectroscopia Infrarroja (IR).....	46
2.2.4. Espectroscopia Raman	46
2.2.5. Análisis textural.....	47
2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	47
2.1 REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE ESPECIES DE ARSÉNICO	48
2.1.1. Materiales.....	48
2.1.2. Pruebas de remoción fotocatalítica: efecto del pH y de la cantidad de catalizador.	49
2.1.3. Análisis de las especies de arsénico.....	51
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
3.1 CARACTERIZACIÓN.....	53
3.1.1. Difracción de Rayos X en polvos.....	53
3.1.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	54
3.1.3. Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	56
3.1.4. Espectroscopia Raman	57
3.1.5. Análisis Textural (Fisisorción de Nitrógeno).....	58
3.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	61
3.2 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE AS POR HPLC-HG-AFS	64

3.3	PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.....	69
3.3.1.	<i>Remoción fotocatalítica de Arsénico (III)</i>	69
3.3.2.	<i>Remoción fotocatalítica de MMA</i>	84
3.3.3.	<i>Remoción fotocatalítica de DMA</i>	93
4.	CONCLUSIONES	106
5.	REFERENCIAS	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Residuos de la Industria	2
Tabla 1.2 Nombre, estructura y fórmula química de algunas especies de arsénico de importancia biológica y ambiental	4
Tabla 1.3 Constantes de acidez de H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , MMA y DMA.....	5
Tabla 1.4 Valores guía para arsénico total en agua de consumo establecido por la OMS y agencias reguladoras de diferentes países	9
Tabla 1.5 Interferencias poliatómicas en la determinación de arsénico por ICP-MS.	12
Tabla 1.6 Especiación de arsénico por Cromatografía de Intercambio Iónico.....	15
Tabla 1.7 Procesos Avanzados de Oxidación.....	18
Tabla 1.8 Potenciales de oxidación de los oxidantes más usados en el tratamiento de aguas.....	18
Tabla 2.1 Reactivos empleados en la síntesis del ZnO por el método sol-gel	41
Tabla 2.2 Materiales utilizados en la síntesis sol-gel de ZnO	42
Tabla 2.3 Relación de reactivos usados para la evaluación del efecto del pH en la remoción fotocatalítica de las especies de las especies de arsénico.....	49
Tabla 2.4 Pruebas realizadas para evaluar el efecto de la cantidad de catalizador en la remoción de especies de arsénico.....	50
Tabla 3.1 Energía de banda prohibida y longitud de onda del ZnO sol-gel.....	56
Tabla 3.2 Área superficial del ZnO y catalizadores empleados como referencia	60
Tabla 3.3 Tiempos de retención obtenidos para las especies de arsénico por HPLC-(HG)AFS (n=7)	65

Tabla 3.4 Parámetros analíticos evaluados para las cuatro especies en el procedimiento propuesto.	68
Tabla 3.5 Análisis de varianza (ANOVA de dos factores) para evaluar el efecto del pH en la remoción de As(III).	72
Tabla 3.6 Comparación en la eficiencia de adsorción de As(V) durante estudios de remoción fotocatalítica.	78
Tabla 3.7 Comparación en la eficiencia de remoción fotocatalítica de As(III).	83
Tabla 3.8 Análisis de varianza (ANOVA de dos factores) para evaluar el efecto del pH en la remoción de MMA.	86
Tabla 3.9 Análisis de varianza (ANOVA de dos factores) para evaluar el efecto del pH en la remoción de DMA.	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de Pourbaix para el arsénico.....	6
Figura 1.2 Mecanismo simplificado para la foto- activación de un catalizador semiconductor	23
Figura 1.3 Estructura de bandas de energías a) 0 K, b) Temperatura ambiente (300 K)	27
Figura 1.4 Diagrama que muestra la posición de la banda de energía prohibida para varios fotocatalizadores.....	30
Figura 2.1 Reactor fotocatalítico Rayonet RPR-100 empleado en la remoción de especies de arsénico a) reactor, b) vista interna del reactor.	51
Figura 2.2 Equipo HPLC-AFS-HG empleado en la determinación de especies de arsénico. a) Bomba y auto-muestreador, b) Sistema de detección AFS-HG	53
Figura 3.1 Difractograma de rayos X para el ZnO sintetizado por el método sol-gel.....	54
Figura 3.2 Espectro de absorción UV-Vis del ZnO sintetizado por el método sol-gel ...	55
Figura 3.3 Espectro FTIR para el ZnO sintetizado por el método sol-gel.....	57
Figura 3.4 Espectro Raman para el ZnO sintetizado por el método sol-gel.....	58
Figura 3.5 Isoterma de Adsorción/Desorción de Nitrógeno del ZnO sintetizado por el método sol-gel.....	60
Figura 3.6 Micrografías del ZnO sintetizado por el método sol-gel obtenidos a diferentes ampliaciones (a) 120000, (b) 60000 y (c) 30000	63
Figura 3.7 Cromatograma HPLC-HG-AFS obtenido en el análisis de una solución estándar de las cuatro especies de arsénico (cada una $30 \mu\text{g L}^{-1}$)	65
Figura 3.8 Curva de calibrado para As(III) obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 2.43 \pm 0.03$).	66
Figura 3.9 Curva de calibrado para As(V) obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 12.21 \pm 0.03$)	66

Figura 3.10 Curva de calibrado para MMA obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 6.06 \pm 0.02$)	67
Figura 3.11 Curva de calibrado para DMA obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 3.50 \pm 0.01$)	67
Figura 3.12 Porcentaje de adsorción de As(III) a pH 6. Concentración inicial de As(III): 2 mg L ⁻¹ , 0.25 g L ⁻¹ de catalizador	70
Figura 3.13 Porcentaje de remoción de As(III) en función del pH de la solución. Concentración inicial 5 mg L ⁻¹ , 0.25 g L ⁻¹ de catalizador.	71
Figura 3.14 Porcentaje de remoción de As(III) variando la cantidad de catalizador. Concentración inicial 5 mg L ⁻¹ , pH 7.	74
Figura 3.15 Porcentaje de remoción de As(III) por adsorción (●), fotólisis (◆) y fotocatálisis (▲). Concentración inicial 5 mg L ⁻¹ , pH 7 y 0.25 g L ⁻¹ de ZnO para adsorción y fotocatalisis.	76
Figura 3.16 Porcentaje de adsorción de As(V) en función del tiempo. Condiciones iniciales: 0.25 g L ⁻¹ de ZnO, 5 mg L ⁻¹ de As(V), pH de la solución 7.	78
Figura 3.17 Seguimiento de la concentración de As(III) y As(V) en función del tiempo durante la remoción fotocatalítica de As(III). Condiciones experimentales: 0.25 g L ⁻¹ de ZnO, 5 mg L ⁻¹ de As(III), pH de la solución 7	80
Figura 3.18 Estudio comparativo de a) remoción fotocatalítica de As(III) y b) generación de As(V) durante el proceso fotocatalítico de As(III) empleando ZnO sol-gel (▲), ZnO comercial (●) y TiO ₂ degussa (◆). Condiciones 5 mg L ⁻¹ de As(III), pH 7, 0.25 g L ⁻¹	82
Figura 3.19 Porcentaje de remoción de MMA en función del pH de la solución. Condiciones: 5 mg L ⁻¹ MMA, masa de catalizador 0.25 g L ⁻¹ de ZnO sol-gel. .	87

Figura 3.20 Porcentaje de remoción de MMA variando la cantidad de catalizador (ZnO sol-gel). Concentración inicial: 5 mg L ⁻¹ , pH 8.....	88
Figura 3.21 Porcentaje de remoción de MMA por adsorción (●), fotólisis (◆) y fotocatalisis (▲). Concentración inicial 5 mg L ⁻¹ MMA, pH 8 y 0.50 g L ⁻¹ de ZnO para adsorción y fotocatalisis.....	90
Figura 3.22 a) Estudio comparativo de remoción fotocatalítica de MMA y b) Seguimiento de la concentración de As(V) durante el proceso fotocatalítico de MMA empleando ZnO sol-gel (▲), ZnO comercial (●) y TiO ₂ Degussa (◆). Condiciones 5 mg L ⁻¹ de MMA, pH 8, 0.50 g L ⁻¹	93
Figura 3.23 Porcentaje de remoción de DMA obtenido en función del pH de la solución. Condiciones experimentales 5mg L ⁻¹ de DMA, 0.25 g L ⁻¹ de ZnO sol-gel.	96
Figura 3.24 Porcentaje de remoción de DMA en función de la cantidad de catalizador. Condiciones experimentales: concentración inicial DMA: 5 mg L ⁻¹ , y pH de la solución: 8.	97
Figura 3.25 Esquemmatización de la superficie del catalizador ZnO sol-gel y las estructuras químicas de las cuatro especies de arsénico.....	98
Figura 3.26 Estudio comparativo de remoción fotocatalítica de DMA empleando ZnO comercial, TiO ₂ y ZnO sol-gel. Condiciones: 5 mg L ⁻¹ de DMA, pH 8, 0.25 g L ⁻¹ de catalizador.	100
Figura 3.27 Mecanismo de degradación fotocatalítica de DMA.....	101
Figura 3.28. Concentración de DMA (●), MMA (◆) y As(V) (▲) durante la degradación fotocatalítica de DMA empleando TiO ₂ Degussa P-25. Condiciones: concentración inicial de DMA 5 mg L ⁻¹ , 0.25 g L ⁻¹ de catalizador, pH de la solución 7.....	102

Figura 3.29 Concentración de DMA (●), MMA (◆) y As(V) (▲) durante la remoción fotocatalítica de DMA empleando como catalizador ZnO comercial. Condiciones: Concentración inicial de DMA 5 mg L^{-1} , 0.25 g L^{-1} de catalizador, pH de la solución 7..... 103

NOMENCLATURA

Å	Angstrom
AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica
AFS	Espectroscopia de Fluorescencia Atómica
As	Arsénico
AsB	Arsenobetaína
AsC	Arsenocolina
AsH ₃	Arsina
As(III)	Arsénico Trivalente
As(V)	Arsénico Pentavalente
ANOVA	Análisis de Varianza
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJA	Barret-Joyner-Halenda
bc	Banda de conducción
bv	Banda de valencia
°C	Grados Celsius
CEE	Comunidad Económica Europea
COT	Carbono Orgánico Total
DMA	Ácido dimetilarsínico
e ⁻	Electrón
E _g	Banda de energía prohibida
E _h	Potencial redox
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
eV	Electrón volt
FTIR	Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC	Cromatografía de Gases
g mol ⁻¹	Gramos por mol
h	Hora
h ⁺	Hueco
hν	Energía
HACER	Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico
HG	Generación de Hidruros
HG-AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros
HG-AFS	Espectroscopia de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
HPLC-ICP-MS	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo
HPLC-UV	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detector de Ultravioleta
IC	Cromatografía de Iones
ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo
IR	Infrarrojo

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K	Grados Kelvin
L	Litro
LOD	Límite de Detección
LOQ	Límite de Cuantificación
M	Molar
MMA	Ácido monometilarsónico
min	Minutos
$m^2 g^{-1}$	Metro cuadrado por gramo
$mg Kg^{-1}$	Miligramo por Kilogramo
$mL min^{-1}$	Mililitro por minuto
$mol L^{-1}$	Mol por litro
$mmol L^{-1}$	Milimol por litro
$mW cm^{-2}$	Miliwatt por centímetro cuadrado
$\mu g L^{-1}$	Microgramo por litro
μL	Microlitro
μm	Micrometro
μM	Micromolar
N	Normalidad
nm	Nanómetro
$ng L^{-1}$	Nanogramos por litro
NOM	Norma Oficial Mexicana
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
pH	Potencial de Hidrógeno
pKa	Constante de acidez
PET	Polietilentereftalato
r	Coefficiente de correlación
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TAO	Tecnología Avanzada de Oxidación
TiO_2	Dióxido de Titanio
TMA	Trimetilarsina
TMAO	Óxido de trimetilarsina
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta vacío
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
λ	Longitud de onda
ZnO	Óxido de Zinc

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La Química Analítica Ambiental emplea diversos métodos y técnicas analíticas para estudiar la composición química del ambiente y de los compuestos presentes natural o antropogénicamente con la finalidad de mantener las concentraciones en niveles aceptables y no perjudiciales para la salud de los seres humanos.

Actualmente en el mundo hay una problemática en cuanto a la distribución y uso del agua para consumo humano. Por este motivo, es necesario, en primer lugar, proteger los recursos disponibles para evitar su agotamiento, así como implementar métodos para el saneamiento de los recursos contaminados. En este sentido, uno de los problemas más serios a los que se enfrenta la humanidad es la creciente acumulación de materiales no biodegradables que se depositan en los cuerpos de agua y, que por lo tanto, provocan su contaminación [1].

Entre los materiales tóxicos que se acumulan en los cuerpos de agua destacan los metales y metaloides, colorantes, plaguicidas e hidrocarburos, entre otros. Existen cuatro focos principales de contaminación de cuerpos de agua: la industria, vertidos urbanos, navegación, y la agricultura y ganadería. Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuos como se muestra en la **Tabla 1.1** [2].

TABLA 1.1

Residuos de la Industria

Sector Industrial	Sustancias contaminantes principales en agua
Construcción	Sólidos en suspensión, metales.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, cianuros.
Energía	Calor, hidrocarburos y productos químicos.
Textil y piel	Cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácidos acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Automoción	Aceites lubricantes, pinturas y aguas residuales.
Navales	Petróleo, productos químicos, disolventes, pigmentos.
Siderurgia	Cascarillas, aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas y ácidos.
Química inorgánica	Hg^{2+} , F^- , CN^- , NH_3^+ , NO_2^- , HS^- , Mn^{2+} , Mo^{4+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Se^{2-} , Zn^{2+} , etc. y los compuestos de todos ellos.
Química orgánica	Organohalogenados, organosilicios, compuestos cancerígenos y otros que afectan al balance de oxígeno.
Fertilizantes	Nitratos y fosfatos
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
Plaguicidas	Organohalogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos organoestánicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

Dentro de los compuestos tóxicos que se encuentran más ampliamente distribuidos en el ambiente destacan los productos químicos que contienen arsénico

(As), que ha sido clasificado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) dentro del Grupo A, conocido como carcinógeno humano, esta clasificación se realizó con base en las evidencias en el incremento de riesgo de cáncer en piel, vejiga y pulmón entre individuos expuestos a compuestos de arsénico [3].

El objetivo de cualquier tratamiento de agua contaminada siempre es el mismo: eliminar los contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en un efluente, de tal manera que una vez tratado, cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente [1].

En los últimos años, un gran número de trabajos de investigación han sido dedicados al desarrollo de nuevas tecnologías para la remoción de contaminantes que sean más eficientes [3,4]. Entre estas tecnologías se encuentra la oxidación fotocatalítica o también llamada Fotocatálisis Heterogénea como una herramienta conveniente para la reducción y remoción de metales [1,5].

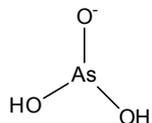
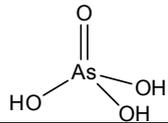
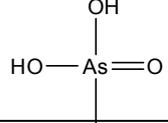
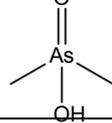
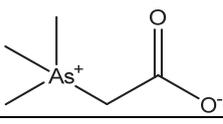
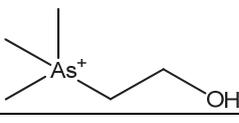
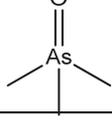
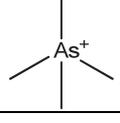
1.1 Arsénico

El arsénico está presente en el suelo, agua y aire como un tóxico frecuente del ambiente [6], tiene el lugar número 20 en abundancia en la corteza terrestre, el 14 en agua de mar y el 12 en el cuerpo humano [3]. En muestras ambientales puede presentarse en cuatro estados de oxidación: 5+ (arseniato), 3+ (arsenito), 0 (arsénico elemental) y 3- (arsina), así como en varias formas químicas o especies. En la **Tabla 1.2**

se presentan el nombre y la estructura química de algunas especies de arsénico que son de interés biológico y/o ambiental.

TABLA 1.2

Nombre, estructura y fórmula química de algunas especies de arsénico de importancia biológica y ambiental [3,6]

Nombre del compuesto	Estructura química	Fórmula química
Arsenito [As(III)]		AsO_3^{3-}
Arseniato [As(V)]		AsO_4^{3-}
Ácido monometilarsónico [MMA]		$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Ácido dimetilarsínico [DMA]		$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$
Arsenobetaina [AsB]		$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
Arsenocolina [AsC]		$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Óxido de trimetilarsina [TMAO]		$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Ión de tetrametilarsonio [TMA]		$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$

En ambientes acuáticos, las formas mayoritarias de arsénico son las inorgánicas: arsenito (As(V)) y arseniato (As(III)), y en menor cantidad se pueden encontrar las especies orgánicas: ácido monometilarsónico (MMA) y ácido dimetilarsínico (DMA).

La distribución de las principales especies de arsénico (H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , MMA y DMA) en agua natural está afectada por las constantes de disociación de cada especie, el pH del medio y el potencial redox (E_h). La forma química de las especies (aniónica, protonada) está en función de las constantes de disociación y del pH en que se encuentre la solución. En la **Tabla 1.3** se presentan las constantes de disociación de estas especies.

TABLA 1.3

Constantes de acidez de H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , MMA y DMA a 25°C

Especie	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
H_3AsO_3	9.2	12.1	13.4
H_3AsO_4	2.2	7.0	11.5
Ácido monometilarsónico (MMA)	3.6	8.2	-
Ácido dimetilarsínico (DMA)	6.2	-	-

En la **Figura 1.1** se presenta el diagrama de Pourbaix (E^0 vs pH) para el arsénico a 25°C, que muestra la distribución de las especies con base en el pH y el potencial redox en agua [6,7].

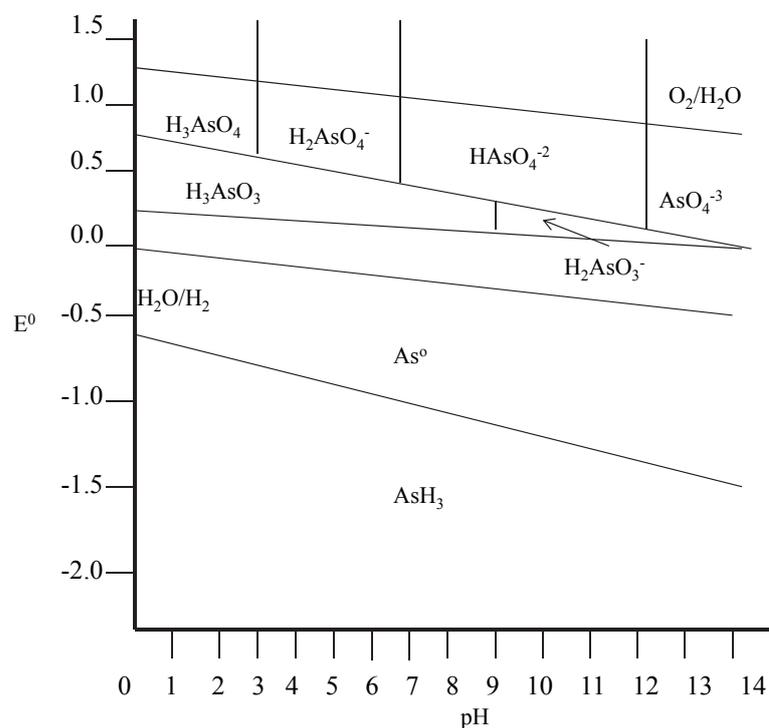


Figura 1.1 Diagrama de Pourbaix para el arsénico [8].

Aunque las especies inorgánicas de arsénico son predominantes en muestras de aguas naturales, también se ha reportado la presencia de algunos compuestos orgánicos de arsénico, principalmente ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) y derivados gaseosos de arsina. En este sentido, el arsénico es conocido por ser “bioactivo”, es decir, que los compuestos de arsénico inorgánico pueden ser transformados a formas orgánicas tales como el MMA y el DMA, mediante procesos biológicos en los que intervienen bacterias, hongos y/o microorganismos eucariotas o unicelulares [6-9]. Además los compuestos metilados de arsénico y los derivados del ácido fenilarsónico, los cuales son empleados como insecticidas y plaguicidas, pueden estar presentes en aguas residuales provenientes del riego agrícola [10].

El arsénico es movilizado al medio ambiente a través de diversas fuentes que incluyen, tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica y volcánica) [11,12], como actividades antropogénicas, las cuales provocan la contaminación con arsénico principalmente del agua. Entre las actividades antropogénicas que son fuentes de emisión de especies de arsénico destacan: la industria química, la minería, el refinamiento de metales, la quema de aceites (hidrocarburos), la producción de acero, la incineración de basura y la aplicación de derivados de arsénico en pesticidas y herbicidas [6,7,13-15].

1.1.1. Toxicidad

El arsénico es tóxico tanto para plantas como para animales, por ejemplo los compuestos inorgánicos pueden causar cáncer en humanos [16]. Las principales rutas de exposición al arsénico son la ingesta y la inhalación. La toxicidad de arsénico es altamente dependiente de la especie química de arsénico. La toxicidad del As(III) es de 25-60 veces más alta que la del As(V). El orden de toxicidad de las especies de arsénico es: arsina > As(III) inorgánico > As(III) orgánico > As(V) inorgánico > As(V) orgánico > compuestos metilados de As (MMA y DMA) > arsénico elemental [17]. Las especies orgánicas, ácido monometilarsónico (MMA) y ácido dimetilarsónico (DMA) son menos tóxicas para los organismos, mientras que la arsenobetaina (AsB) y arsenocolina (AsC) son consideradas no tóxicas. Las especies de arsénico pueden ser transformadas de una a otra especie y ser distribuidas en el ambiente [18-20].

La transformación de arsénico inorgánico a especies orgánicas se ha observado en un gran número de especies de hongos, bacterias, algas, organismos marinos, plantas y animales terrestres. A nivel molecular, el proceso de biometilación de arsénico ha sido descrito como el proceso enzimático, en el que participan diferentes tipos de metiltransferasas, siendo un donador del grupo metil la s-adenosilmetionina y la glutatona el agente reductor [21].

La mayoría de las especies de arsénico que entran al organismo son excretadas por medio de la orina [22] y otras se incorporan al torrente sanguíneo [23]. La especie de arsénico trivalente [As(III)] se absorbe más rápidamente que el arsénico pentavalente [As(V)] en sistemas biológicos. Mientras que a nivel intracelular, el As(III) presenta una alta afinidad por los grupos sulfhidrilos (SH) en las proteínas, causando la desactivación de enzimas y, por su parte, el As(V) compite con el fosfato en reacciones celulares, inhibiendo la fosforilación oxidativa [9].

El gas arsina (AsH_3) es el compuesto de arsénico de mayor toxicidad, la dosis letal es de 250 mg m^{-3} en una exposición de 30 minutos. Mientras que para otros compuestos de arsénico la dosis letal son las siguientes: trióxido de arsénico es 34.5 mg kg^{-1} (dosis letal para adultos: de 120 a 300 mg kg^{-1}); arsenito de sodio es 4.5 mg kg^{-1} , arsenato de sodio es 14 a 18 mg kg^{-1} , el ácido monometilarsónico es 1800 mg kg^{-1} , el ácido dimetilarsínico es 1200 mg kg^{-1} y la trimetilarsina es 8000 mg kg^{-1} [6].

La ingestión de arsénico inorgánico puede tener efectos cancerígenos (de piel, pulmón y vías urinarias) y no cancerígenos (gangrena, pérdida de extremidades,

enfermedades cardiovasculares y pulmonares, desórdenes endocrinos y hematológicos y problemas de reproducción y/o del crecimiento) [24]. Así mismo, el arsénico inorgánico en agua de consumo puede afectar el sistema nervioso central y periférico, y los sistemas dérmico, cardiovascular, gastrointestinal y respiratorio [25]; además, el arsénico en aguas es responsable de una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACER), que culmina en lesiones y cáncer de piel [26]. .

Los efectos negativos del arsénico para la salud humana han originado que diversas instancias gubernamentales establezcan valores guía para arsénico total en agua de consumo. Así la USEPA a partir de enero del 2006 ha adoptado el nivel de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ como nivel máximo permisible para agua de consumo humano, similar a las leyes de la Comunidad Económica Europea. Por su parte, la legislación mexicana establece como límite permisible de arsénico total $25 \mu\text{g L}^{-1}$ para agua de consumo [27]. En la **Tabla 1.4**, se muestran los valores guía para arsénico total en agua de consumo que han sido establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y varias agencias reguladoras en el mundo.

TABLA 1.4

Valores guía para arsénico total en agua de consumo establecido por la OMS y agencias reguladoras de diferentes países [27, 28]

País/Organización	Nivel máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Organización Mundial de la Salud (OMS)	10
Canadá	25

USA	10
Argentina	50
México	25
Chile	50
Unión Europea (UE)	10
India	50
China	50
Taiwán	50

Existe preocupación en algunos países como Bangladesh, Vietnam, India, Nepal, Mongolia, China, Tailandia, Pakistán, Taiwán, México, Chile, Argentina, Australia, Canadá, Estados Unidos, Finlandia, Hungría, Alemania, Rumania, Italia, España y Grecia, ya que se han incrementado paulatinamente las concentraciones de arsénico presente en agua natural [13 ,29,30]. El origen natural de arsénico en México, es su ubicación geográfica, ya que se encuentra situado dentro del cinturón volcánico, con suelos ricos en arsénico que contaminan los mantos freáticos. Otra posible fuente de contaminación con arsénico en México es de origen antropogénico y se debe al uso de plaguicidas organo-arsenicales empleados desde la década de 1940. Los primeros antecedentes de la contaminación por arsénico en México datan de 1962 cuando se notificaron 40 casos graves y una defunción en el sector urbano de Torreón, Coahuila. En los estados de Durango, Nuevo León, Aguascalientes, Zacatecas, Coahuila, Morelos, Chihuahua, Puebla, Guanajuato, San Luis Potosí y Sonora también se han reportado

concentraciones de arsénico en agua que rebasan el límite máximo permitido por la legislación mexicana [28].

1.1.2. Determinación de Arsénico

Los elementos se encuentran en el ambiente en diferentes estados de oxidación formando diversas especies. La separación e identificación de las mismas se conoce como *especiación química*, cuyo objetivo principal es determinar cada una de las formas independientemente del total. Un método de especiación ideal provee la información deseada sin alterar la muestra original, el procedimiento requiere de una etapa de separación de las especies previa a la detección y cuantificación. En los estudios de especiación química, la combinación de las etapas de separación y detección en línea recibe el nombre de técnicas híbridas o acopladas, se basa en una combinación de técnicas analíticas que incluye métodos espectroscópicos, cromatográficos y electroquímicos [6].

Para muchas de las aplicaciones en la determinación de especies de arsénico en muestras ambientales suele ser necesario introducir una etapa de derivatización pre-columna o post-columna con el objetivo de mejorar la sensibilidad. La generación de hidruros (HG, por sus siglas en inglés) es la más empleada en la determinación de arsénico, ya que aumenta la sensibilidad y elimina una gran parte de las interferencias de la matriz de la muestra, por el cambio de fase que representa la formación del hidruro.

En cuanto a los métodos de detección, se han desarrollado diferentes técnicas analíticas para llevar a cabo la determinación de arsénico en muestras de interés biológico o ambiental. Entre ellas se encuentran la Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (HG-AAS, por sus siglas en inglés) [31], la Espectrofotometría de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (HG-AFS, por sus siglas en inglés) [32] y la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (por sus siglas en inglés, ICP-MS). Sin duda, el detector de ICP-MS, es el ideal debido a los bajos límites de detección, volúmenes de muestra pequeños, así como reducidos efectos de matriz. Sin embargo, su principal desventaja es el costo que representa, además de que la determinación de arsénico por ICP-MS se ve afectado por algunas interferencias isobáricas por la formación de especies poliatómicas [33] que se muestran en la **Tabla 1.5**.

TABLA 1.5

Interferencias poliatómicas en la determinación arsénico por ICP-MS [34]

Isótopo	Abundancia	Interferencia	Referencia
^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}$, $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$	[34]

En la literatura se ha descrito también un procedimiento espectrofotométrico para la determinación selectiva de As(V) empleando como reactivos molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y tartrato de antimonio y potasio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) para

la formación de un complejo de color azul. Este método presenta un límite de detección de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ y, aunque es un procedimiento sencillo y rápido, únicamente se puede analizar una de las especies [As(V)]. Además interfieren algunos iones como fosfatos y silicatos que forman complejos similares con el reactivo y deben ser separados [35].

1.1.2.1 Cromatografía de Intercambio Iónico

La Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada para las especies de arsénico, particularmente haciendo uso de un mecanismo de separación, el intercambio iónico. Las razones de la popularidad de esta técnica son su versatilidad debido a la variedad de mecanismos de separación utilizados, su fácil acoplamiento con diferentes tipos de detectores, su idoneidad para el tratamiento de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria, en muchos campos de la ciencia y para la sociedad en general [30]. Para la determinación de especies de arsénico comúnmente se combina el poder de separación de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con la selectividad y sensibilidad de la espectroscopia atómica, tanto en emisión como en absorción.

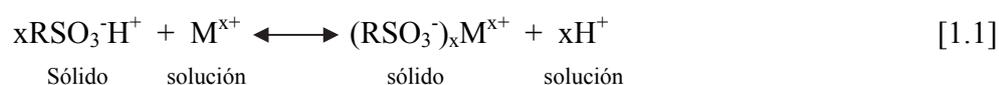
Dependiendo de las características iónicas de los compuestos de arsénico, la cromatografía de intercambio aniónico es la más comúnmente empleada para analizar As(III), As(V), MMA y DMA mientras que la cromatografía de intercambio catiónico es empleada para AsB, AsC, TMAO y $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ [36].

La Cromatografía de intercambio iónico o Cromatografía de Iones (IC) es el intercambio reversible y estequiométrico de iones entre una fase sólida y una fase líquida.

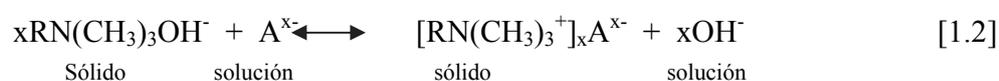
Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios que se establecen entre los iones de una solución y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido de elevada masa molecular y esencialmente insoluble.

Los sitios activos más comunes en las resinas de intercambio catiónico son los grupos de ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}^+$ (un ácido fuerte) y los grupos del ácido carboxílico $-\text{COOH}$ (un ácido débil). Los intercambiadores aniónicos contienen grupos amino cuaternario fuertemente básicos $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ o grupos amino primarios débilmente básicos $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$.

Cuando un intercambiador iónico de ácido sulfónico se pone en contacto con un solvente acuoso que contiene un catión M^{x+} , se establece un equilibrio de intercambio que puede expresarse mediante



Dónde RSO_3H^+ representa uno de muchos grupos de ácido sulfónico unidos a una gran molécula polimérica. De forma semejante, un intercambiador de base fuerte interacciona con el anión A^{x-} de acuerdo con la siguiente reacción [37]:



A esta técnica de separación se le han acoplado diversos detectores dependiendo de la naturaleza de la muestra y de la concentración de las especies de arsénico que se necesiten monitorear como se muestra en la **Tabla 1.6**. Jedynak y col. (2008) [38] emplearon un detector de UV para la determinación de As(III), As(V), MMA y DMA en muestras de agua altamente contaminada alcanzando límites de detección entre 29 y 56 $\mu\text{g L}^{-1}$. En el 2004 Niedzielski y col. [39] emplearon la espectroscopia de absorción atómica (AAS) para la determinación de As(III) y As(V) en muestras de agua subterránea alcanzando límites de detección de 1.5 ng mL^{-1} para As(III) y de 2.2 ng mL^{-1} para As(V). De la misma manera en el año 2000, He y col. [32] realizaron la determinación de las especies de arsénico en muestras de sangre empleando la técnica HG-AFS con límites de detección absolutos de 0.11-0.15 ng para As(III), As(V), MMA y DMA. Del mismo modo se han utilizado detectores sofisticados como ICP-MS para la determinación de las cuatro principales especies de arsénico en agua de consumo obteniéndose límites de detección de $<100 \text{ ng L}^{-1}$. Tomando en cuenta las ventajas y desventajas de los diversos detectores empleados, en el presente trabajo de investigación se utilizó la Cromatografía de intercambio iónico para la separación de las especies de arsénico y el empleo de la técnica de HG-AFS como detector específico de Arsénico.

TABLA 1.6

Especiación de arsénico por Cromatografía de Intercambio Iónico

Autor	Muestra	Especies	Condiciones de separación cromatográfica	Detección	LOD
Jedynak y col. (2008), [;Error! Marcador no definido.]	Agua altamente contaminada	As(III), As(V), MMA y DMA	Columna: PRP-X100 (intercambio aniónico) Fase móvil A: 0.01 mol L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₄ y B: 0.01 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ , pH 6 (80:20), volumen de inyección 100 µL; Flujo: 2 mL min ⁻¹ .	UV (191 nm)	29-56 µg L ⁻¹
Day y col. (2002), [33]	Agua de consumo	As(III), As(V), MMA y DMA	Columna: Agilent Technologies (intercambio aniónico) Eluente 2.0 mmol L ⁻¹ NaH ₂ PO ₄ , 0.2 mmol L ⁻¹ EDTA pH 6.0, Volumen de inyección 100 µL Temperatura 23°C Flujo: 1.0 mL min ⁻¹ .	ICP-MS	< 100 ng L ⁻¹ para todas las especies evaluadas.
Niedzielski y col. (2004), [39]	Agua subterránea	As(III) y As(V)	Columna Supelco LC-SAX1 (intercambio aniónico). Fase móvil 2 mmol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ /20 mmol L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ pH= 6.0 Volumen de inyección:200 µL.	HG-AAS	1.5 ng mL ⁻¹ As(III) y 2.2 ng mL ⁻¹ As(V)

He y col. (2000), [32]	Muestras de sangre	As(III), As(V), MMA y DMA	Columna AS11 (intercambio aniónico); gradiente de elución con NaH ₂ PO ₄ 10 mmol L ⁻¹ y agua como fase móvil. Flujo: 1 mL min ⁻¹ Volumen de inyección: 20 µL	HG-AFS	0.11- 0.15 ng
------------------------------	-----------------------	------------------------------------	---	--------	------------------

1.2 Fotocatálisis Heterogénea

La Fotocatálisis Heterogénea pertenece al grupo de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), o también conocidos como Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's), los cuales se basan en sistemas capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [5]. Se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias con poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por reacciones fotoquímicas utilizando radiación solar o mediante otras formas de energía, y posee un elevado potencial redox [40].

Los PAO's se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos, como se enlista en la **Tabla 1.7**:

TABLA 1.7

Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en la región del ultravioleta vacío (UVV) del espectro.
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	Fotocatálisis Heterogénea

Los radicales libres hidroxilo ($\cdot OH$) son especies sumamente oxidantes, con un potencial de oxidación de 2.8 V vs. ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno); en la **Tabla 1.8** se muestran los potenciales de oxidación de los oxidantes más comunes usados en el tratamiento de aguas.

TABLA 1.8

Potenciales de oxidación de los oxidantes más usados en el tratamiento de aguas

Oxidante	Potencial de Oxidación (V) vs. ENH
$\cdot OH$	2.8
O_3	2.07

H ₂ O ₂	1.77
MnO ₄ ⁻	1.67
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23

Las reacciones de oxidación en las cuales intervienen los radicales libres $\cdot\text{OH}$ y substratos orgánicos (RH o PhX) en solución acuosa, se pueden clasificar de la siguiente manera [41]:

a) Abstracción de hidrógeno



b) Reacciones de adición.



c) Transferencia electrónica.



Los Procesos Avanzados de Oxidación son especialmente útiles como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post-tratamiento para efectuar una limpieza de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [42].

Dentro de las ventajas que presentan los PAO's sobre las tecnologías convencionales, se encuentran las siguientes:

- Transforman químicamente al contaminante, no sólo lo cambian de fase (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado).
- Generalmente se consigue la mineralización (destrucción completa) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos, lo que evita un posterior proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a niveles traza.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección con cloro.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Eliminan efectos tóxicos sobre la salud humana ocasionados por el uso, de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

En los últimos años, un gran número de trabajos de investigación han sido dedicados al desarrollo de nuevas tecnologías para la remoción de arsénico buscando que sean más efectivas y que acorten los tiempos de tratamiento. Entre ellas se encuentra la Fotocatálisis Heterogénea [3,43] la cual es una alternativa en la oxidación y remoción

de arsénico en agua. Se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido semiconductor. En la región interfacial entre el sólido y la solución tienen lugar los procesos de reducción y/o oxidación de contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos durante el proceso [44]. La excitación del semiconductor tiene lugar en dos formas: la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a consumir en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor.

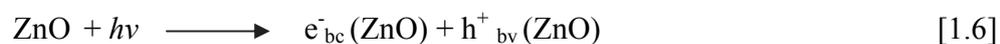
El término fotocatalisis se introdujo en el glosario científico en el año de 1930, pero no fue hasta 1972 que se descubrió su potencial aplicación, cuando Fujishima y Honda reportaron la descomposición fotocatalítica del agua sobre electrodos de dióxido de titanio (TiO_2). La fotocatalisis se define como la aceleración de una foto-reacción química mediante la presencia de un catalizador. Ambos, catalizador y luz son los elementos necesarios para este tipo de procesos [1]; sus principales características son [45-47]:

- a) En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- b) Generalmente los reactantes y los productos son líquidos o gases.
- c) Las reacciones ocurren en la interfase del semiconductor.

El fotocatalizador ideal debe cumplir con las siguientes propiedades: fotoactivo, biológica y químicamente inerte, estable a la corrosión, estable a la luz UV ó visible, bajo costo y no tóxico [48]. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean

diversos semiconductores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 , entre otros. Los semiconductores más prometedores hasta el momento son el ZnO y el TiO_2 .

La fotocatalisis sobre un semiconductor como el ZnO se inicia por la absorción de un fotón con energía igual o mayor que la de la banda de energía (E_g) del semiconductor, produciendo pares electrón (e^-)- hueco (h^+), como se describe en la siguiente ecuación:



en donde bc es la banda de conducción y bv es la banda de valencia.

En consecuencia, después de la irradiación, la partícula de ZnO puede actuar como un donador o como aceptor de electrones de las moléculas que se encuentren en el medio circundante. Los electrones y huecos pueden recombinarse, liberando la energía de luz adsorbida en forma de calor, sin efecto químico.

En la superficie externa, los electrones excitados y los huecos pueden participar en reacciones redox con especies adsorbidas como agua, ion hidroxilo (OH^-), compuestos orgánicos, algunas especies inorgánicas u oxígeno como se muestra en la **Figura 1.2**.

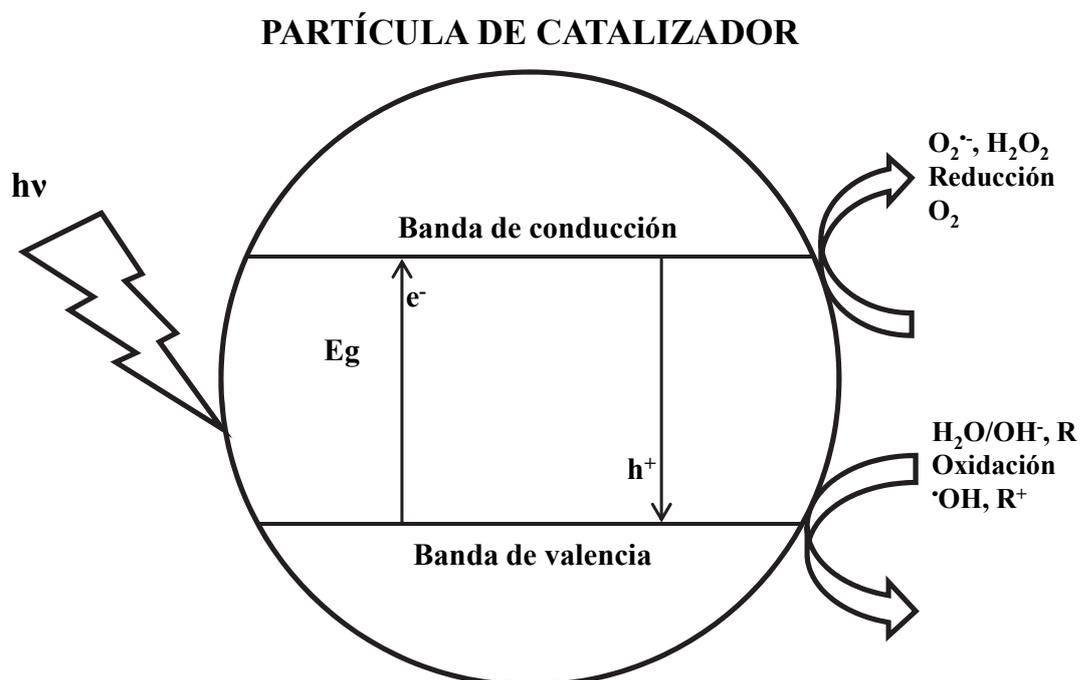
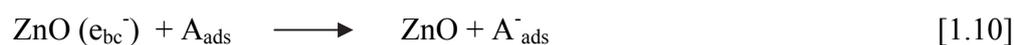


Figura 1.2 Mecanismo simplificado para la foto-activación de un catalizador semiconductor [46].

Las reacciones con agua son más probables ya que está presente un número mayor de moléculas de agua que de moléculas de contaminantes. La oxidación del agua por los huecos produce el radical hidroxilo ($\cdot OH$), oxidante extremadamente poderoso. Hay dos rutas por las cuales pueden formarse los radicales $\cdot OH$ sobre los semiconductores: la reacción de los huecos de la banda de valencia (h_{bv}^+) con el agua adsorbida o con los grupos OH^- que están en la superficie de las partículas de ZnO:



Los radicales $\cdot\text{OH}$ atacan rápidamente a las moléculas de contaminantes adsorbidas en la superficie y también en solución. En general, las moléculas donadoras (D) pueden reaccionar con el hueco en la banda de valencia y un aceptor (A) como el O_2 puede ser adsorbido y reaccionar con el electrón en la banda de conducción (e_{bc}^-), de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Generalmente, se acepta que el oxígeno juega un papel importante en el proceso de fotocatalisis, puede atrapar electrones de la banda de conducción para formar el ion superóxido (O_2^\cdot) el cual reacciona con iones hidrógeno, formando el ion hidroperoxo (HO_2^\cdot):



También se puede formar H_2O_2 a partir de HO_2^\cdot mediante las siguientes reacciones



Y por descomposición del H_2O_2 por efecto de la radiación, como se muestra en la siguiente reacción, se forma el radical $\cdot\text{OH}$,



Estos radicales $\cdot\text{OH}$ a su vez, participan en la oxidación de los contaminantes contenido en la solución.

La fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada con gran éxito en la remoción de iones metálicos en concentraciones traza del agua, como Hg (II), Cr (VI), Pb (II), Cd (II), As(III) y (V), Ni (II), Cu (II), entre otros, que son considerados altamente peligrosos para la salud. Además, la habilidad fotorreductora de la fotocatalisis ha sido usada para recuperar metales costosos de efluentes industriales, como Au^{3+} y Ag^+ . Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas a su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles menos tóxicas. Al final del proceso la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos [26].

1.3 Semiconductores

Un semiconductor es una sustancia sólida (cristalina o amorfa), que tiene una estructura de bandas de energía en la que la banda llena de electrones, (llamada banda de valencia (bv) a la temperatura de 0 K (**Figura 1.3a**) se separa de otra, denominada banda de conducción (bc) que está totalmente vacía, entre estas bandas de energía existe una

zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina banda de energía prohibida. Del valor de este ancho de banda dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor [50].

En el cero absoluto de temperatura, el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas (**Figura 1.3b**) algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía térmica para excitarse y convertirse en electrones de conducción en la banda que hasta entonces estaba vacía [48].

Al excitar los electrones que se encuentran en la banda de valencia del semiconductor, con energía suficiente, estos pasan a la banda de conducción, debido a esto surgen enlaces incompletos en la banda de valencia, estos enlaces incompletos reciben el nombre de huecos [48].

a)

b)

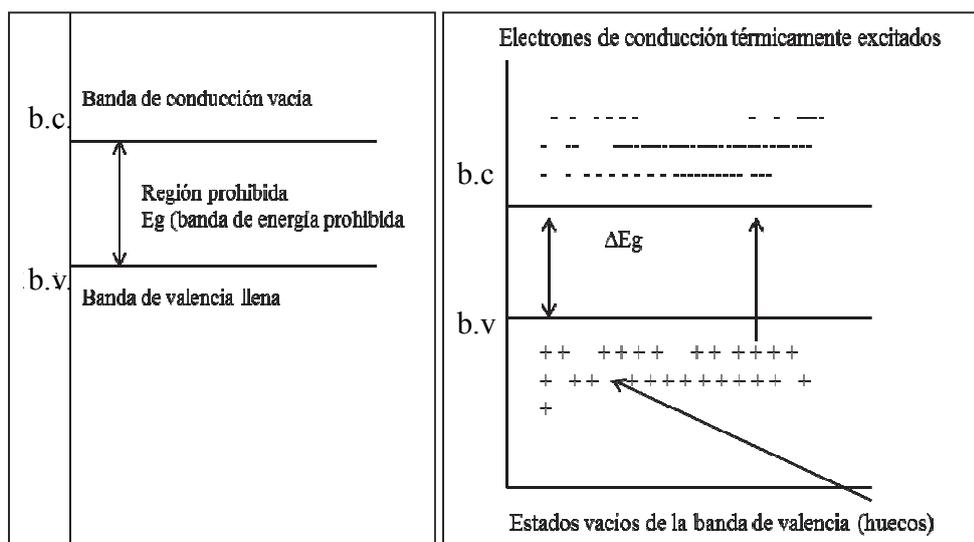


Figura 1.3 Estructura de bandas de energías. a) 0 K, b) temperatura ambiente (300 K)

Los huecos tienen carga eléctrica positiva de igual magnitud que la del electrón. Debido a este proceso, el semiconductor tiene la capacidad de conducir la corriente eléctrica. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. El número de electrones de conducción y el número de huecos se eleva al incrementarse la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica también aumenta.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga: en los metales son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena y en los semiconductores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia.

De acuerdo a su conductividad, existen dos tipos de semiconductores, los intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores **intrínsecos** son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, lo que hace que la resistividad del material sea alta, pero pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que la energía de banda prohibida no es grande. Algunos de los semiconductores intrínsecos, en estado de máxima pureza son: Si, Ge y AsGa. En este tipo de semiconductor existe un equilibrio entre el número de electrones libres (n) y el número de huecos libres (p).

Los semiconductores **extrínsecos** son aquellos en los que se introduce (*dopa*) un elemento contaminante (generalmente del grupo III ó IV de la tabla periódica) llamado *impureza*, que cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo enormemente la resistividad del mismo. Cuando es dopado con átomos con menor número de electrones de valencia (aceptor) se conoce como un semiconductor tipo p ($e^- < h^+$) debido a que los portadores de carga son huecos cargados positivamente. Los semiconductores dopados con átomos donadores se llaman tipo n ($e^- > h^+$), debido a que la mayoría de los portadores de carga son electrones. En ambos tipos la posición de los niveles de Fermi difiere y depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del dopaje del semiconductor.

Los defectos en el material también introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios calcogenuros (ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 y CdS) que son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. Por ejemplo, en el ZnO , que formalmente debiera

escribirse $Zn_{1+x}O$, los iones zinc en exceso actúan como donadores de electrones y el material es un semiconductor tipo n [49].

Los semiconductores, de acuerdo con su potencial para llevar a cabo la oxidación o reducción del agua, se pueden dividir en tres grandes grupos [50]:

Reductores: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.

Oxidantes: Pueden producir la oxidación del agua y generar O₂, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

En la **Figura 1.4** se muestra un diagrama con la posición de la banda de energía prohibida de varios catalizadores [50].

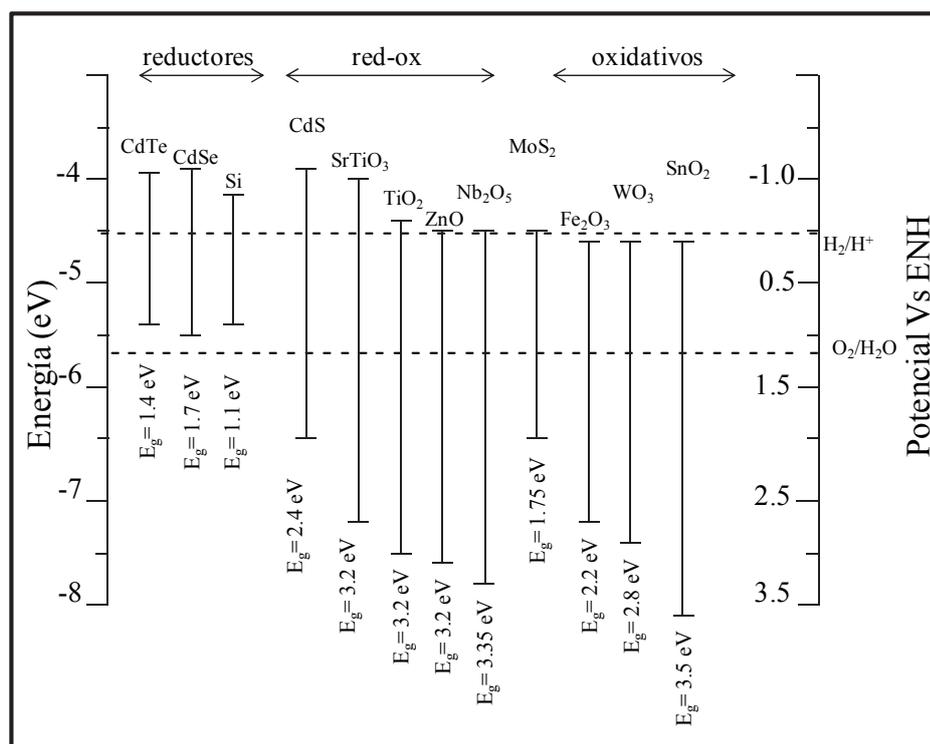


Figura 1.4 Diagrama que muestra la posición de la banda de energía prohibida para varios fotocatalizadores[50].

Por otra parte, el método de síntesis del catalizador, también juega un papel importante en la actividad de este. El método sol-gel es uno de los más utilizados debido a su versatilidad y a las condiciones de preparación del catalizador, influyendo notablemente en las propiedades de éste. El método de síntesis involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación.

El método consiste básicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de la reacción de hidrólisis que se inicia a partir de una solución homogénea llamada sol, la cual involucra una solución coloidal. Esta contiene una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100Å. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van

aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel, este es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70°C, se forma un polvo que aún conserva algunas propiedades y características del gel, sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior a 300 °C existe una contracción considerable de la red cristalina, con lo que se logra la estabilización del gel [51].

El xerogel puede perder sus propiedades texturales (por ejemplo área, porosidad y tamaño de partícula) cuando se aplican tratamientos térmicos entre 800 y 1000°C, en este caso se obtiene una cerámica.

El sol es una solución compuesta por alcóxidos metálicos, agua, solvente y catalizador de hidrólisis, puede prepararse en medio ácido, básico o neutro y se puede alterar las estructuras y propiedades de los productos obtenidos al final [51].

Los materiales obtenidos por este método pueden ser aplicados con fines ópticos, químicos, electrónicos, mecánicos o biomédicos y poseen características como: mayor área superficial, alta porosidad, películas delgadas y tamaños de partícula pequeños. Con esta técnica es posible controlar una serie de variables, tales como: pH, temperatura, tiempo de reacción y reactivos utilizados [52,53]

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: resistencia a la corrosión, baja toxicidad, elevada área superficial y un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la oxidación de la materia orgánica y de algunas especies inorgánicas. Además, es deseable

que su foto-activación se lleve a cabo dentro del intervalo luz visible- UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar [54].

1.3.1. Estudios sobre aplicación del Dióxido de Titanio (TiO₂) en la remoción fotocatalítica de especies de arsénico

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo “n”. Se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Es el catalizador que más se ha estudiado para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua. Para el caso de remoción de especies de arsénico se han descrito diversos trabajos en los últimos años empleando este material semiconductor:

Paritam y col. (2005) realizaron el tratamiento fotocatalítico de disoluciones de arsénico para demostrar que el radical $\bullet\text{OH}$ es la principal especie oxidante entre el As(III) y As(V). Para la prueba se tomaron en cuenta parámetros tales como la concentración de As(III), pH, cantidad de catalizador e intensidad de la luz. La oxidación se llevó a cabo con luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) usando como catalizador TiO₂ Degussa P-25 (80% anatasa, 20% rutilo). El estudio se realizó con soluciones sintéticas de arsenito con una concentración inicial de 40 μM y 200 μM , respectivamente. Los resultados confirmaron que la especie dominante en la oxidación de As(III) a As(V) es el radical $\bullet\text{OH}$; además, los resultados mostraron una remoción completa de arsénico alcanzando niveles de concentración por debajo de lo establecido por la OMS para consumo humano (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) [55].

Nakajima y col. (2005) propusieron un método para la eliminación de As(III), MMA, y DMA de muestras de agua. Este método implica el uso combinado de un

fotocatalizador (TiO_2) y un adsorbente de alta capacidad de adsorción para As(V) (alúmina activada) bajo irradiación UV e irradiación solar. Cuando una solución acuosa de As(III) de 10 mg L^{-1} a pH 8, es irradiada por la luz solar o una lámpara de xenón en presencia de TiO_2 , se logra la oxidación (aproximadamente el 90%) de As(III) a As(V) en 6 horas. Mediante el uso de la misma reacción fotocatalítica, MMA y DMA también se oxidan a As(V) a un pH de 8.5, mientras que el contenido de carbono orgánico total (COT) disminuyó en la fase acuosa. Cuando una solución acuosa de As(III) , se agitó con una suspensión mixta de TiO_2 y un adsorbente para As(V) irradiando con luz solar, la remoción de arsénico alcanzado fue del 89% después de 24 h. Mediante el uso del mismo sistema de fotocatalizador- adsorbente, fueron removidos 98% de MMA y 97% de DMA [10].

Xu y col. (2007) demostraron que las especies MMA y DMA son removidas de soluciones sintéticas usando TiO_2 Degussa P-25. El DMA es oxidado a MMA, el cual es subsecuentemente oxidado a As(V) . La adsorción de MMA y DMA en una superficie que contiene TiO_2 fue evaluada en función de la concentración inicial de arsénico y del pH de la solución. Las condiciones empleadas para la remoción fotocatalítica de MMA y DMA son: concentración inicial de $13.4 \mu\text{M}$ para ambas especies, el pH se varió en un rango de 3 a 11 y, la cantidad de catalizador de 0.005 g L^{-1} a 1.0 g L^{-1} ; las soluciones se irradiaron con una lámpara que emite luz UV a 350 nm [56].

Fostier y col. (2008) realizaron el tratamiento de soluciones sintéticas y muestras de agua natural que contenían As(III) y ácido húmico empleando TiO_2 inmovilizado en botellas de PET en presencia de luz solar y de sales de hierro (II). Los parámetros que se evaluaron fueron: porcentaje de TiO_2 para recubrimiento, concentración de Fe(II) , pH, tiempo de irradiación solar, y la concentración de carbono orgánico disuelto. Después de

haber irradiado bajo cierto tiempo las botellas, se determinó la concentración de As(III) que se oxidó a As(V). En ésta investigación se utilizó una concentración inicial de As(III) de 1 mg L^{-1} y el pH de la solución fue 7, la cantidad del catalizador (TiO_2) en la solución se varió de 2 a 20%, la de Fe(II) de $0.3\text{-}9 \text{ mg L}^{-1}$ y el tiempo de exposición solar fue de 4 horas, predominando una intensidad solar de 1 mW cm^{-2} . La oxidación se llevó a cabo eficazmente logrando un porcentaje de remoción de As(III) aproximado del 99% [57].

Zhou y col. (2008) evaluaron la efectividad de un compuesto bifuncional que tiene la capacidad de oxidar al As(III) y además adsorber al As(V) en su superficie: $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El compuesto fue sintetizado por impregnación de Fe^{3+} en meso- TiO_2 seguido por la calcinación a 300°C . El término bifuncional está dado porque el compuesto posee sinergia de habilidad fotocatalítica para la oxidación de As(III) a As(V) y para la adsorción de As(V). Los resultados experimentales demostraron que el compuesto meso- $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede oxidar As(III) a As(V) con alta eficiencia a distintos valores de pH. La concentración inicial de As(III) y As(V) se fijó en 5 mg L^{-1} . La eficiencia más alta en la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) se obtuvo cuando la cantidad de catalizador fue del 50% en peso. Además la eficiencia de adsorción de As(V) fue mayor (99.9%) que la de As(III) (80%) a pH 3. Al mismo tiempo el As(V), generado por el proceso de oxidación, es removido eficientemente por adsorción en la superficie del compuesto. Además se demostró que el material fotocatalítico puede reutilizarse hasta 8 veces si se trata térmicamente con una disolución alcalina antes de cada aplicación [58].

Zheng y col. (2010) demostraron que el ácido fenilarsónico es degradado eficientemente con TiO_2 Degussa P-25. En este trabajo, se estudiaron los compuestos

intermediarios de la degradación variando algunas de las condiciones como el pH y la cantidad de oxígeno disuelto. La concentración total de arsénico fue determinada por ICP-MS, mientras que la especiación se llevó a cabo con HPLC-ICP-MS. Para la degradación de una solución de ácido fenilarsónico $38 \mu\text{mol L}^{-1}$ se añadió 0.1 g L^{-1} de TiO_2 y se mantuvo en la oscuridad hasta alcanzar el equilibrio de adsorción a los 60 min. Después se irradió con una lámpara de mercurio de UV a 350 nm. Se estudiaron los compuestos fenólicos intermediarios de la degradación mediante Cromatografía de Gases (GC). El mayor porcentaje de degradación se obtuvo a pH 6.5 [59].

Como se observó en la sección 1.3.1, el semiconductor TiO_2 se ha empleado en la remoción fotocatalítica de As(III), MMA, DMA y ácido fenilarsónico empleando radiación UV y/o solar. En algunos estudios se emplearon sistemas combinados de fotocatalizador y material adsorbente, por ejemplo $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o TiO_2 - alúmina activada con la finalidad de incrementar el porcentaje de adsorción del As(V) que se genera durante el proceso de fotocátalisis, ya que, en dichos estudios, se reportó que el As(V) no se adsorbe por completo en el TiO_2 .

1.3.2. Estudios sobre la aplicación del óxido de zinc (ZnO) en la degradación fotocatalítica de contaminantes.

El óxido de zinc es un semiconductor tipo “n” con un ancho de banda prohibida (E_g) de aproximadamente 3.1 eV [60,61]. Diversos estudios han mostrado la aplicabilidad del ZnO en la oxidación de compuestos orgánicos como colorantes y derivados del fenol [57,58,64-67] así como en la reducción de Cr(VI) [62,63].

Nishio y col. (2006) realizaron la decoloración del colorante azo Naranja II usando ZnO comercial con irradiación UV proveniente de una lámpara (intensidad de la luz, 19.8 W/m). El proceso de fotocátalisis se llevó a cabo en un reactor de 2 L de capacidad. Para una concentración inicial de colorante 7.31 mg L^{-1} , cantidad de catalizador 500 mg L^{-1} y pH 7.7, se logró una remoción del 100% después de 30 min de irradiación [62].

Pardeshi y col (2009) evaluaron el proceso de fotocátalisis con ZnO en la degradación de resorcinol en muestras sintéticas empleando radiación solar. Los parámetros que se estudiaron fueron cantidad de catalizador, concentración inicial de resorcinol y pH. Al añadir una cantidad de catalizador de 250 mg, a una solución de 100 mg L^{-1} de resorcinol a pH 9, mediante el proceso de fotocátalisis se llevó a cabo la remoción completa después de 7 h de tratamiento [63].

En un trabajo reportado por Chakrabarti y col. (2009) evaluaron la foto-reducción de Cr(VI) en muestras sintéticas empleando ZnO (3 g L^{-1}). Los resultados obtenidos indican que se llevó a cabo la reducción del Cr(VI) a Cr(III) usando ZnO como catalizador bajo radiación UV en presencia de metanol como donador de electrones. El porcentaje de remoción obtenido fue de aproximadamente 90% en 75 min para una solución de 50 mg L^{-1} Cr (VI) a pH 4.5 [64].

Yang y col. (2009) estudiaron la reducción de Cr (VI) en solución acuosa usando nano partículas de ZnO y ZnO sensibilizado con el colorante rojo de alizarina S en presencia de radiación de la región del visible. El proceso se realizó en un reactor de 500 mL empleando 1 g L^{-1} de catalizador, la concentración inicial de Cr (VI) de 20 mg L^{-1} a pH 7. El ZnO sensibilizado con rojo de alizarina S fue más eficiente que el ZnO sin sensibilizar en la reducción Cr(VI) [65].

Diversas investigaciones han demostrado que en algunos casos el ZnO es más eficiente que el TiO₂, por ejemplo, en la degradación de compuestos orgánicos, como los que se citan a continuación.

Lizama y col. (2002) compararon la degradación fotocatalítica del colorante azul 19 usando TiO₂ y ZnO como catalizadores bajo condiciones optimizadas. Para el estudio en ambos casos se empleó una concentración inicial del colorante de 50 mg L⁻¹ y pH 11. La cantidad de catalizador fue de 0.5 g L⁻¹ de TiO₂ y de 0.8 g L⁻¹ de ZnO. Se observó un porcentaje de decoloración de 90% en 25 min con ZnO y en 50 min con TiO₂. Se concluyó que el ZnO fue más eficiente que el TiO₂ en la remoción del colorante [66].

Sakthivel y col. (2003) hicieron una comparación en la eficiencia del ZnO y el TiO₂ bajo irradiación solar en la degradación del colorante azoico café 14. El colorante fue convertido completamente a intermediarios incoloros en 120 min con el ZnO y en 300 min con el TiO₂. La degradación completa se llevó a cabo en 360 min con ZnO y en 420 min con TiO₂. La comparación de la actividad fotocatalítica con diversos semiconductores indicó claramente que el ZnO fue el catalizador más efectivo en la degradación del colorante ácido café 14 en presencia de luz solar [67].

El ZnO ha sido empleado con éxito en la remoción fotocatalítica de compuestos orgánicos (principalmente colorantes) además de la reducción de Cr(VI) empleando radiación UV o solar. Sin embargo, este catalizador, que ha demostrado para algunos contaminantes una mejor actividad fotocatalítica no ha sido evaluado en la remoción de especies de arsénico.

Con base en los resultados reportados en la literatura, relacionados con la degradación de contaminantes orgánicos, y con la reducción fotocatalítica de especies

inorgánicas, en el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica del óxido de zinc, sintetizado por el método sol-gel, en la remoción de tres especies de arsénico [As(III), MMA y DMA] que pueden encontrarse en agua para consumo humano. Por otra parte, se desarrolló una metodología analítica sensible y confiable para la detección y seguimiento de la remoción de las especies de arsénico utilizando la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con una columna de intercambio iónico acoplado a un detector de Fluorescencia Atómica con sistema de Generación de Hidruros.

1.4 Hipótesis

La Fotocatálisis Heterogénea permite la remoción de las especies de arsénico [As(III), MMA y DMA] en muestras sintéticas, empleando óxido de zinc (ZnO) como catalizador.

1.5 Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Aplicar la Fotocatálisis Heterogénea, empleando ZnO como catalizador, para la remoción de las especies de arsénico [As(III), MMA y DMA] en muestras sintéticas.

1.5.2. Objetivos Específicos

- 1.- Sintetizar el óxido de zinc por el método sol-gel y caracterizar el material obtenido por difracción de rayos X, espectroscopia infrarrojo, Raman, ultravioleta visible, y microscopía electrónica de barrido.
- 2.- Implementar el método de especiación química de arsénico mediante la técnica HPLC-HG-AFS.
- 3.- Aplicar el proceso de fotocálisis heterogénea para el tratamiento de muestras sintéticas de arsénico MMA, DMA y As(III) empleando como catalizador ZnO sintetizado por el método sol-gel.
- 4.- Evaluar el efecto del pH (5, 6, 7, 8 y 9) y la cantidad de catalizador (0.25, 0.50 y 1.0 g L⁻¹) en la remoción fotocatalítica de las especies de arsénico estudiadas.
- 5.- Comparar la eficiencia de la remoción fotocatalítica de especies de arsénico usando como referencia TiO₂ Degussa P-25 y ZnO comercial.

1.6 Justificación

El origen natural de arsénico en México debido a su ubicación geográfica así como otras posibles fuente de contaminación de origen antropogénico entre las que se encuentran el uso desmedido de compuestos organoarsenicales, contenidos principalmente en plaguicidas y pesticidas, ha dado lugar a la problemática de contaminación por arsénico en cuerpos de agua, lo que ha ocasionado el no cumplir con los límites permisibles en aguas de consumo establecidos por las instancias gubernamentales, causando daños graves a la salud. Es por esto que surge la necesidad de contar con procesos de remoción que permitan la purificación del agua contaminada

para disminuir los daños a la población y cumplir con los límites permisibles, entre estos procesos destaca la Fotocatálisis Heterogénea.

Uno de los aspectos más importantes sobre el proceso de Fotocatálisis Heterogénea es la selección del catalizador. El TiO_2 es el catalizador más ampliamente utilizado en la oxidación de especies de arsénico. Sin embargo, el ZnO , ha demostrado para algunos contaminantes principalmente compuestos orgánicos una mejor actividad fotocatalítica empleando radiación UV además de que absorbe una fracción más amplia del espectro solar. Por lo cual en este trabajo se propone el uso del ZnO como catalizador alternativo en la remoción de las especies de arsénico. El uso del ZnO permitiría en un futuro, emplearse en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico empleando luz solar como fuente de radiación.

1.7 Alcance

La presente investigación está dirigida a la remoción fotocatalítica de tres de las cuatro especies de arsénico que pueden encontrarse en agua de consumo: As(III) , MMA y DMA, empleando como catalizador ZnO sintetizado por el método sol-gel. Con esta investigación se evaluó la actividad fotocatalítica del ZnO como un semiconductor alternativo para la remoción de las especies de arsénico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis sol-gel de ZnO

2.1.1. Materiales

Para la preparación del óxido de zinc se empleó el método de síntesis sol-gel utilizando los reactivos que se enlistan en la **Tabla 2.1**.

TABLA 2.1

Reactivos empleados en la síntesis del ZnO por el método sol-gel

Nombre	Fórmula	Casa comercial
Acetato de zinc $\geq 99\%$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Sigma- Aldrich
Hidróxido de amonio 50% v/v	NH_4OH	Productos Químicos Monterrey
Nitrato de amonio, 99%	NH_4NO_3	Productos Químicos Monterrey

Así mismo en la **Tabla 2.2** se enlistan los materiales utilizados en la preparación del catalizador.

TABLA 2.2

Materiales utilizados en la síntesis sol-gel de ZnO

Material	Casa comercial
Potenciómetro	Orion 420 A
Plancha de agitación	Termoline
Estufa	Quincy Lab Modelo 30 GC
Horno tubular	Modelo 21110 Thermolyne

2.1.2. Procedimiento de síntesis sol-gel del óxido de zinc.

En un matraz bola, se colocaron 13.54 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y se disolvieron en 206.35 mL de H_2O . Bajo agitación constante se ajustó el pH de la solución a 8.5 con NH_4OH al 50% v/v. Una vez ajustado el pH, el sistema se mantuvo en agitación durante 1 hora hasta la formación del gel. Se dejó envejecer por 24 horas con agitación lenta, para favorecer la polimerización y la formación de la fase del ZnO.

Una vez transcurridas las 24 horas, la solución sobrenadante se filtró en un embudo de filtración rápida y el gel se lavó con 25 mL de NH_4NO_3 0.1 mol L^{-1} y después con agua caliente. Finalmente se filtró y se secó en estufa a 100°C. El polvo blanco resultante se homogenizó y pulverizó, obteniendo el denominado “gel fresco” o xerogel, el cual se calcinó en un horno tubular con corriente de aire. La calcinación fue realizada con una rampa de calentamiento de 3 °C min^{-1} desde 100°C hasta 350°C y se mantuvo por 5 horas a esa temperatura; finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente.

2.2 Caracterización del ZnO

2.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que proporciona una información estructural muy detallada de estructuras epitaxiales. En esta técnica, cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal, forma un ángulo θ y una porción del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales originando patrones de difracción.

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad [2.1]$$

Dónde:

n es el orden de difracción ,

d es la distancia interplanar,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

θ es el ángulo de incidencia de la radiación

La difracción sólo dependen de la estructura cristalina y del tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, se conoce la estructura y tamaño de la celda unidad [68].

Además, como una aproximación se puede estimar el tamaño promedio de cristal utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[2.2]

Dónde:

K es una constante,

D es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

β es el ancho del pico a la altura máxima media y θ es el ángulo de Bragg.

El catalizador se analizó por Difracción de rayos X una vez realizado el tratamiento térmico correspondiente, en un difractómetro de rayos X de Polvos Bruker Advance 8 con una longitud de onda de la radiación incidente ($\text{CuK}\alpha$) de 1.5404 Å. El barrido se hizo desde el ángulo de difracción (2θ) de 10 a 70 °, con un tamaño de paso angular de 0.04. Mediante el difractograma obtenido por esta técnica se definió si las reflexiones coincidían con la fase cristalina hexagonal de la zincita y así confirmar la obtención del óxido de zinc.

2.2.2. Espectroscopia Ultravioleta- Visible (UV-Vis)

Se analizó el comportamiento del material cuando es sometido a radiación de la región del espectro ultravioleta- visible (200-800 nm) debida a transiciones electrónicas. Es en esta región del espectro electromagnético donde se presenta la transición del

estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual permite conocer el valor de E_g (Energía de banda prohibida) del semiconductor tratado térmicamente [69].

El espectro de absorción UV-Vis, del material sintetizado, en modo de absorbancia se obtuvo a temperatura ambiente en un rango de 200 a 800 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 300 Thermo Fisher Scientific con esfera de integración acoplada usando como referencia un estándar con 100% de reflectancia USRS-99-010. A partir del espectro se calcula la E_g . Para determinar el valor de E_g en semiconductores, se emplea la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad [2.3]$$

Dónde:

α es el coeficiente de absorción,

m la transición entre bandas

La E_g , se calculó tomando como base el método reportado por Eng et al [70], extrapolando una línea recta hacia el eje de las abscisas, en la región más pronunciada del espectro de absorción (cuando $\alpha = 0$). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la E_g del semiconductor.

2.2.3. Espectroscopia Infrarroja (IR)

La región del infrarrojo que cubre el intervalo de $12,800$ a 10 cm^{-1} (780 a 1×10^6 nm) [37], posee la energía suficiente para hacer vibrar grupos de átomos con respecto a los enlaces que unen a las moléculas. Con la espectroscopia infrarroja se analizan las vibraciones moleculares, obteniéndose información sobre la estructura molecular de los materiales. El espectro IR de ZnO sol-gel se registró a temperatura ambiente en un espectrofotómetro IR con Transformadas de Fourier (FTIR) de la marca Perkin Elmer, Modelo Spectrum One, que cuenta con dispositivo de ATR (Reflectancia Total Atenuada). El espectro se registró de 4000 a 600 cm^{-1} . El espectro de IR obtenido permite la identificación de las bandas características del enlace Zn-O.

2.2.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales semiconductores. El análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones. El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula. Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en la polarizabilidad molecular. Si se analiza el contenido en frecuencia de

dicha radiación se observan diferentes líneas o bandas espectrales de la radiación incidente y es conocida como dispersión Rayleigh [71].

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en un microespectrómetro Renishaw 1000 equipado con láser de ion argón a una longitud de onda de 514.5 nm. El espectro Raman permite la identificación de los modos vibracionales característicos del ZnO.

2.2.5. Análisis textural

La actividad fotocatalítica del semiconductor está determinada por una serie de factores, entre ellos el área superficial y las características de porosidad. El área superficial puede calcularse por el método de Brunauer- Emmett- Teller (BET) a partir de isothermas de adsorción, las cuales se pueden obtener de la adsorción física de un gas como el nitrógeno en la superficie de un sólido [37].

El área superficial específica se determinó, en el semiconductor calcinado, a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno. La muestra del catalizador fue primero desgasificada a una temperatura de 200°C en un equipo Quantachrome Autosorb-1 modelo AS-1C2. Posteriormente, se colocó en una cámara de adsorción de nitrógeno para su análisis.

2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son necesarias para

entender el comportamiento de las superficies. El SEM usa electrones en lugar de luz para formar la imagen. Se obtienen imágenes de alta resolución, magnificaciones altas y con mayor profundidad de campo. La preparación de muestras es relativamente fácil, sólo se requiere que la muestra sea conductora. En el microscopio la muestra es recubierta con una capa metálica delgada producida por evaporación por bombardeo o por evaporación al vacío. Un detector mide la cantidad de electrones que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. El análisis por SEM se llevó a cabo en un microscopio Jeol JSM6510-LV.

2.1 Remoción Fotocatalítica de Especies de Arsénico

2.1.1. Materiales

En las pruebas de remoción de especies de arsénico, los reactivos $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 98-102% y NaAsO_2 98%, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$ y $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$ (Sigma Aldrich) fueron usados como fuente de arsenito, arseniato, ácido dimetilarsínico y ácido monometilarsónico, respectivamente. Todas las soluciones se prepararon con agua de un sistema Millipore Mili Q.

En los estudios de remoción fotocatalítica se evaluó el efecto del pH y de la cantidad de catalizador para cada una de las especies de arsénico a una concentración inicial del contaminante de 5 mg L^{-1} .

2.1.2. Pruebas de remoción fotocatalítica: efecto del pH y de la cantidad de catalizador.

Con el objetivo de conocer el efecto del pH en la remoción de las especies de arsénico se realizó el siguiente procedimiento. A 160 mL de una solución de 5 mg L^{-1} de cada especie se ajustó el pH con $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y/o $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, como se indica en la **Tabla 2.3**, la cantidad de catalizador añadida fue de 0.25 g L^{-1} . Se dejó en agitación constante en la oscuridad por 1 hora, y se tomaron muestras a intervalos periódicos de tiempo durante 6 horas de reacción; después de filtrar las muestras usando filtros nylon de $0.45 \mu\text{m}$ se analizaron por HPLC-AFS-HG.

TABLA 2.3

Relación de reactivos usados para la evaluación del efecto del pH en la remoción fotocatalítica de las especies de arsénico

Especie	Concentración inicial	Cantidad de catalizador	pH
As(III), MMA, DMA	5 mg L^{-1}	0.25 g L^{-1} (0.04 g)	5
			6
			7
			8
			9

Para asegurar la repetibilidad de los resultados, estas pruebas se hicieron por triplicado. Una vez seleccionado el pH más adecuado para la remoción de las especies de arsénico, se realizó una serie de pruebas para conocer el efecto de la cantidad de

catalizador. A una solución de 160 mL de cada especie con una concentración inicial de 5 mg L^{-1} se ajustó al pH seleccionado y se añadió óxido de zinc según se indica en la **Tabla 2.4**. Se dejó en agitación constante en la oscuridad por 1 hora, y durante el proceso fotocatalítico se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo durante 5 horas de reacción. Una vez obtenidos las mejores condiciones de pH y cantidad de catalizador para la remoción de cada una de las especies, se hicieron pruebas control, de adsorción y fotólisis.

TABLA 2.4

Pruebas realizadas para evaluar el efecto de la cantidad de catalizador en la remoción de especies de arsénico

Especie	Concentración inicial	pH	Cantidad de catalizador
As(III), MMA	5 mg L^{-1}	pH seleccionado	0.25 g L^{-1} (0.04 g)
			0.5 g L^{-1} (0.08 g)
DMA	5 mg L^{-1}	pH seleccionado	0.5 g L^{-1} (0.08 g)
			1.0 g L^{-1} (0.16 g)

A las mejores condiciones obtenidas durante el proceso de remoción de especies de arsénico empleando el ZnO sintetizado por la técnica de sol-gel, se hicieron pruebas comparativas empleando dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P-25 (Degussa Corporation) y óxido de zinc (ZnO) Acros Organics.

Para realizar todas las pruebas de remoción fotocatalítica se empleó un reactor fotoquímico Rayonet (Modelo PRP-100), que se ilustra en la **Figura 2.1**, equipado con 16 lámparas de mercurio de baja presión y cubierta de fósforo (1.5 a 5×10^{16} protón/seg/cm³) con una longitud de onda de 350 nm y que cuenta con un sistema de enfriamiento.

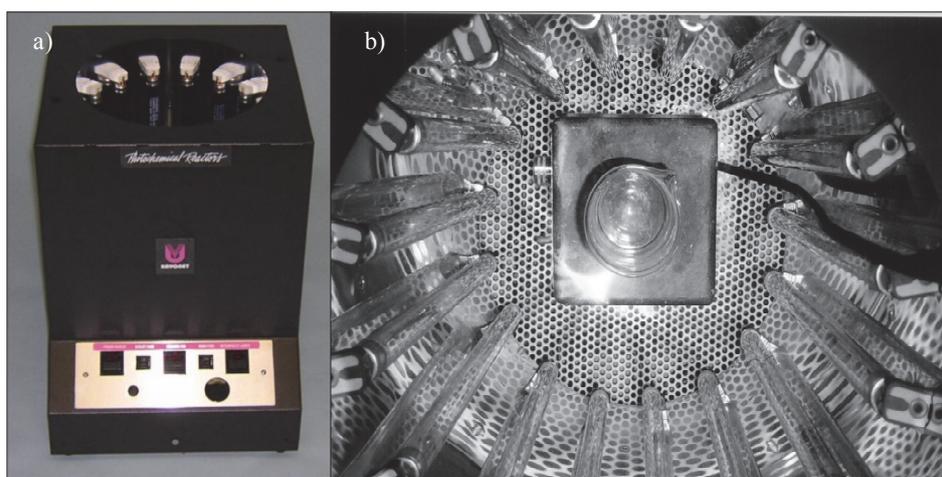


Figura 2.1 Reactor fotocatalítico Rayonet RPR-100 empleado en la remoción de especies de arsénico. a) reactor, b) vista interna del reactor.

2.1.3. Análisis de las especies de arsénico

El análisis de las especies de arsénico [As(III), As(V), DMA y MMA] se llevó a cabo mediante Cromatografía de Líquidos acoplado a un Espectrómetro de Fluorescencia Atómica con sistema de Generación de Hidruros (HPLC-HG-AFS). El sistema HPLC está compuesto de una bomba cuaternaria (Spectra system Modelo P4000) y un auto muestreador (Spectra system Modelo AS3000) con un bucle de

inyección de 100 μL (Spectra-Physics Analytical, Inc., Fremont, CA). Una columna catiónica (amina cuaternaria) de intercambio aniónico (Hamilton PRP-X100 250 x 4.6 mm, tamaño de partícula 10 μm ; guarda columna Hamilton PRP-X100 20 x 2.3 mm) fue empleada para separar las diferentes especies de arsénico usando como fase móvil un buffer de fosfatos 0.015 mol L^{-1} (pH 5.7) a un flujo de 1 mL min^{-1} . El sistema de detección, basado en Espectroscopia de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (Millenium Excalibur, PS Analytical, Kent, UK) está equipado con una lámpara de cátodo hueco de arsénico (217.6 nm) y se bombean las soluciones de HCl (12.5% v/v) y NaBH_4 (1.4% m/v en 0.1 mol L^{-1} NaOH) a 3 mL min^{-1} , con argón como gas acarreador (250 mL min^{-1}) y nitrógeno como gas secante (3.0 L min^{-1}).

El tratamiento de los datos generados durante el análisis cromatográfico fue realizado mediante el software Avalon y la cuantificación de las especies de arsénico se realizó por calibración externa usando el área de pico. El sistema de detección de especies de arsénico se ilustra en la **Figura 2.2**.

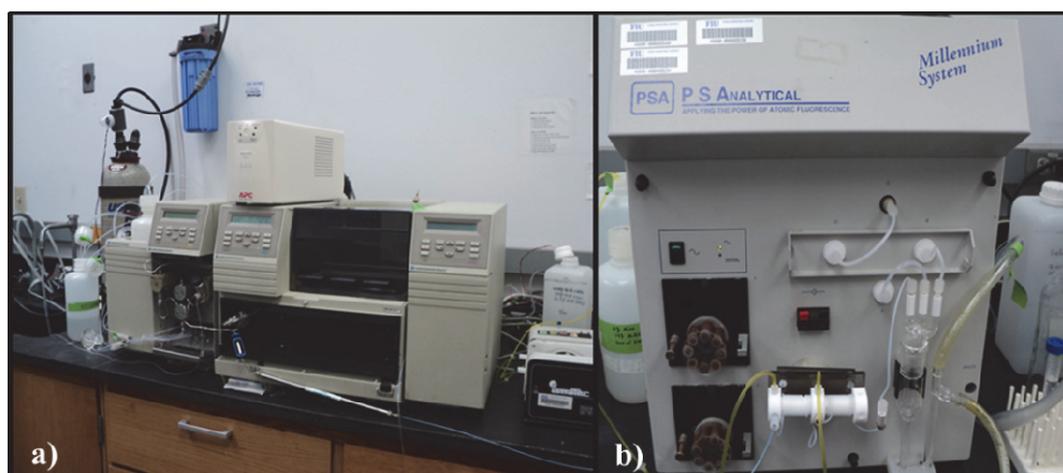


Figura 2.2 Equipo HPLC-AFS-HG empleado en la determinación de especies de arsénico. a) Bomba y auto-muestreador, b) Sistema de detección AFS-HG

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

Una vez que se sintetizó el ZnO, que se empleó en los experimentos de remoción fotocatalítica de las especies de arsénico, por el método sol-gel, se le realizaron pruebas de caracterización que se enlistan en las siguientes secciones.

3.1.1. Difracción de Rayos X en polvos.

El difractograma de la **Figura 3.1** muestra que la estructura cristalina obtenida coincide con la fase cristalina hexagonal zincita obtenido de la base de datos JCPDS, No. 36-1451 [72]. Se pueden observar las reflexiones correspondientes a los planos paralelos en las direcciones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201). Es importante mencionar que cada vez que se sintetizó el óxido de zinc en las condiciones establecidas, se obtiene el mismo patrón de difracción, por lo que se puede afirmar que el método de síntesis es reproducible.

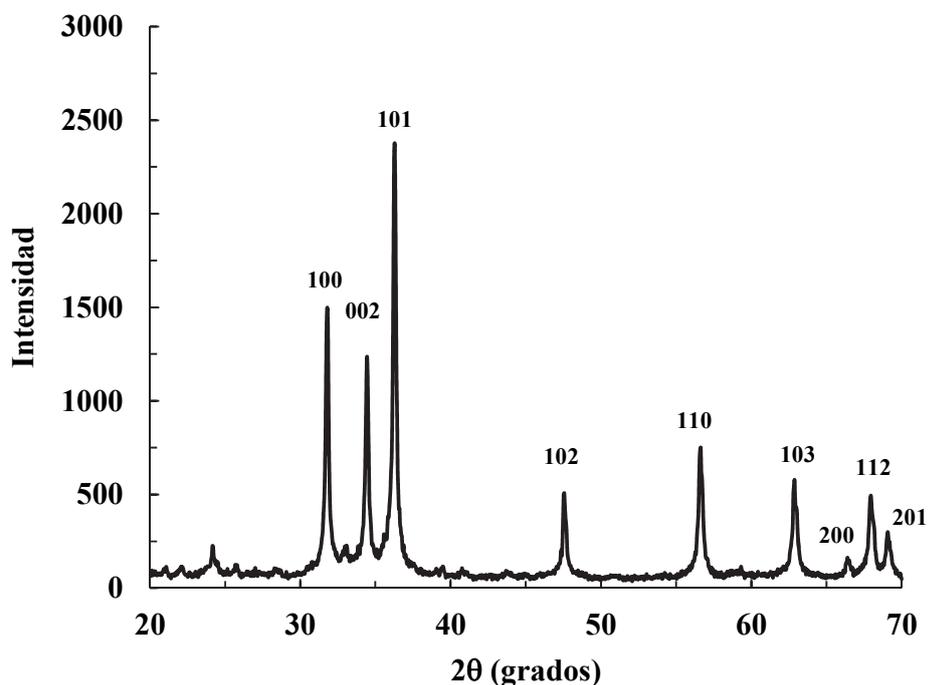


Figura 3.1 Difractograma de rayos X para el ZnO sintetizado por el método sol-gel.

El tamaño aparente de cristal de la fase hexagonal, se calculó utilizando la fórmula de Debye-Scherrer [68] (ecuación 2.2), encontrando que el método de síntesis permitió obtener materiales con tamaño de cristal nanométrico (26.2 nm).

3.1.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).

El espectro UV-Visible obtenido para el ZnO sintetizado por el método sol-gel se muestra en la **Figura 3.2**. Se observa que el descenso en la absorbancia inicia en 375 nm y luego cambia abruptamente alrededor de 400 nm que corresponde a la energía necesaria para que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción. A partir del espectro de absorción se calculó la E_g $\alpha(h\nu)=A(h\nu-E_g)^{m/2}$,

cuando $\alpha=0$, $E= hv$. La longitud de onda (nm) correspondiente a la extrapolación, en el eje de la abscisa, se convierte a unidades de energía en electrón-volts (eV). En la **Tabla 3.1** se indica el valor de la energía de banda prohibida del ZnO sintetizado por el método sol-gel. Además, se muestra en la misma tabla el valor de E_g y de longitud de onda de los catalizadores empleados para efectos comparativos (TiO_2 Degussa P-25 y ZnO comercial). Como puede observarse, el método de síntesis (sol-gel) hace que la longitud de onda del semiconductor sintetizado (ZnO sol-gel) se desplace 10 nm hacia la región del visible comparado con el ZnO comercial y 16 nm comparado con el TiO_2 Degussa P-25, lo que podría incrementar su eficiencia fotocatalítica empleando radiación solar.

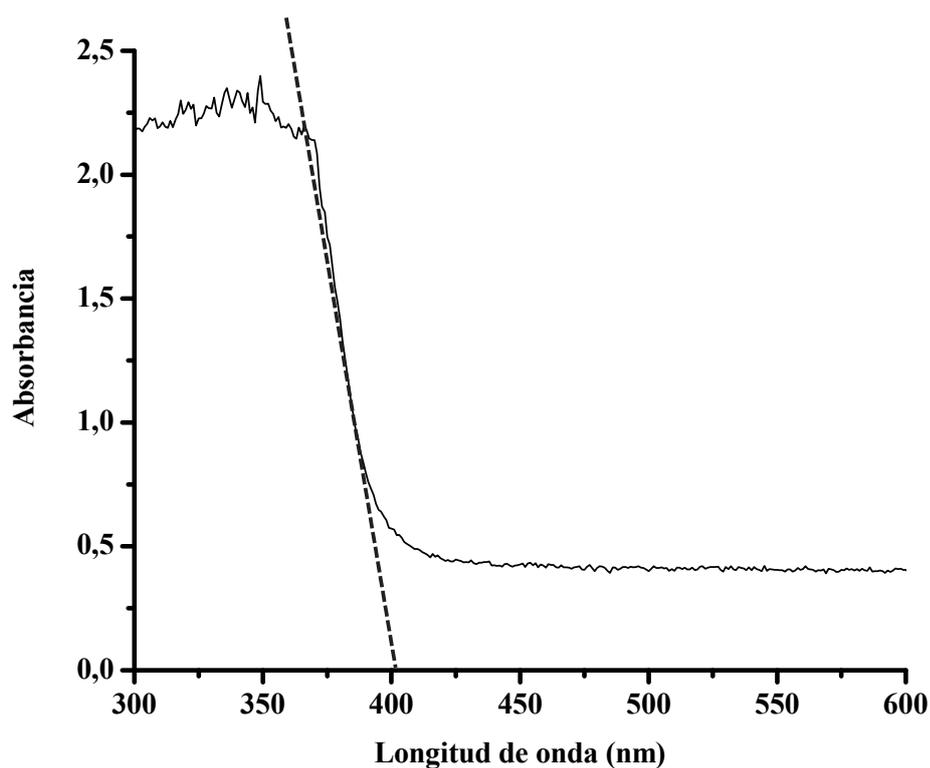


Figura 3.2 Espectro de absorción UV-Vis del ZnO sintetizado por el método sol-gel

Tabla 3.1

Energía de banda prohibida y longitud de onda del ZnO sol-gel.

Catalizador	Longitud de onda (nm)	E _g (eV)
ZnO sol-gel	403	3.07
ZnO comercial	393	3.15
TiO ₂ degussa P25	387	3.21

3.1.3. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

En la **Figura 3.3** se presenta el espectro FTIR del ZnO sol-gel. Se puede observar una banda ancha de muy baja intensidad a 3400 cm^{-1} de vibraciones de alargamiento del grupo OH , que podría deberse a grupos OH enlazados al ZnO que pueden actuar como sitios de adsorción y favorecer la actividad catalítica. Entre 1600 y 1000 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H de precursores y solventes residuales empleados durante la síntesis del catalizador. Las bandas anchas entre 600 y 700 cm^{-1} , son características de metales hidratados, donde el metal se encuentra en estado de oxidación divalente es decir como OH-Zn-OH [73]. Las bandas características del enlace Zn-O se presentan generalmente a 562 y 446 cm^{-1} , sin embargo no pudieron ser observadas debido a las características instrumentales del equipo que solamente registra las señales en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

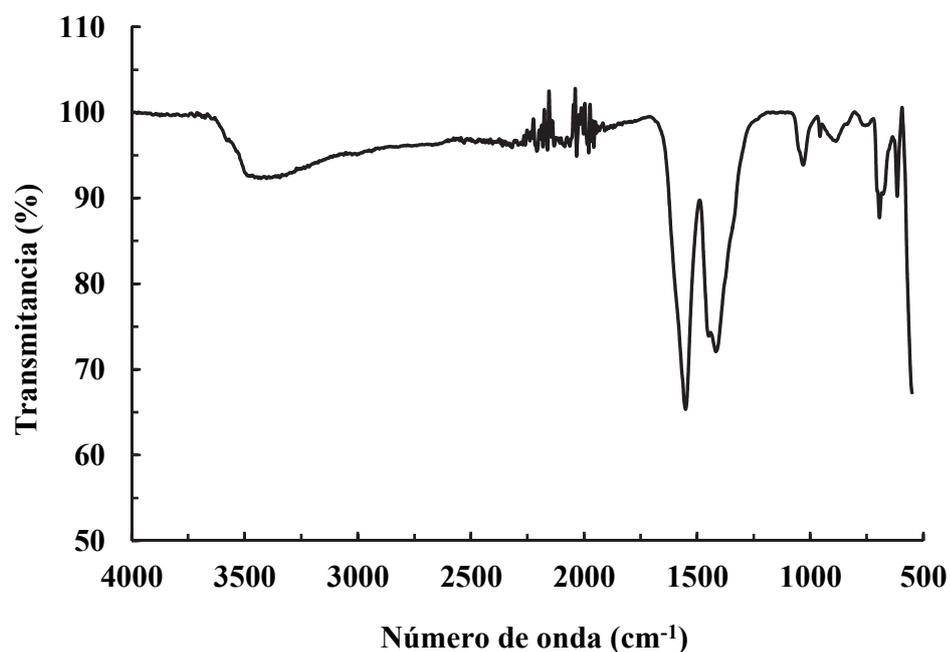


Figura 3.3 Espectro FTIR para el ZnO sintetizado por el método sol-gel

3.1.4. Espectroscopia Raman

La **Figura 3.4** presenta el espectro Raman del ZnO sol-gel. Los modos vibracionales presentes fueron: 332, 386, 437, 580, 660, 960, 1050 y 1150 cm^{-1} todas son características del ZnO. El modo E2 (high) de alta frecuencia localizado en 437 cm^{-1} , corresponde a la sub-red del oxígeno. El modo localizado en 332 cm^{-1} es un modo vibracional que pueden estar contribuyendo a las vibraciones del Zn o del O. Los modos vibracionales en 386 y 580 cm^{-1} corresponden a A1 (TO) y A1 (LO), respectivamente. Por otro lado, el modo localizado en 960 cm^{-1} que es una banda ancha es asociado a un modo de 2TO, que es fuertemente dependiente de la temperatura cuando se somete la muestra a un tratamiento térmico. Los picos en 1050-1100 cm^{-1} son una banda ancha que corresponden a un modo de segundo orden (A1, E1), que relaciona la combinación

acústica de los modos A1 (LO) y E2 (low) y por último el modo en 1150 cm^{-1} corresponde a A1 (2LO) [74].

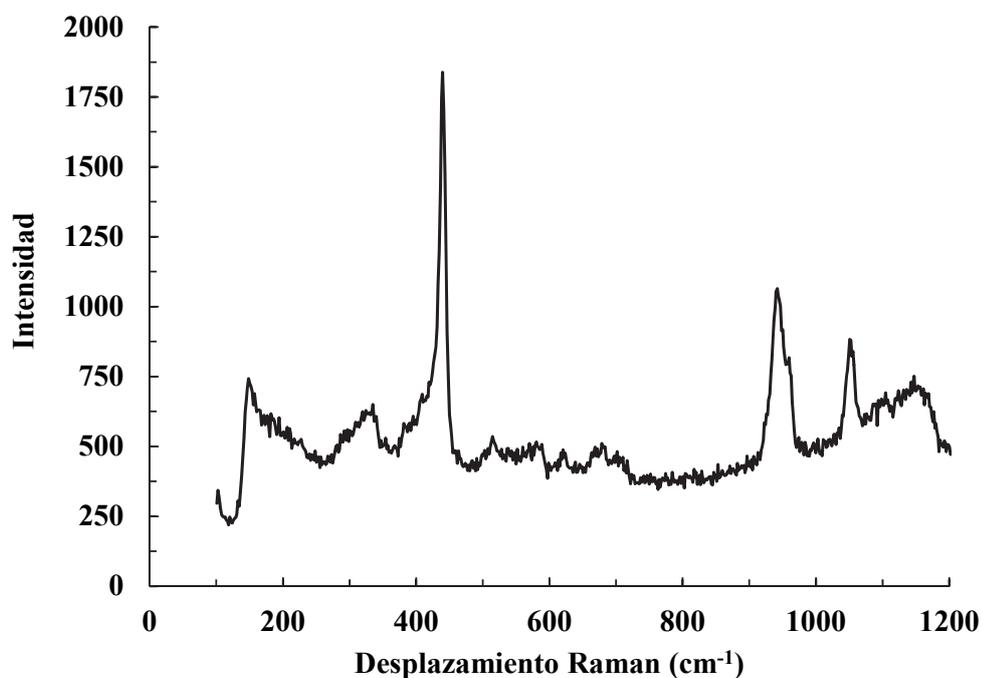


Figura 3.4 Espectro Raman para el ZnO sintetizado por el método sol-gel

3.1.5. Análisis Textural (Fisorción de Nitrógeno)

La isoterma de adsorción de nitrógeno obtenida para el ZnO sintetizado por el método sol-gel se muestra en la **Figura 3.5**. A partir de esta gráfica se calculó el área superficial del ZnO, por el método BET, obteniendo un valor de $5.30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (**Tabla 3.2**). Se comparó el área superficial de ZnO sintetizado vía sol-gel con los valores reportados para ZnO comercial y TiO_2 Degussa P-25, los cuales se muestran en la **Tabla 3.2**. Como puede observarse, el área superficial del ZnO comercial es menor que la del ZnO sol-gel,

mientras que el área superficial del TiO₂ Degussa P-25 es casi 10 veces mayor que la óxido de zinc sintetizado por el método de sol-gel.

El área superficial que ha sido reportada para el TiO₂ Degussa P-25, catalizador empleado en remoción de especies de arsénico es de aproximadamente 50 m² g⁻¹. Esta diferencia podría indicar la superioridad del TiO₂ sobre el ZnO para degradar compuestos, ya que generalmente, a mayor área superficial, mayor adsorción de contaminantes. Sin embargo, las propiedades fotocatalíticas de un material dependen de otros factores tales como: estructura electrónica, tipo y número de sitios activos del material, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma de las partículas y porosidad interna, entre otros [45].

En cuanto a la forma de la isoterma del ZnO sol-gel, se observa la formación de un lazo de histéresis (diferencia entre trayectoria de adsorción y desorción), lo cual indica que los catalizadores preparados son materiales porosos [75]. La distribución promedio del tamaño de poro se evaluó en el punto donde termina la adsorción e inicia la desorción.

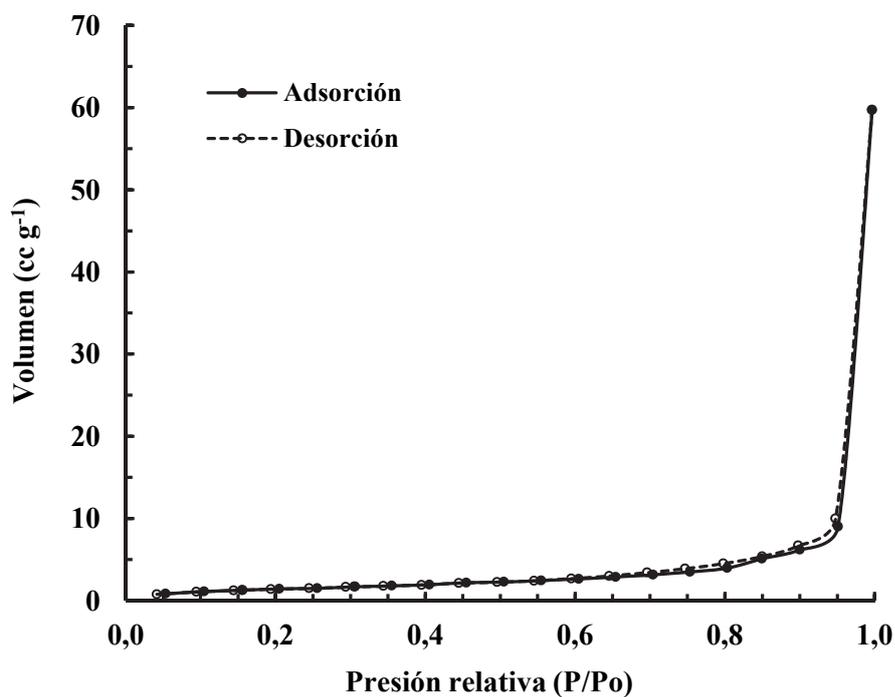


Figura 3.5 Isotherma de Adsorción/Desorción de Nitrógeno del ZnO sintetizado por el método sol-gel

El tamaño promedio de poro del ZnO sol-gel fue de 692.2 Å. Este valor fue calculado a partir de la distribución del tamaño de poro en el material, de acuerdo al método Barrett Joyner Halenda (BJH) [76]. La IUPAC ha recomendado la siguiente clasificación de poros de acuerdo a la amplitud del hueco en cuestión: microporos ($d < 20 \text{ Å}$), mesoporos ($20 \text{ Å} < d < 500 \text{ Å}$) y macroporos ($d > 500 \text{ Å}$). Por lo tanto el material fotocatalítico posee predominantemente macroporos.

TABLA 3.2

Área superficial del ZnO y catalizadores empleados como referencia

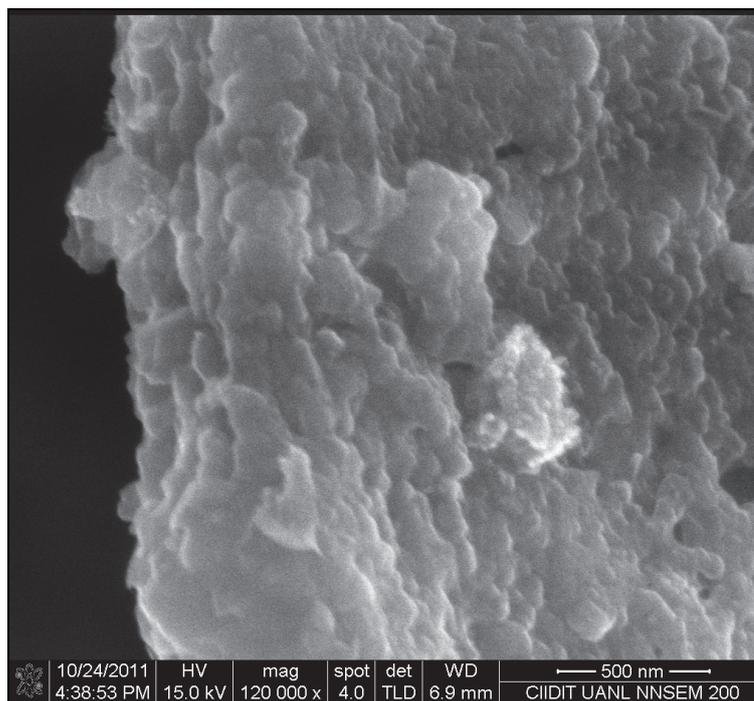
Material	Área superficial	Referencia

	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	
ZnO sol-gel	5.30	Este trabajo
ZnO comercial	3.16	[77]
TiO ₂ Degussa P25	50.46	[67]

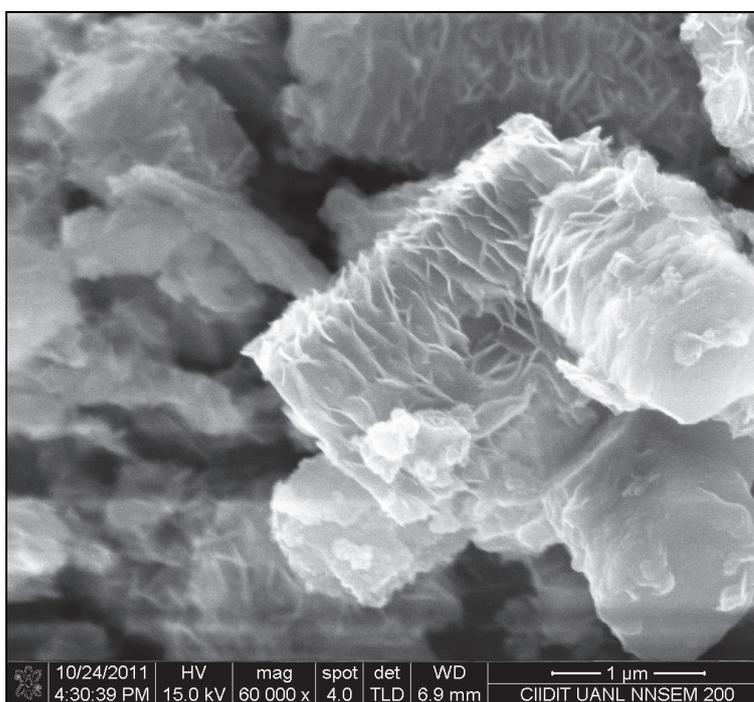
3.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La **Figura 3.6** muestra las micrografías electrónicas de barrido (SEM) del ZnO, sintetizado por sol-gel, realizadas a diferentes ampliaciones. En las Figuras 3.6 (b) [30,000X] y 3.6 (c) [60,000X] se puede observar las estructuras en forma de barras hexagonales típicas de la zincita que forman aglomerados irregulares de aproximadamente 0.5-1 micra, mientras que en la Figura 3.6 (a) [120,000X] se puede observar la superficie porosa del ZnO sintetizado y que el tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm.

(a) 120,000 x



(b) 60,000 x



(c) 30,000 x

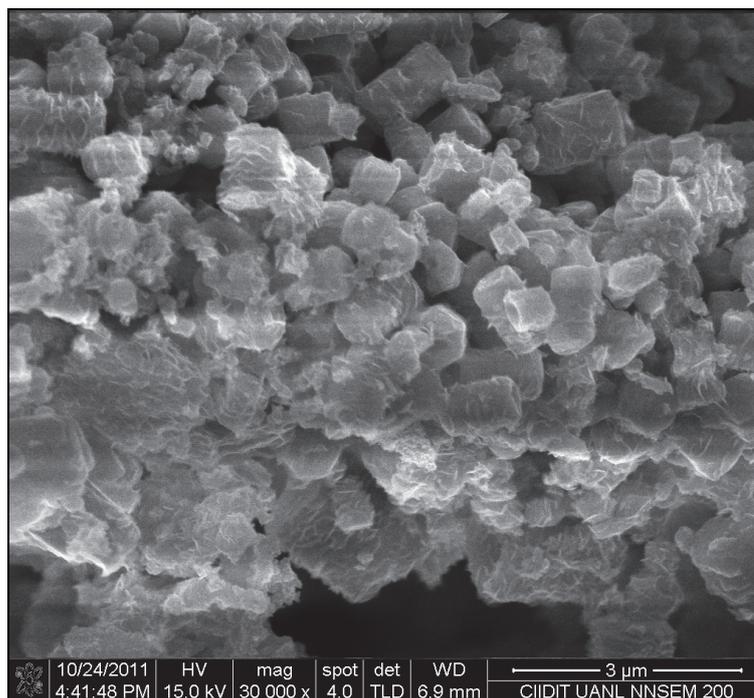


Figura 3.6 Micrografías del ZnO sintetizado por el método sol-gel obtenidos a diferentes ampliaciones (a) 120000, (b) 60000 y (c) 30000.

Con base en los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización que se mencionaron en las secciones anteriores se puede concluir que el sólido (polvo) blanco obtenido por el método de síntesis sol-gel, con un área superficial de $5.30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, corresponde al óxido de zinc.

3.2 Implementación del método cromatográfico para la determinación de especies de As por HPLC-HG-AFS

Para la implementación del método de determinación de las especies de arsénico se prepararon los estándares de cada especie y se construyó la curva de calibrado conteniendo las cuatro especies estudiadas [As(III), As(V), MMA y DMA] en mezcla en un rango de concentración de 10- 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Las condiciones cromatográficas usadas estuvieron basadas en el trabajo descrito por Xu y col [56]. En la **Figura 3.7** se muestra un cromatograma representativo obtenido en el análisis de la solución estándar de las cuatro especies (30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada una) y en la **Tabla 3.3** se muestran sus tiempos de retención para las cuatro especies (n=7). El tiempo total de análisis durante la separación cromatográfica fue de 14 minutos.

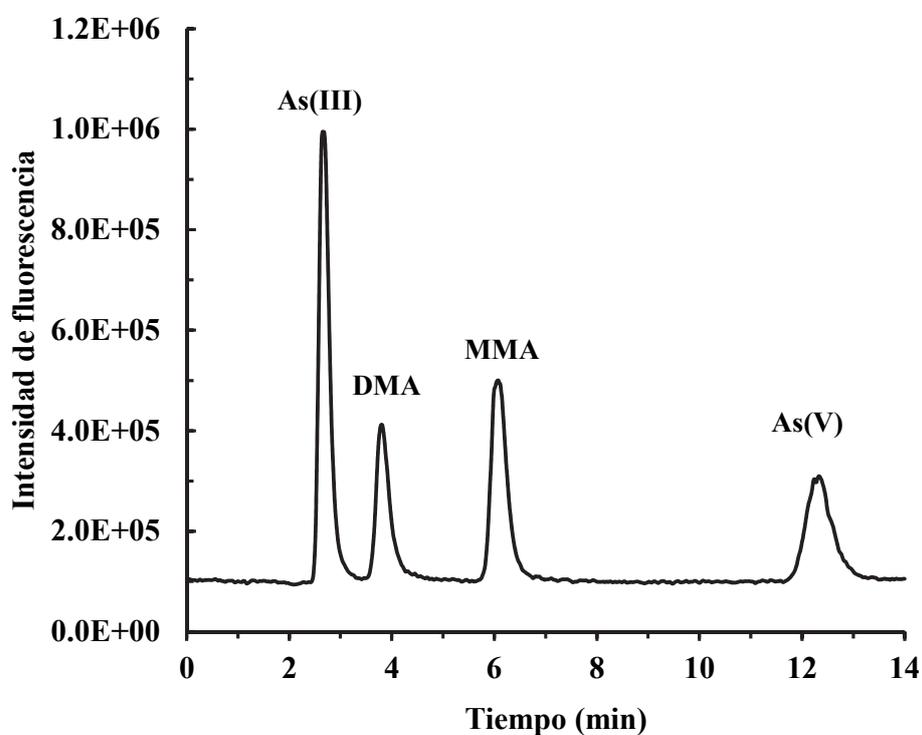


Figura 3.7 Cromatograma HPLC-HG-AFS obtenido en el análisis de una solución estándar de las cuatro especies de arsénico (cada una $30 \mu\text{g L}^{-1}$)

TABLA 3.3

Tiempos de retención obtenidos para las especies de arsénico por HPLC-(HG)AFS (n=7)

Especie	Tiempo de retención (t_R), min
As(III)	2.43±0.03
DMA	3.50±0.01
MMA	6.06±0.02
As(V)	12.21±0.03

Para cada especie se obtuvo una tendencia lineal, las curvas de calibrado se muestran en las **Figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11**. En la **Tabla 3.4** se comparan los límites de detección (LOD), de cuantificación (LOQ), el coeficiente de correlación (r) y la repetibilidad para cada especie a un nivel de concentración de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ [78].

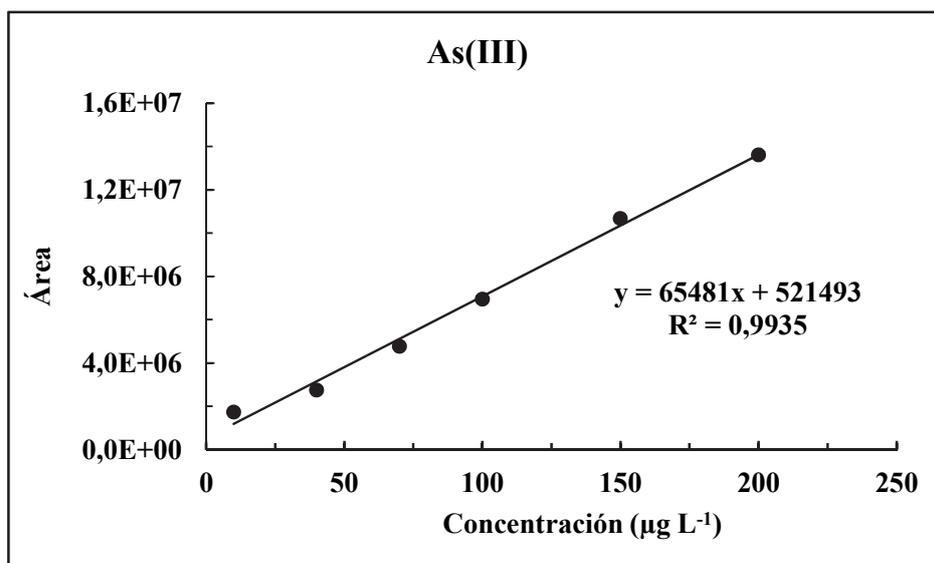


Figura 3.8 Curva de calibrado para As(III) obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 2.43 \pm 0.03$).

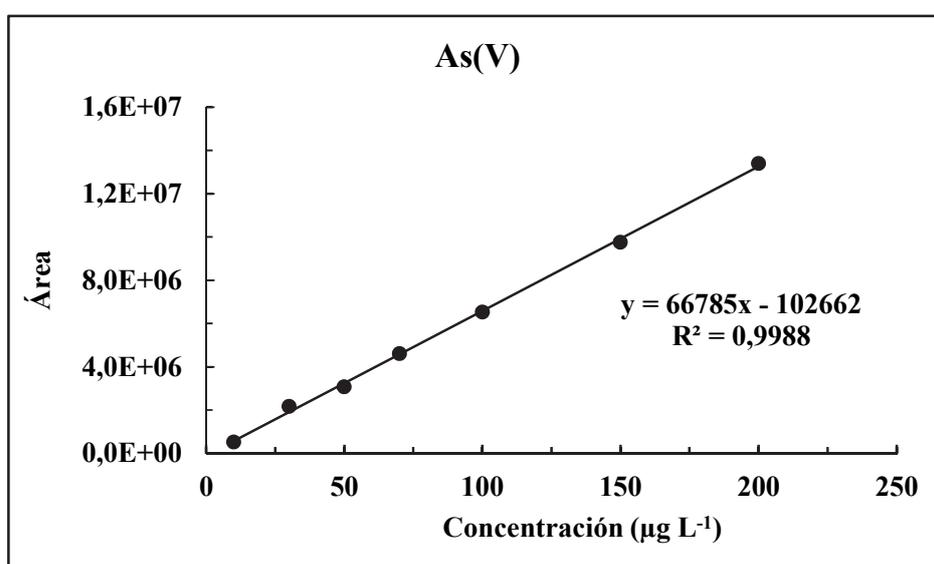


Figura 3.9 Curva de calibrado para As(V) obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 12.21 \pm 0.03$).

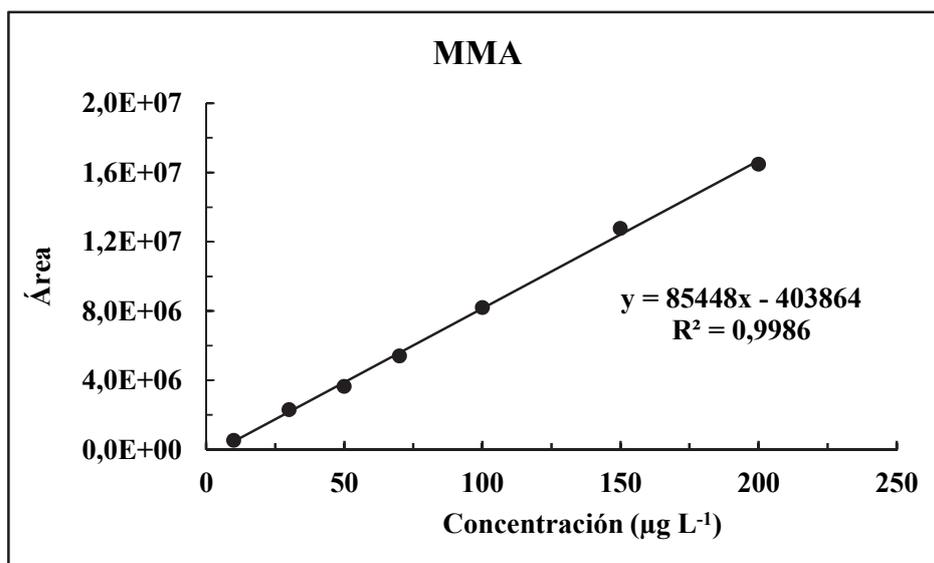


Figura 3.10 Curva de calibrado para MMA obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 6.06 \pm 0.02$)

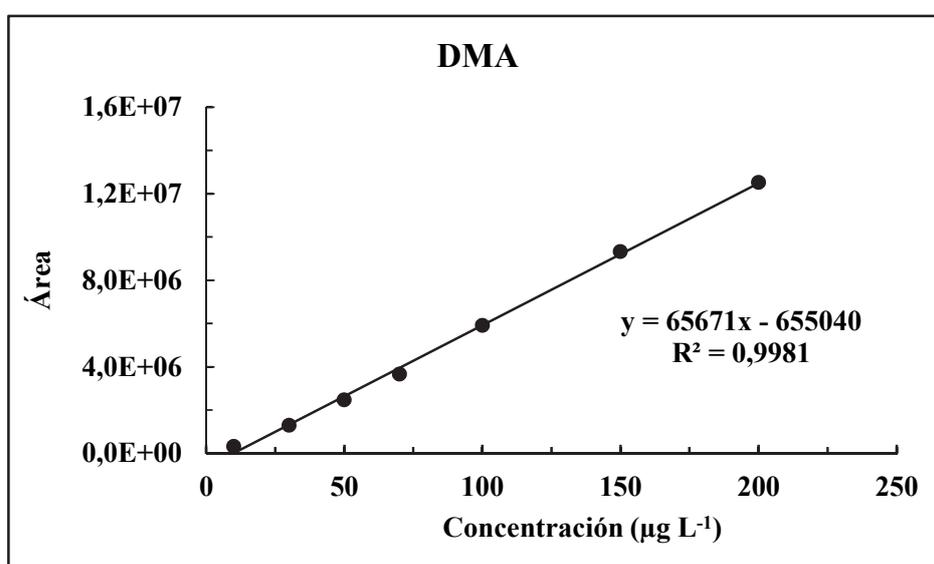


Figura 3.11 Curva de calibrado para DMA obtenida por HPLC-AFS ($t_R = 3.50 \pm 0.01$)

TABLA 3.4

**Parámetros analíticos evaluados para las cuatro especies en el
procedimiento propuesto.**

Parámetro	As(III)	MMA	DMA	As(V)
Intervalo de calibración, $\mu\text{g As L}^{-1}$	10- 200	10-200	10-200	10-200
Coefficiente de correlación (r)	0.9976	0.9993	0.9990	0.9994
LOD, ($\mu\text{g L}^{-1}$)	27	13	20	9
LOQ, ($\mu\text{g L}^{-1}$)	68	33	42	28
Repetibilidad ($150 \mu\text{g L}^{-1}$)*	1.1	2.6	2.6	0.9

*n=3 réplicas

Los límites de detección obtenidos para las cuatro especies de arsénico fueron menores por HPLC-HG/AFS comparados con los resultados obtenidos por la técnica HPLC-UV en el trabajo descrito por Jedynak y col (2008) donde se realizó la determinación de especies de arsénico en aguas residuales [**Error! Marcador no definido.**].

Por otro lado, los límites de detección para determinar las especies de arsénico por la técnica HPLC-ICP-MS por Day y col. (2002) fueron del orden de ng L^{-1} [33].

Los límites de detección y de cuantificación obtenidos por HPLC-HG/AFS fueron comparables con los obtenidos por autores que emplean la técnica de HPLC-HG/AFS [32] en el análisis de especiación de arsénico, por lo cual su uso es atractivo para la determinación de especies de arsénico en muestras de agua por ser una técnica muy sensible y de bajo costo.

3.3 Pruebas fotocatalíticas

3.3.1. Remoción fotocatalítica de Arsénico (III)

Como ya se mencionó en el capítulo 1, el arsénico, principalmente como As(III) es altamente tóxico y cancerígeno. En México, en la Comarca Lagunera y en algunos estados del Norte del país, se han presentado casos de intoxicación por ingesta de agua contaminada con arsénico [28].

La fotocatalisis heterogénea empleando como catalizador el dióxido de titanio (TiO_2) ha demostrado ser un proceso alternativo en la remoción de As(III) en agua. Este es el catalizador que comúnmente se ha empleado, sin embargo, tiene baja actividad al emplearse la luz visible como fuente de energía. En este trabajo se propone el uso de un material fotocatalítico alternativo, el óxido de zinc sintetizado por el método sol-gel (ZnO), que presenta mayor actividad con luz visible, lo que lo hace atractivo para uso en reactores solares, por este motivo fue seleccionado para llevar a cabo la degradación de especies de arsénico. A continuación se muestran los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en la remoción de As(III). La optimización de las variables se realizó a través de análisis univariado.

La etapa previa a la reacción fotocatalítica es la adsorción del As(III) sobre la superficie del catalizador. Por este motivo, primero se realizaron ensayos de adsorción que permitieran ver las características de esta etapa. Estos ensayos se llevaron a cabo a pH natural (pH 6) empleando una concentración inicial de As(III) de 2 mg L^{-1} con una cantidad de catalizador de 0.25 g L^{-1} . Los resultados del porcentaje de adsorción de As(III) se presentan en la **Figura 3.12** Como se puede apreciar, en 1 hora se llega a

alcanzar el equilibrio de adsorción en oscuridad. En la primer hora se adsorben aproximadamente 1.6 mg L^{-1} y después la cantidad de arsénico adsorbido permanece constante, es decir no hay proceso de desorción del contaminante. Este resultado indica que el ZnO sol-gel mostró una alta capacidad de adsorción de As(III). A la vista de lo anterior se decidió fijar un tiempo de adsorción de 1 hora y como concentración inicial de As(III) 5 mg L^{-1} para experimentos posteriores donde se evaluaron las propiedades fotocatalíticas del ZnO, empleando radiación UV a 350 nm.

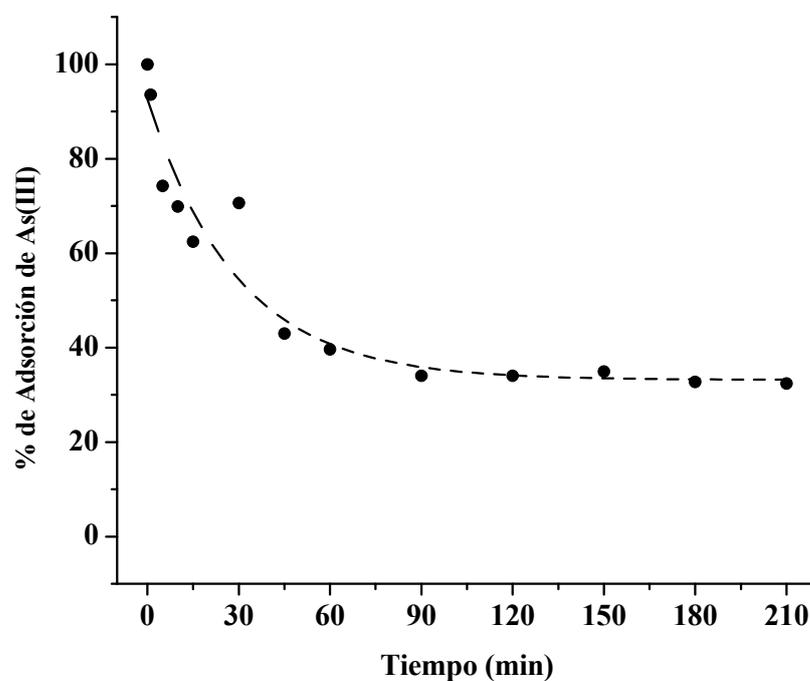


Figura 3.12 Porcentaje de adsorción de As(III) a pH 6. Concentración inicial de As(III): 2 mg L^{-1} , 0.25 g L^{-1} de catalizador

3.3.1.1 Efecto del pH y de la cantidad de catalizador

Dentro de las pruebas fotocatalíticas se estudió el efecto del pH de la solución en la remoción fotocatalítica de As(III). El intervalo de pH estudiado fue entre 5 y 9 y las pruebas se realizaron por triplicado. En la **Figura 3.13** se presenta el porcentaje de remoción de As(III) variando el pH de la solución.

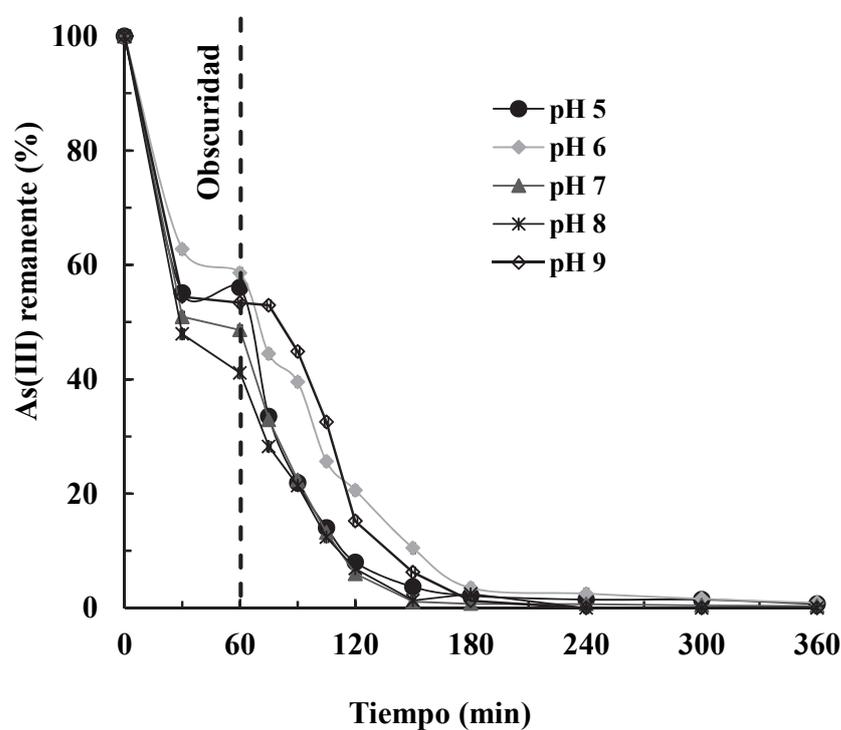


Figura 3.13 Porcentaje de remoción de As(III) en función del pH de la solución. Concentración inicial: 5 mg L^{-1} , 0.25 g L^{-1} de catalizador.

De acuerdo a los resultados mostrados en la figura, se observa una pequeña variación en el porcentaje de remoción del As(III) a los diferentes valores de pH. Para evaluar este efecto se realizó un análisis de varianza (ANOVA de dos factores) a un nivel de confianza del 95% comparando los resultados de porcentaje de remoción a los diferentes

valores de pH durante los 360 min que dura el experimento. En la **Tabla 3.5** se muestran los resultados obtenidos para el análisis de ANOVA donde se observó que el valor de F experimental es mayor que el valor crítico de F tanto para filas (tiempo) como columnas (pH), por lo tanto, de este cálculo concluye si que hay diferencia significativa entre los resultados obtenidos a los diferentes valores de pH así como a los diferentes tiempos [78].

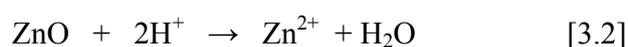
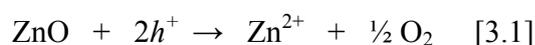
TABLA 3.5

Análisis de varianza (ANOVA de dos factores) para evaluar el efecto del pH en la remoción de As(III).

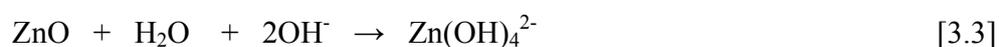
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	P	Valor crítico F
Filas	51540.09	11	4685.46	210.52	2.93E-34	2.01
Columnas	809.55	4	202.37	9.09	1.92E-05	2.58
Error	979.29	44	22.26			
Total	53328.93	59				

El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a eliminar. Hay que tener en cuenta que dependiendo de la especie que se tenga en disolución acuosa, la fotorreacción se verá más favorecida a ciertos valores de pH. Teniendo en cuenta que el ZnO tiene un punto isoeléctrico de 9.0 ± 0.3 [66], cuando éste se encuentre en suspensión a $\text{pH} < 9$ (por debajo del valor del punto isoeléctrico) la superficie del catalizador estará cargada positivamente por lo que se verá más favorecida la adsorción de especies aniónicas que se encuentren en la disolución. Dado que los pH evaluados fueron menores que 9, el As(III) se encuentra protonado ($\text{pK}_a=9.2$) [6]. Por

tanto, teniendo en cuenta las propiedades superficiales del catalizador y las formas protonadas de As(III) en disolución, a $\text{pH} < 9$ se esperaría una baja adsorción del As sobre la superficie del ZnO. Sin embargo, el método de síntesis sol-gel permite obtener el óxido de zinc con un alto contenido de grupos hidroxilo que actúan como centros de adsorción, por lo cual a todos los pH evaluados se observó la adsorción del contaminante después de una hora, con un porcentaje de adsorción entre el 40 y 60% mientras que el porcentaje de remoción fue del 100% en un tiempo de 300 min. Por otra parte, se ha reportado que el ZnO no es estable en condiciones de pH muy ácido (< 5) o muy alcalino (> 9) [79], ya que en medio ácido puede presentar fotocorrosión (Ecuación 3.1); como resultado, el ZnO presenta tendencia a disolverse con la disminución de pH debajo de 4 (Ecuación 3.2).



A pH mayor que 9, el ZnO tiende a disolverse de acuerdo a la ecuación:



Tomando en cuenta lo anterior, se decidió trabajar a pH 7 para las pruebas posteriores. A este pH se estudió el efecto que tiene la cantidad de catalizador en la remoción de As(III), para lo cual se evaluaron dos cantidades: 0.25 y 0.50 g L⁻¹. Se realizaron ambos experimentos, por triplicado (**Figura 3.14**).

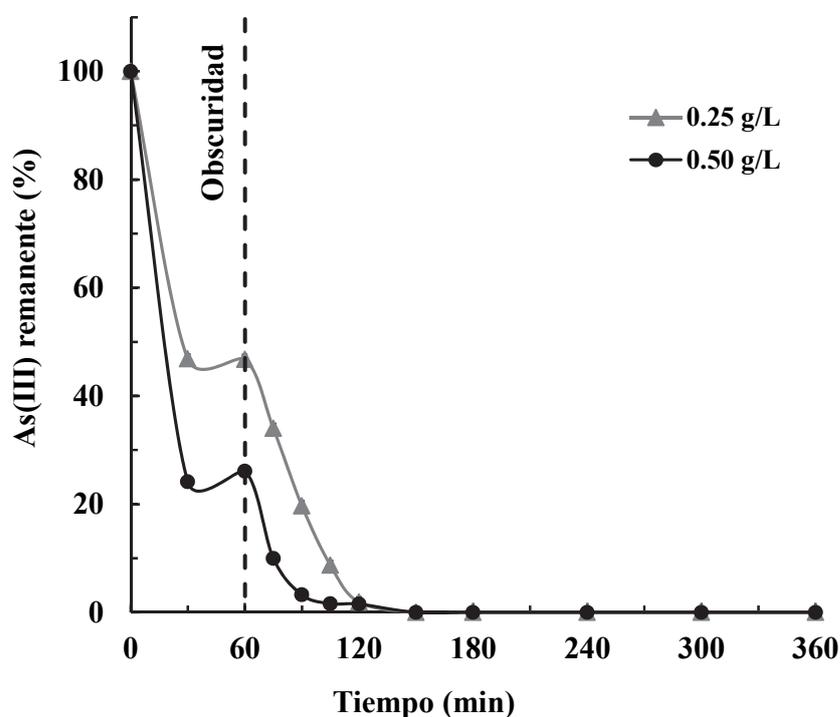


Figura 3.14 Porcentaje de remoción de As(III) variando la cantidad de catalizador. Concentración inicial: 5 mg L^{-1} , pH 7.

Se ha comprobado en diversos estudios que la eficiencia de remoción es hasta cierto punto, directamente proporcional a la masa del catalizador. Sin embargo, al emplear 0.50 g L^{-1} de catalizador se observó que en los primeros 60 minutos (tiempo de adsorción, en obscuridad) se remueve aproximadamente el 80% del As(III). Lo cual pone de manifiesto la elevada capacidad de adsorción que presenta el ZnO sol-gel. Como la finalidad de este estudio es evaluar el uso del ZnO en remoción fotocatalítica de As(III) para su posible aplicación en aguas de consumo humano donde las concentraciones iniciales de arsénico no superan 5 mg L^{-1} , se decidió emplear 0.25 g L^{-1} para pruebas posteriores, además de que esto implica un bajo consumo de catalizador.

3.3.1.2 Pruebas control: adsorción y fotólisis

Una vez seleccionadas las condiciones para la remoción de As(III) por fotocátalisis, (0.25 g L^{-1} de catalizador y pH de la solución 7), se hicieron las pruebas control de adsorción y fotólisis (**Figura 3.15**). La remoción de As(III) con luz en ausencia de ZnO (fotólisis) fue del 27% mientras que en presencia del ZnO sin radiación UV (adsorción) fue aproximadamente del 61%. La adsorción de As(III) se llevó a cabo dentro de la primera hora y permaneció constante durante las siguientes 4 horas. La capacidad de adsorción que presenta el ZnO se debe principalmente a las características del material fotocatalítico, más que las atracciones electrostáticas que podrían darse entre As(III) y ZnO, como ya se explicó anteriormente. Por otro lado, a pesar de ser un material con área superficial relativamente baja ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), éste contiene macroporos, lo cual podría favorecer la adsorción del contaminante. En cambio, la radiación UV en presencia del ZnO (fotocatálisis) produjo un 100% de remoción de As(III) en 5 h. Este resultado claramente muestra que la energía de la radiación UV es fundamental para poder llevar a cabo la activación del catalizador y por lo tanto la remoción de As(III) por un proceso de oxidación por los radicales libres hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) generados durante el proceso fotocatalítico [46]. También es importante resaltar que la concentración final de arsénico (III) en la muestra se encontró por debajo del límite máximo permitido de acuerdo a lo establecido por la Norma Mexicana (0.05 mg L^{-1}) [**Error! Marcador no definido.**].

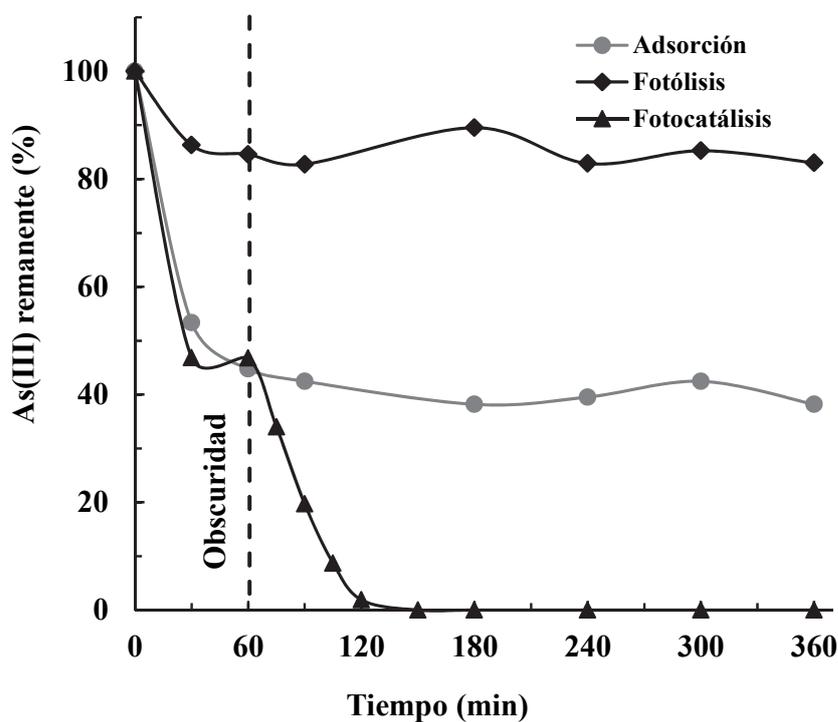


Figura 3.15 Porcentaje de remoción de As(III) por adsorción (●), fotólisis (◆) y fotocatalísis (▲). Concentración inicial: 5 mg L^{-1} , pH 7 y 0.25 g L^{-1} de ZnO para adsorción y fotocatalísis.

3.3.1.3 Generación y adsorción de As(V)

Por otro lado, durante el proceso de remoción fotocatalítica de As(III) se genera la especie As(V).

En aguas superficiales, con condiciones aeróbicas, es más frecuente encontrar el arsénico en estado pentavalente As(V), mientras que en aguas profundas o de pozo, en condición de anaerobiosis es más común encontrarlo en estado trivalente As (III) [3,6,7]; por lo tanto, es muy importante evaluar la capacidad del ZnO para la remoción de As(V) por el proceso de adsorción en la superficie del catalizador (en obscuridad), así como

también conocer la formación de As(V) durante el proceso fotocatalítico de remoción de As(III).

En la **Figura 3.16** se muestran la adsorción de As(V) a pH de 7 empleando 0.25 g L^{-1} de catalizador. Los resultados indican que se adsorbe el 100% de As(V) en 120 min. A pH 7, el As (V) se encuentra cargado negativamente [6] y la superficie del catalizador positivamente [66], lo que explica su mayor eficiencia en los sistemas de remoción por adsorción, comparándolo con el As (III) que, a este valor de pH no posee carga y que únicamente se adsorbe en la superficie del catalizador un 61% (**Figura 3.15**). En la **Tabla 3.6** se hace una comparación sobre el porcentaje de adsorción de As(V) con otros materiales descritos en la literatura. Como puede observarse en el trabajo realizado por Nakajima y col. (2005) [10] se removió por adsorción el 97% de As(V) en 7 horas al emplear como adsorbente alúmina activada, mientras que en el trabajo realizado por Zhou y col. (2008) [58] se emplearon compuestos bifuncionales con TiO_2 mesoporoso (meso TiO_2) y α -óxido de hierro (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y se obtuvo un porcentaje de adsorción de As(V) del 99% en dos horas. En el presente trabajo de investigación se empleó ZnO-sol-gel y se obtuvieron resultados semejantes a los obtenidos en estudios anteriormente descritos, al removerse el 100% de As(V) en 2 horas. Con esto se demuestra la capacidad de adsorción de As(V) que presenta el ZnO sol-gel.

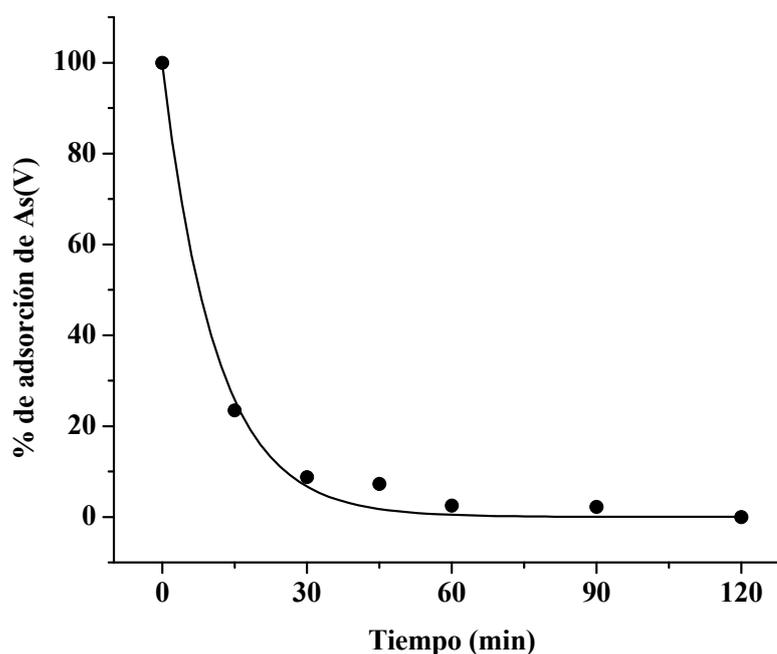


Figura 3.16 Porcentaje de adsorción de As(V) en función del tiempo. Condiciones iniciales: 0.25 g L^{-1} de ZnO, 5 mg L^{-1} de As(V), pH de la solución 7.

TABLA 3.6

Comparación en la eficiencia de adsorción de As(V) durante estudios de remoción fotocatalítica.

Concentración inicial de As(V) (mg L^{-1})	Catalizador o adsorbente	Masa de adsorbente	pH	% de remoción	Referencia
10	Alúmina activada	1 g L^{-1}	6.5-7.5	97% en 7 horas	Nakajima y col. (2005) [10]
5	meso TiO_2	0.25 g L^{-1}	3, 7 y 9	55% en 2	Zhou y col.

				horas	(2008) [58]
	α - Fe ₂ O ₃			80% en 2 horas	
	meso TiO ₂ / α - Fe ₂ O ₃			99% en 2 horas	
5	ZnO sol-gel	0.25 g L ⁻¹	7	100% en 2 horas	Este estudio

Cuando se llevó a cabo el proceso de fotocatalisis para la remoción de arsénico (III) a pH 7 se monitorizó también la formación de As(V). En la **Figura 3.17**, se observa que mientras se lleva a cabo la oxidación fotocatalítica del As(III), lo cual ocurre a partir de 60 min, éste se remueve completamente en 120 min, mientras que, el As(V) se comienza a generar alcanzando su máxima concentración a los 120 min (aproximadamente 1.2 mg L⁻¹), posteriormente, comienza a adsorberse en la superficie del catalizador, removiéndose completamente en 300 min. Este resultado es muy importante porque mediante el empleo de este material fotocatalítico se dan tanto la oxidación de As(III) y la adsorción de As(V) en la superficie del catalizador, permitiendo así una remoción completa de este contaminante.

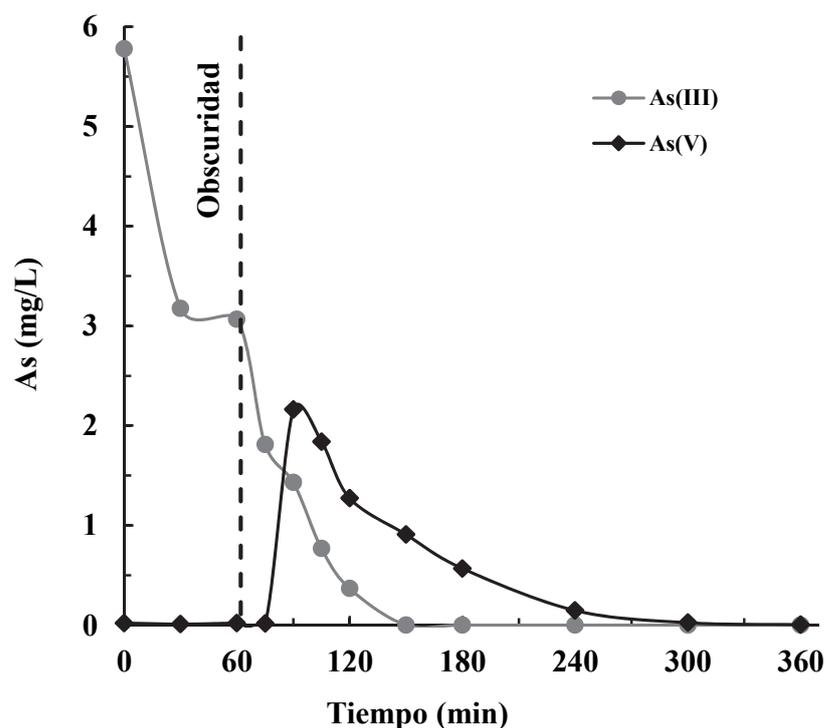


Figura 3.17 Seguimiento de la concentración de As(III) y As(V) en función del tiempo durante la remoción fotocatalítica de As(III). Condiciones experimentales: 0.25 g L^{-1} de ZnO, 5 mg L^{-1} de As(III), pH de la solución 7

3.3.1.4 Estudio comparativo de la remoción fotocatalítica de As(III) con ZnO sol-gel, ZnO comercial y TiO_2 Degussa P-25.

Por otra parte, se llevó a cabo la comparación de la actividad fotocatalítica del ZnO sintetizado por el método sol-gel en la remoción de As(III) con el catalizador comúnmente empleado, TiO_2 (Degussa Corporation), y con el ZnO comercial (Acros Organics). Los resultados se muestran en la **Figura 3.18a**, manteniendo en todos los casos 1 hora de adsorción previa a la degradación fotocatalítica.

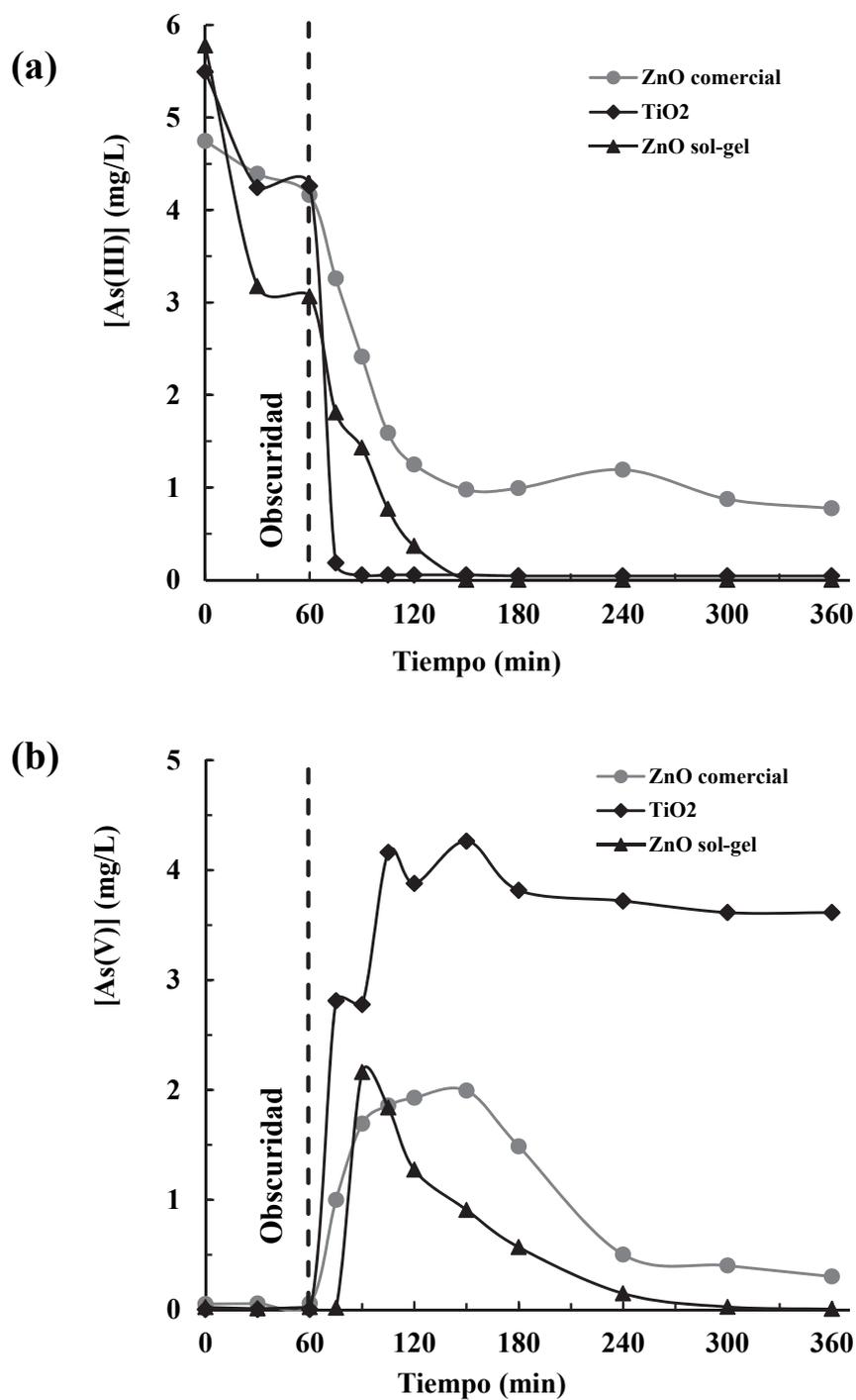


Figura 3.18 Estudio comparativo de a) remoción fotocatalítica de As(III) y b) generación de As(V) durante el proceso fotocatalítico de As(III) empleando ZnO sol-gel

(▲), ZnO comercial (●) y TiO₂ degussa (◆). Condiciones 5 mg L⁻¹ de As(III), pH 7, 0.25 g L⁻¹.

Como puede observarse en la gráfica, la remoción completa de As(III) se llevó a cabo en 90 min con TiO₂ y cuando se empleó ZnO comercial se observa un remanente de 20% a los 300 min de reacción, mientras que al emplear ZnO sol-gel a los 150 min se removió cerca del 98%. Estos resultados indican que el ZnO sol-gel es más eficiente que el ZnO comercial. Sin embargo, con TiO₂ la remoción se lleva a cabo más rápidamente que con ZnO sol-gel, pero con la ventaja de que empleando este último catalizador se da el proceso de adsorción de As(V) generado durante la oxidación de As(III). El proceso de adsorción de As(V) en el TiO₂ y ZnO comercial se muestra en la **Figura 3.18b**.

Para el caso del TiO₂, se observó la formación de As(V) a partir de los 60 min de irradiación UV. La concentración máxima de As(V) se tuvo a los 150 min (aproximadamente 4.3 mg L⁻¹) y a las 4 horas del proceso de fotocátalisis la concentración de As(V) fue aproximadamente 3.6 mg L⁻¹, observando que a las condiciones experimentales (pH 7 de la solución, 0.25 g L⁻¹ y concentración inicial de As(III) mg L⁻¹, no se adsorbe el As(V) generado durante el proceso de fotocátalisis en la superficie del catalizador. Para el caso del ZnO comercial (**Figura 3.18b**), la concentración máxima de As(V) se tuvo a los 120 min (aproximadamente 2.0 mg L⁻¹) y a las 4 horas del proceso de fotocátalisis la concentración de As(V) fue menor que límite de detección de la técnica analítica empleada, indicando claramente que el proceso de adsorción se presenta en el ZnO comercial, aunque la actividad catalítica es menor que la observada en el ZnO sol-gel.

Los resultados anteriores claramente demuestran que el ZnO sol-gel es la mejor alternativa para su uso en la remoción de As(III).

En la **Tabla 3.7** se compara la eficiencia de remoción fotocatalítica de As(III) con otros materiales semiconductores descritos en la literatura [10,55,58] donde se emplea como catalizador TiO_2 y el meso $\text{TiO}_2\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. La masa de catalizador empleada fue de 0.1 a 1 g L^{-1} para TiO_2 y 0.25 g L^{-1} para $\text{TiO}_2\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. En los trabajos descritos se emplean concentraciones iniciales de As(III) en el rango de 4.3 a 10 mg L^{-1} obteniendo eficiencias de remoción del 100% cuando se emplea radiación UV (254 y 365 nm). Cuando se utilizó radiación solar, el porcentaje de remoción que se obtuvo fue de 90% en 6 h para una concentración inicial de As(III) de 10 g L^{-1} [10]. Paritam y col. [55] describen que el pH no tuvo efecto en la remoción de As(III), lo cual estuvo de acuerdo con los resultados observados para el ZnO sol-gel.

TABLA 3.7

Comparación en la eficiencia de remoción fotocatalítica de As(III).

Conc. As(III), mg L^{-1}	Catalizador	pH	Masa de catalizador	% de Remoción	Fuente de radiación	Ref.
2.59 o 200 μM	TiO_2	3,4,7,9	0.1 g L^{-1}	Oxidación del 100% As(III) a As(V) en 15	UV 213 W/m^2 (365 nm)	Paritam y col., 2005 [55]

				min en todo el rango de pH estudiado		
10	TiO ₂ Degussa P-25	8	1 g L ⁻¹	Oxidación del 90% de As(III) a As(V) en 6 horas	Luz solar	Nakajima y col., (2005) [10]
5	meso TiO ₂ - αFe ₂ O ₃ (donde αFe ₂ O ₃ fue 50% en peso)	3, 7 y 9	0.25 g L ⁻¹	100% de remoción de As(III) en 3 horas para los tres pH	Lámpara UV 20 W (254 nm)	Zhou (2008) [58]
5	ZnO sol-gel	7	0.25 g L ⁻¹	100% de remoción de As(III) en 2.5 h	Lámpara UV 35 W (350 nm)	Este estudio

3.3.2. Remoción fotocatalítica de MMA

Las formas orgánicas de arsénico, suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas en aguas naturales, aunque pueden incrementar su

proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacterias, algas) [6,7,12]. Las formas orgánicas dominantes son, el ácido dimetilarsínico (DMA), y el ácido monometilarsónico (MMA), donde el arsénico está presente en ambos casos como As(V). Sin embargo, estos compuestos orgánicos de arsénico son empleados como herbicidas, silvicidas y desecantes. Se estima que aproximadamente el 70% del arsénico a nivel mundial se usa con este propósito [80]. Aunque los herbicidas que contienen arsénico inorgánico han sido prohibidos en Estados Unidos (EUA), el uso de los compuestos orgánicos de arsénico como herbicidas están permitidos como herbicidas en EUA por la USEPA [81]. En lo que respecta a México, se siguen empleando algunos de los compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico como herbicidas en actividades agrícolas [82], representando por lo tanto un riesgo potencial de contaminación de los mantos acuáticos. En esta parte del trabajo se evaluó óxido de zinc como material fotocatalítico alternativo, para llevar a cabo la degradación de MMA. A continuación se muestran los resultados obtenidos en las pruebas realizadas empleando un tiempo de adsorción de 1 hora y una concentración inicial de MMA de 5 mg L⁻¹. La optimización de las variables se realizó a través de análisis univariado.

3.3.2.1 Efecto del pH

El efecto del pH de la solución en la remoción fotocatalítica de MMA se estudió en intervalo entre 5 y 9 y las pruebas se realizaron por triplicado. En la **Figura 3.19** se presenta el porcentaje de remoción de MMA variando el pH de la solución. Un ligero incremento en el porcentaje de remoción se observó a pH 8; después de 6 horas de reacción, el porcentaje de remoción fue del 94%. Mediante el análisis de varianza

(ANOVA de dos factores) se encontró que el pH presenta un efecto significativo en la remoción de MMA (95% de confianza). Los resultados se presentan en la **Tabla 3.8**.

TABLA 3.8

Análisis de varianza (ANOVA de dos factores) para evaluar el efecto del pH en la remoción de MMA.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	P	Valor crítico F
Filas	39228.26	11	3566.21	637.19	1.07E-44	2.01
Columnas	379.34	4	94.84	16.94	1.77E-08	2.58
Error	246.26	44	5.60			
Total	39853.86	59				

Como se describió en la sección anterior el punto isoeléctrico del ZnO es 9.0 ± 0.3 [66], por lo cual a $\text{pH} < 9$ la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente. MMA existe predominantemente como monoanión a pH entre 6 y 8, y como un dianión a $\text{pH} > 8$ [6], por lo que existe atracción electrostática entre las especies cargadas negativamente del MMA y la superficie del catalizador cargado positivamente, esta interacción permite un incremento en la adsorción en el rango de pH evaluado. Con la finalidad de evitar la fotocorrosión del catalizador, que se puede presentar a condiciones muy alcalinas ($\text{pH} \geq 9$) [66], se seleccionó pH 8 para los siguientes estudios.

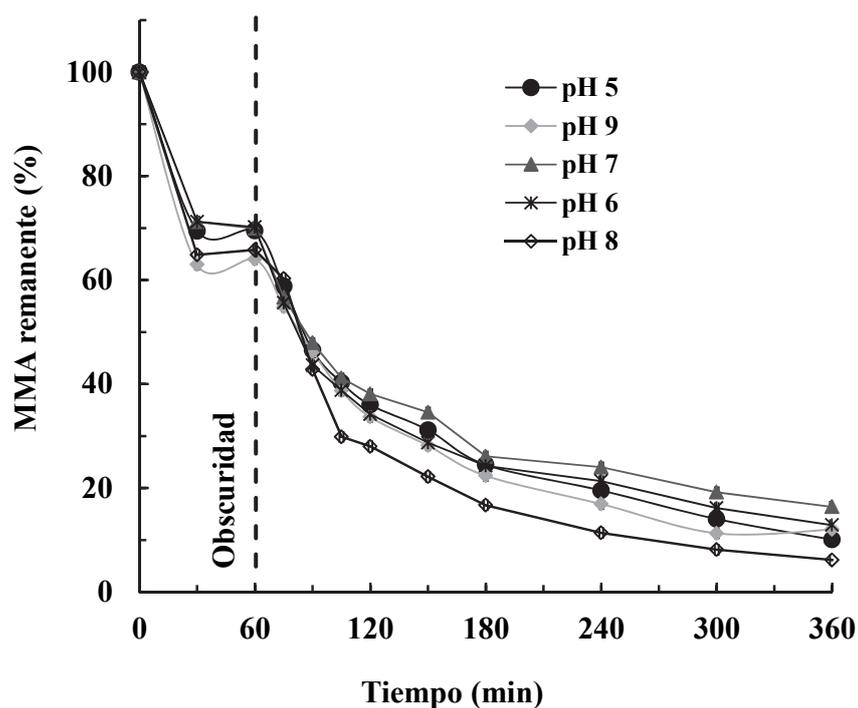


Figura 3.19 Porcentaje de remoción de MMA en función del pH de la solución. Condiciones: 5 mg L^{-1} MMA, 0.25 g L^{-1} de ZnO sol-gel.

3.3.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Una vez seleccionado el pH, se evaluó el efecto que tiene la cantidad de catalizador en la remoción de MMA, para lo cual se estudiaron dos cantidades de catalizador: 0.25 y 0.50 g L^{-1} . Se realizaron ambos experimentos por triplicado y los resultados se muestran en la **Figura 3.20**.

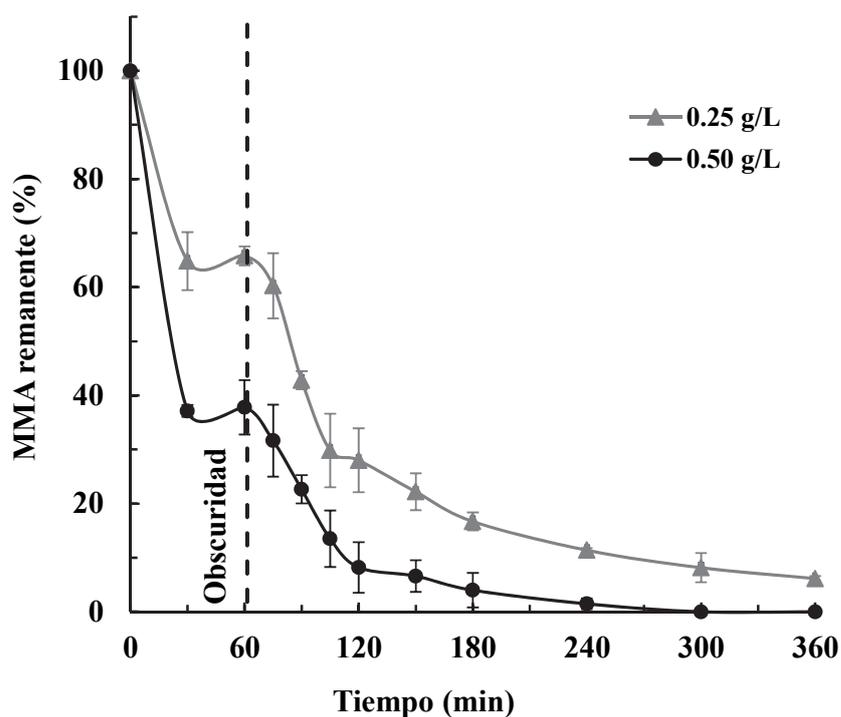


Figura 3.20 Porcentaje de remoción de MMA variando la cantidad de catalizador (ZnO sol-gel). Concentración inicial: 5 mg L^{-1} MMA, pH 8.

En la **Figura 3.20** se muestra el porcentaje de remoción de MMA en función de la cantidad de catalizador, esto genera un aumento estadísticamente significativo en el porcentaje de remoción de MMA. Después de 300 minutos de irradiación se removi6 el 92% de MMA empleando 0.25 g L^{-1} comparado con el 100% empleando 0.50 g L^{-1} . Por tanto, la cantidad de catalizador que se eligió para los experimentos posteriores fue de 0.50 g L^{-1}

3.3.2.3 Pruebas control: adsorción y fotólisis

En estas condiciones de pH 8 y 0.50 g L^{-1} de catalizador se realizaron los experimentos control de adsorción y de fotólisis. En la **Figura 3.21** se representan los resultados y se compara con los resultados de degradación fotocatalítica. El porcentaje de remoción de MMA por fotólisis fue del 18% mientras que el porcentaje de adsorción de MMA (sin radiación UV) fue de 65%. La degradación de MMA por fotocatalisis fue del 100%. Estas pruebas control demostraron por un lado que el proceso de adsorción del MMA juega un papel muy importante en la remoción del contaminante, pero también está involucrado el proceso de remoción fotocatalítica. El proceso de adsorción se ve favorecido a pH 8 por la atracción entre el MMA y la superficie del ZnO.

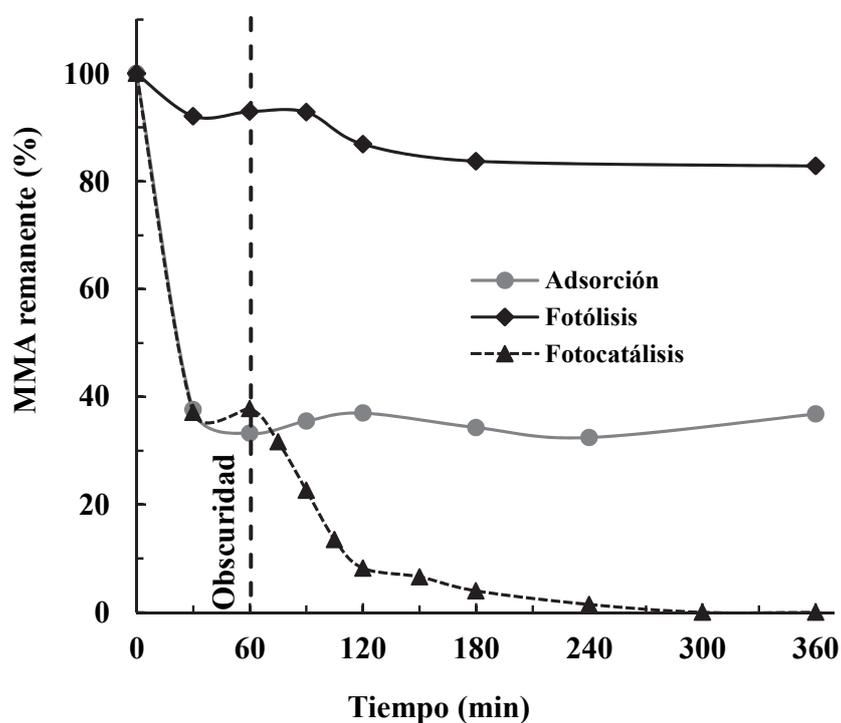


Figura 3.21 Porcentaje de remoción de MMA por adsorción (●), fotólisis (◆) y fotocátalisis (▲). Concentración inicial: 5 mg L⁻¹ MMA, pH 8 y 0.50 g L⁻¹ de ZnO para adsorción y fotocátalisis

Los resultados anteriores demuestran claramente que el MMA se degrada durante el proceso de fotocátalisis asistido por ZnO, por lo que es importante evaluar los productos de reacción durante el proceso fotocatalítico. El arsénico en el MMA se encuentra en estado de oxidación +5, por lo que no se espera que durante el proceso de oxidación se oxide más. Para el caso de la molécula de MMA, se esperaría el rompimiento del grupo metilo durante la degradación fotocatalítica. En estudios realizados por Xu y col. [56] encontraron que el arseniato [As(V)] fue el principal producto de reacción durante la oxidación fotocatalítica de MMA empleando TiO₂. Sin embargo, en esta investigación, empleando ZnO sol-gel como catalizador no se observó la presencia de As(V). Este efecto se atribuye principalmente a la capacidad de adsorción de MMA (65%), por lo que la concentración de MMA removida por fotocátalisis corresponde aproximadamente a 2 mg L⁻¹ y durante el proceso de degradación fotocatalítica el As(V) que se podría generar se adsorbe rápidamente en la superficie del catalizador.

3.3.2.4 Estudio comparativo de remoción fotocatalítica de MMA con ZnO sol-gel, ZnO comercial y TiO₂ Degussa P-25.

Por otro lado, resulta interesante comparar la actividad fotocatalítica del ZnO sol-gel en la remoción de MMA con el catalizador comúnmente empleado, TiO₂ Degussa P-

25, y con el ZnO comercial como referencia, por lo que se hicieron experimentos bajo las condiciones elegidas de pH y de cantidad de catalizador (pH 8, 0.50 g L⁻¹ de catalizador). Los resultados se muestran en la **Figura 3.22 a**, manteniendo en todos los casos 1 hora de adsorción previa a la degradación fotocatalítica.

Al emplearse TiO₂, se puede observar que durante la primera hora del proceso de adsorción se remueve únicamente 18% de MMA, por lo que el principal proceso que tiene lugar para la remoción de MMA es la fotocatalisis, removiéndose completamente en 30 min (después de encender fuente de radiación UV). Por otro lado, cuando se empleó ZnO comercial, por el proceso de adsorción se removió únicamente el 5% y después de 5 horas del proceso de fotocatalisis se tuvo un remanente de 47%. Al emplear ZnO sol-gel se observa que a los 60 min se removió cerca del 60% por adsorción y el 40% remanente de MMA se removió por el proceso de fotocatalisis en las siguientes 3 horas. Como puede observarse, al emplear el ZnO sol-gel, se obtiene la remoción completa del MMA comparado con el ZnO comercial, donde únicamente se remueve 53%. Los resultados obtenidos muestran claramente que la remoción fotocatalítica de MMA empleando TiO₂ Degussa es más rápida que con ZnO sol-gel, sin embargo lo que se pudo observar es que empleando ZnO sol-gel se presenta una mayor adsorción de MMA. Este resultado se puede atribuir a que al pH de 8 de la solución, la superficie del TiO₂ se encuentra cargada negativamente (punto isoeléctrico del TiO₂ es 6.2) [56] y también el MMA está cargada negativamente (monoanión), por lo que hay una repulsión de cargas que no favorece el proceso de adsorción.

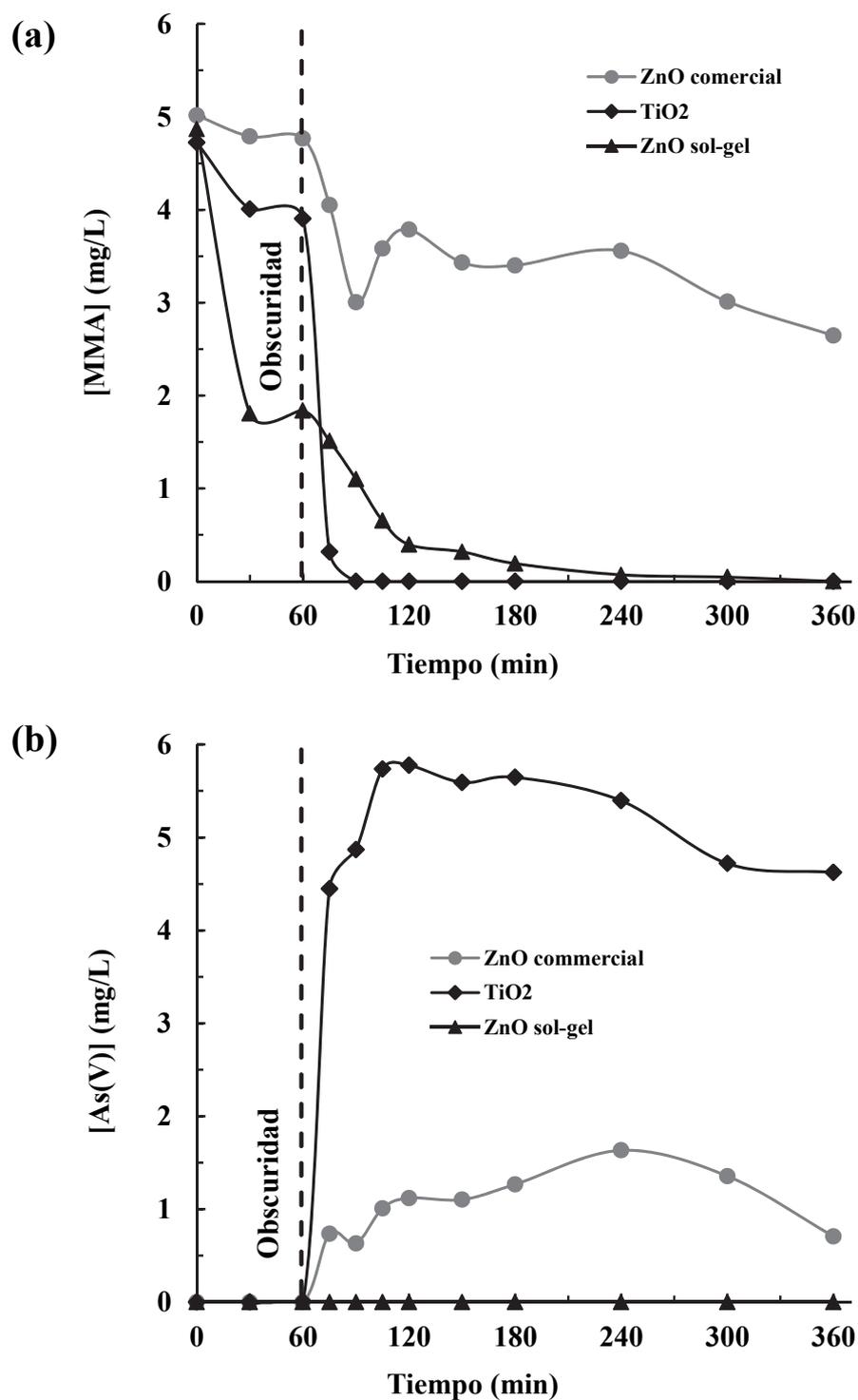


Figura 3.22 a) Estudio comparativo de remoción fotocatalítica de MMA y b) Seguimiento de la concentración de As(V) durante el proceso fotocatalítico de MMA

empleando ZnO sol-gel (▲), ZnO comercial (●) y TiO₂ Degussa (◆). Condiciones 5 mg L⁻¹ de MMA, pH 8, 0.50 g L⁻¹

Por otra parte, para los tres experimentos se monitorizó la concentración de As(V) formada durante el proceso de degradación de MMA. En el caso de ZnO sol-gel, no se detectó el As(V) generado, lo cual se atribuye a la capacidad de adsorción que presenta el ZnO sol-gel para las especies de MMA y As(V). Por otro lado, en el caso de TiO₂ y ZnO comercial si se observó la formación de As(V) durante el proceso fotocatalítico de remoción de MMA. Los resultados se muestran en la **Figura 3.22 b**.

En el caso del TiO₂, se observó la formación de As(V) a partir de los 60 min en que se inicia la irradiación pero no se adsorbe en la superficie del catalizador, a las 5 horas del proceso de fotocátalisis la concentración de As(V) fue de aproximadamente 4.6 mg L⁻¹. Para el caso del ZnO comercial se encontró que a las 5 horas de fotocátalisis, la concentración de As(V) formada fue de aproximadamente 0.7 mg L⁻¹. Lo anterior demuestra que, empleando las condiciones experimentales propuestas en este estudio, el material fotocatalítico ZnO sol-gel resulta muy atractivo para su uso en la remoción de MMA, ya que remueve completamente el MMA de la solución y su producto de oxidación, el As(V) en un tiempo de 3 horas.

3.3.3. Remoción fotocatalítica de DMA

Como ya se ha mencionado, una de las formas orgánicas de As que se estudió en el presente trabajo es el ácido dimetilarsínico (DMA), donde el arsénico se encuentra en estado de oxidación +5. De igual manera que para las otras especies, se estudió el efecto del pH y de la cantidad de catalizador en la remoción fotocatalítica de DMA. Enseguida se muestran los resultados obtenidos empleando un tiempo de adsorción de una hora y una concentración inicial de DMA de 5 mg L^{-1} . La evaluación de las variables se realizó a través de análisis univariado.

3.3.3.1 Estudio del efecto del pH

El estudio del efecto del pH de la solución en la remoción fotocatalítica de DMA se hizo en un intervalo entre 5 y 9, y las pruebas se realizaron por duplicado para una cantidad de catalizador de 0.25 g L^{-1} y una concentración inicial de DMA de 5 mg L^{-1} . En la **Figura 3.23** se muestran los resultados en donde se puede observar que en todos los casos los porcentajes de remoción son cercanos al 35% en un tiempo de reacción de 300 min. Durante la primera hora, cuando el pH de la solución se ajustó en el intervalo de 6 a 9, el porcentaje de adsorción fue de aproximadamente 5 a 8%, mientras que a pH 5 aumentó a 12%. Como se describió en secciones anteriores, el punto isoeléctrico del ZnO es 9.0 ± 0.3 [66], por lo cual a $\text{pH} < 9$ la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente. Por otro lado, el DMA debido a su valor de pKa (6.2) se encuentra protonado a pH 5 y como monoanión a pH superior a 6, por lo que en el rango de pH entre 6 y 9 existiría atracción electrostática entre la superficie cargada positivamente del catalizador y las especies negativas del DMA. Lo anterior indica que otras características de esta especie de arsénico como las geométricas, electrónicas y

espaciales, limitan su capacidad de adsorción en la superficie del catalizador, como se explicará más adelante (secciones 3.3.3.2 y 3.3.3.3). Mediante un análisis de varianza (ANOVA de dos factores) se encontró que el pH presentó un efecto significativo en la remoción de DMA a un nivel de confianza del 95%. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.9**.

TABLA 3.9

Análisis de varianza (ANOVA de dos factores) para evaluar el efecto del pH en la remoción de DMA.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	P	Valor crítico F
Filas	7561.965822	9	840.22	93.21	3E-22	2.15
Columnas	159.705072	4	39.93	4.43	0.005	2.63
Error	324.521056	36	9.01			
Total	8046.19195	49				

Para estudios posteriores se seleccionó como pH de trabajo 8, además trabajando en estas condiciones de pH se evita la fotocorrosión del catalizador ($\text{pH} \geq 9$) [66].

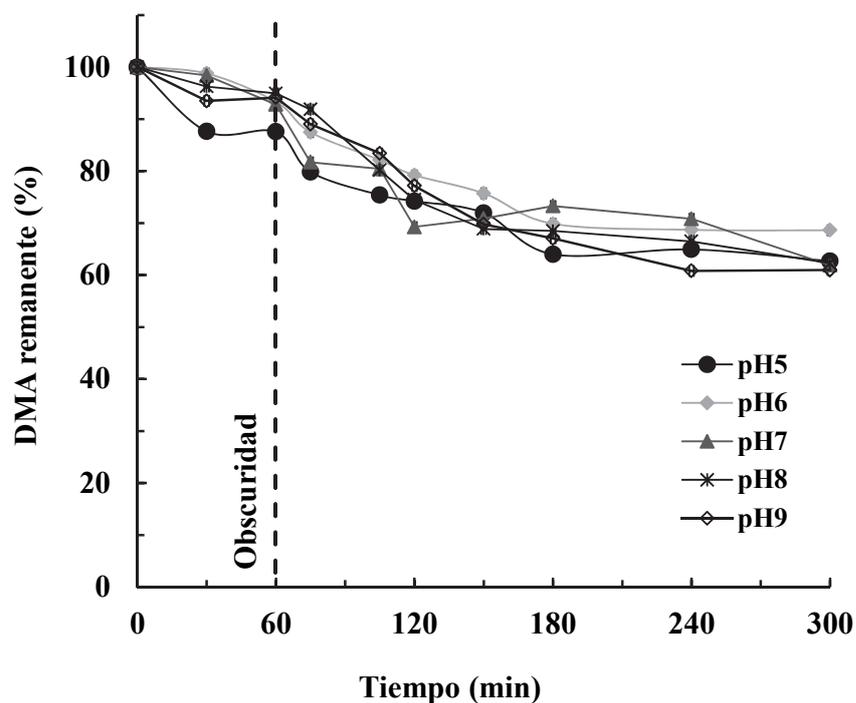


Figura 3.23 Porcentaje de remoción de DMA obtenido en función del pH de la solución. Condiciones experimentales: 5 mg L^{-1} de DMA, 0.25 g L^{-1} de ZnO sol-gel.

3.3.3.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Posteriormente se evaluó el efecto que tiene la cantidad de catalizador en la remoción de DMA. Para esto se seleccionaron tres cantidades de catalizador: 0.25 g L^{-1} , 0.75 g L^{-1} y 1.0 g L^{-1} . El pH de la solución se ajustó a 8 y las pruebas se hicieron por duplicado. Los resultados se muestran en la **Figura 3.24**.

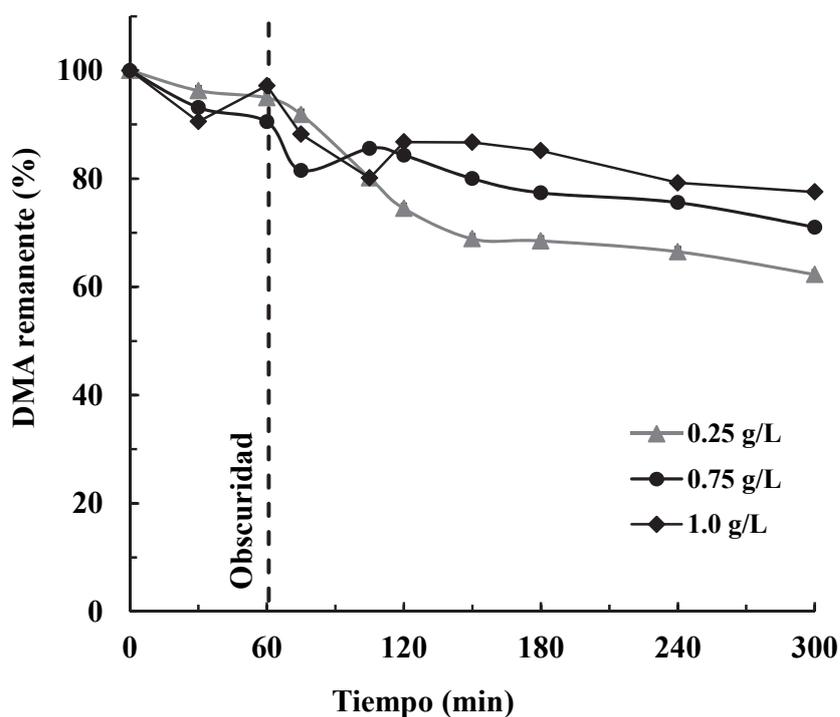
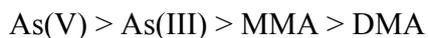


Figura 3.24 Porcentaje de remoción de DMA en función de la cantidad de catalizador. Condiciones experimentales: concentración inicial DMA: 5 mg L^{-1} , y pH 8.

Como se muestra en la **Figura 3.24**, el porcentaje de remoción de DMA en función de la cantidad de catalizador no presentó una diferencia significativa. Se apreció un ligero incremento en el mismo a menor cantidad de ZnO (0.25 g L^{-1}). Esto se puede deber a que al aumentar la cantidad de catalizador incrementa la turbidez de la solución, lo cual reduce la transmisión de la luz a través de ésta, por lo que para estudios posteriores se eligió dicha concentración.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio se tiene que la capacidad de adsorción de las especies de arsénico en el óxido de zinc sol-gel sigue el siguiente orden:



Lo anterior puede explicarse en función de la estructura de las especies y de la carga parcial del catalizador de acuerdo al pH de la solución. El punto isoeléctrico del ZnO es 9.0 ± 0.3 [66], por lo tanto, a valores de pH menor a 9 la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente. Por otra parte, una de las características del método de síntesis sol-gel es que los sólidos sintetizados quedan hidroxilados después del tratamiento térmico; de acuerdo a la estructura de cada especie de arsénico, se pueden presentar interacciones iónicas, ion-dipolo o puente de hidrógeno con los grupos OH^- que permanecen en la superficie del catalizador como se ilustra en la **Figura 3.25**.

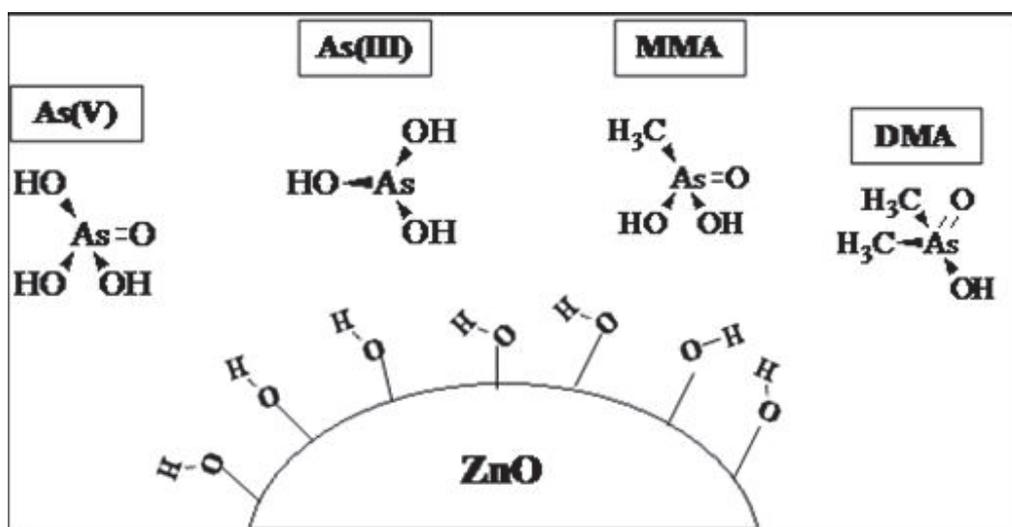


Figura 3.25 Esquematización de la superficie del catalizador ZnO sol-gel y las estructuras químicas de las cuatro especies de arsénico.

La diferencia en estructura de las cuatro especies de arsénico estudiadas influye en la interacción con la superficie del catalizador, y por tanto, en su adsorción. Para el

caso de As(V) y As(III), la interacción se puede dar a través de los tres grupos OH y, adicionalmente para el caso del As(V), a través del oxígeno que representa un sitio adicional de interacción con la superficie del catalizador. Por otro lado, para el caso de MMA y del DMA, los grupos metilo pueden tener un efecto hidrofóbico que reduce la interacción entre la superficie del catalizador y los grupos OH de las especies de arsénico. Este efecto es mayor para el DMA que contiene dos grupos metilo, por lo que el porcentaje de adsorción y con ello la capacidad de remoción fotocatalítica fue menor comparada con las especies de As(III) y MMA.

3.3.3.3 Estudio comparativo de remoción fotocatalítica de DMA empleando ZnO sol-gel, ZnO comercial y TiO₂ Degussa P-25.

En las condiciones de trabajo establecidas para DMA (pH 8 y cantidad de catalizador 0.25 g L⁻¹), se realizaron estudios comparativos empleando los catalizadores ZnO comercial y TiO₂ Degussa P25 como referencia. Los resultados se muestran en la **Figura 3.26**. Para todos los casos se estableció 1 hora de adsorción previa a la degradación fotocatalítica. Como se muestra, la remoción fotocatalítica de DMA se lleva a cabo eficientemente empleando como catalizador TiO₂. El porcentaje de remoción obtenido fue de 99% en 180 min, mientras que con ZnO sol-gel y ZnO comercial los porcentajes de remoción fueron similares de aproximadamente 55% en 300 min.

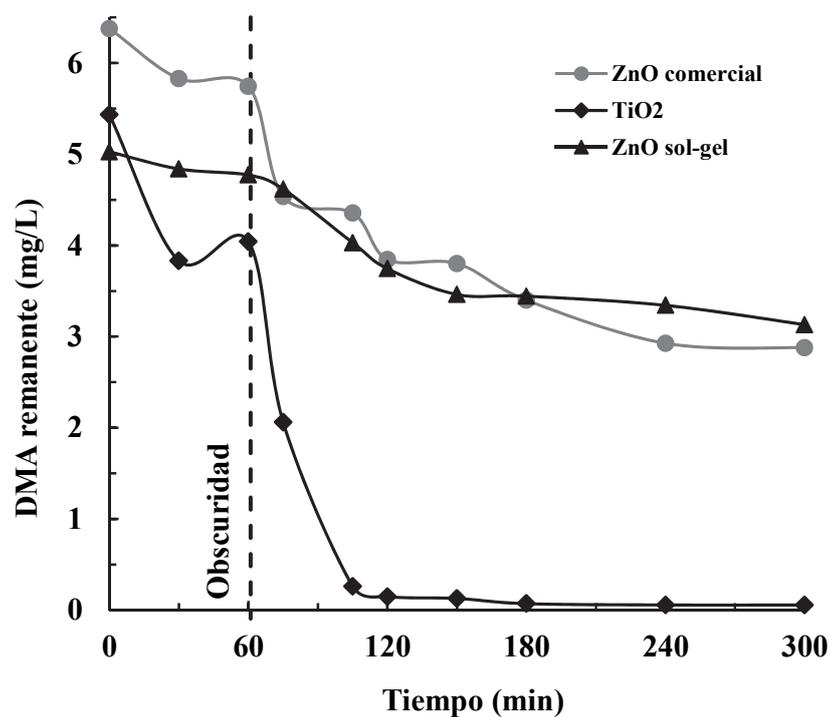


Figura 3.26 Estudio comparativo de remoción fotocatalítica de DMA empleando ZnO comercial, TiO₂ y ZnO sol-gel. Condiciones: 5 mg L⁻¹ de DMA, pH 8, 0.25 g L⁻¹ de catalizador.

El arsénico en el DMA está en estado de oxidación pentavalente. El proceso de oxidación fotocatalítica convierte DMA a MMA mediante el ataque de los radicales libres $\bullet\text{OH}$ y éste es subsecuentemente mineralizado a As(V) como se muestra en la **Figura 3.27 (a)**. Por otro lado, los radicales libres metilo e hidroxilo **(b)** reaccionan entre sí para generar metanol [56]. Por esto, es importante monitorizar los productos de reacción MMA y As(V) durante el proceso de degradación fotocatalítica de DMA.

a)

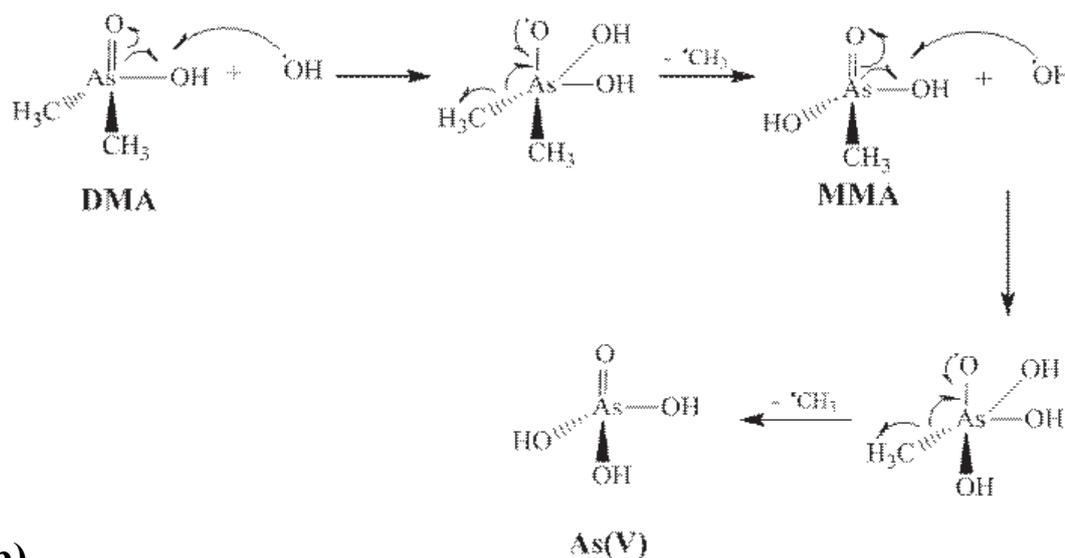


Figura 3.27 Mecanismo de degradación fotocatalítica de DMA.

Los resultados obtenidos de la monitorización de las tres especies de arsénico durante la degradación de DMA empleando TiO_2 se muestran en la **Figura 3.28**, en donde se puede observar que, al emplear como catalizador TiO_2 Degussa P-25, se remueve por completo el 99% de DMA en 180 min de reacción. El MMA generado durante el proceso es rápidamente convertido a As(V) de tal manera que en 300 min de reacción se remueve por completo el MMA y queda una concentración remanente de As(V) de 2.5 mg L^{-1} .

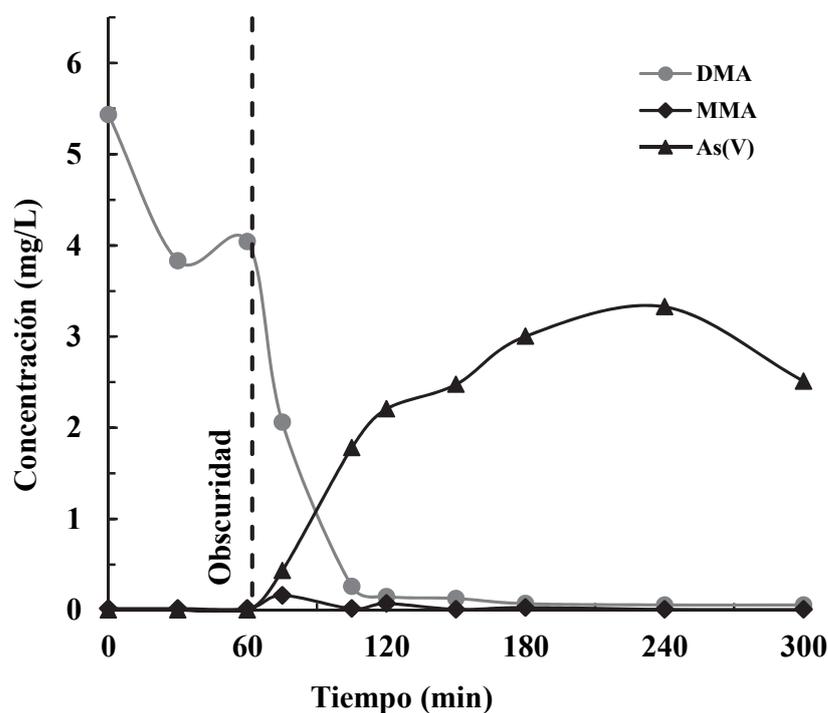
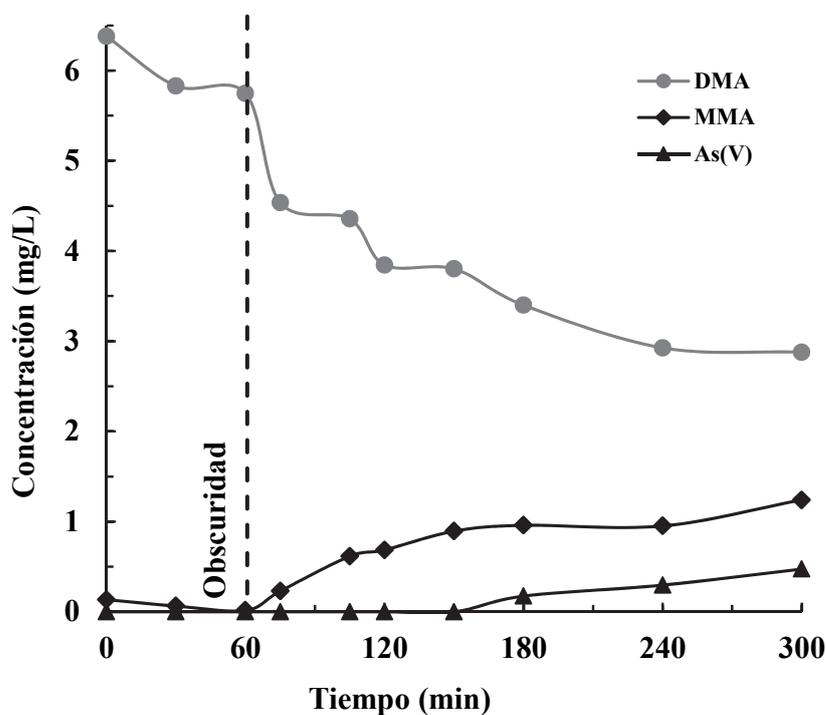


Figura 3.28. Concentración de DMA (●), MMA (◆) y As(V) (▲) durante la degradación fotocatalítica de DMA empleando TiO_2 Degussa P-25. Condiciones: concentración inicial de DMA 5 mg L^{-1} , 0.25 g L^{-1} de catalizador, pH de la solución 7.

Los resultados obtenidos con ZnO comercial se aprecian en la **Figura 3.29**, los cuales indican que después de 300 min de reacción queda una concentración remanente de DMA de 3 mg L^{-1} , mientras que las concentraciones de MMA y As(V) que quedaron en solución fueron 1.2 mg L^{-1} y 0.47 mg L^{-1} respectivamente.

Figura 3.29 Concentración de DMA (●), MMA (◆) y As(V) (▲) durante la remoción fotocatalítica de DMA empleando como catalizador ZnO comercial.

Condiciones: Concentración inicial de DMA 5 mg L⁻¹, 0.25 g L⁻¹ de catalizador, pH de la solución 7.



Para el caso del ZnO sol-gel, la concentración final de DMA fue de 3 mg L⁻¹ (Fig. 3.26) al realizarse la remoción fotocatalítica durante 300 min. Sin embargo, no se detectó MMA y As(V), ya que, como se comentó anteriormente (sección 3.3.2, Figura 3.22 b), estas dos especies presentan una capacidad de adsorción alta en este material, por lo que posiblemente se adsorbieron inmediatamente después de haberse generado durante el proceso fotocatalítico. En comparación con As(III) y MMA, el DMA fue removido en un periodo de tiempo comparable mediante el proceso fotocatalítico. Esto se atribuye a su estructura, la cual cuenta con dos grupos metilo (uno más que MMA) los cuales representan una porción hidrofóbica en la molécula, incapaz de presentar atracción de tipo iónica, ion-dipolo ó a través de puente de hidrógeno con la superficie

polihidroxilada e ionizada del catalizador, que pueden generar un impedimento estérico y no se de la adsorción en la superficie del catalizador. En el trabajo de investigación realizado por Xu y col. (2008), se ha reportado que la remoción fotocatalítica de DMA fue más lenta que la de MMA empleando como catalizador TiO_2 debido a la presencia del grupo metilo adicional, el cual presenta características electrónicas, espaciales y geométricas que no favorecen la adsorción; en cambio los grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 actúan como grupos quelantes [56].

Por otra parte, como ya se mencionó, el TiO_2 posee un poder superior en la remoción fotocatalítica de DMA, sin embargo, al final de la reacción se tiene un remanente de 2.5 mg L^{-1} de As(V) en solución, por lo cual, para fines de aplicación de este método en aguas de consumo humano, esta concentración supera la permitida por la NOM-127-SSA1-1994-2000 (0.05 mg L^{-1}). Al emplear ZnO comercial se tuvo un remanente en solución, de 3 mg L^{-1} para DMA, 1.2 mg L^{-1} para MMA y 0.47 mg L^{-1} para As(V), al igual que al emplear TiO_2 , superan la concentración de arsénico total permitida para agua de consumo en México. Por otro lado, cuando se empleo ZnO sol-gel la concentración de DMA remanente (3.1 mg L^{-1}) también supera el límite máximo permisible de As total en aguas de consumo humano. Cabe mencionar que la normativa mexicana establece un límite permisible para As total de 0.05 mg L^{-1} , sin embargo, no todas las especies de arsénico presentan la misma toxicidad, siendo las especies de DMA y MMA las de menor toxicidad comparadas con As(III) y As(V) [6].

Como se pudo apreciar en los resultados, para la especie DMA, este método de remoción no fue adecuado al emplear los tres catalizadores (ZnO sol-gel, ZnO comercial y TiO_2 Degussa P-25), debido principalmente a la estructura química del compuesto que

lo hace menos susceptible para ser removido mediante este proceso de fotocatalisis heterogénea.

4. CONCLUSIONES

- Los resultados de caracterización por espectroscopia UV-Vis del óxido de zinc sintetizado por sol-gel, indican que el método de síntesis propició un desplazamiento de la E_g hacia valores de menor energía respecto al ZnO comercial y al TiO₂ Degussa P25.
- La mayor remoción fotocatalítica de As(III) y adsorción del As(V) generado durante el proceso se presentó cuando el pH de la solución se ajustó a 7 y usando 0.25 g L⁻¹ del catalizador ZnO sol-gel. En estas condiciones experimentales el ZnO sol-gel, en comparación con TiO₂ Degussa P-25 y ZnO comercial, presentó la ventaja de que el arsénico remanente en solución no supera el límite máximo permisible de As total en aguas de consumo.
- Para MMA, la mayor remoción fotocatalítica se tuvo empleando las condiciones de pH 8 y 0.50 g L⁻¹ de ZnO sol-gel, además se observó que el As(V) generado durante el proceso fue adsorbido por completo en el catalizador, en comparación con TiO₂ Degussa P-25 y ZnO comercial que dejan arsénico remanente en solución.

- Para DMA las mejores condiciones para la remoción fotocatalítica fueron pH 8 y 0.25 g L^{-1} de ZnO sol-gel. Al comparar la eficiencia de remoción fotocatalítica se encontró que el proceso se llevó a cabo más eficientemente con TiO_2 , que con ZnO comercial y sol-gel obteniendo porcentajes de remoción aproximadamente del 55%. Lo cual no es suficiente para que el método sea adecuado para que el método sea considerado como una buena alternativa para remover As en forma de DMA de aguas para consumo humano.
- La capacidad de adsorción, y por lo tanto de remoción de las especies de arsénico con el catalizador ZnO sol-gel fue: $\text{As(V)} > \text{As(III)} > \text{MMA} > \text{DMA}$, debido a las características morfológicas y electrónicas que le confiere el método de síntesis. Sin embargo, la capacidad de adsorción se vio afectada por la estructura química de la especie de arsénico, ya que para MMA y DMA los grupos metilo presentes tienen un efecto hidrófobo con la superficie del catalizador, disminuyendo así el proceso de adsorción-remoción.
- La fotocatálisis heterogénea empleando ZnO sol-gel es una alternativa eficiente en la remoción de As(III), As(V) y MMA. Sin embargo, aunque la especie metilada DMA fue removida con menor eficiencia, ésta no se encuentra tan comúnmente en agua de consumo y presenta una toxicidad más baja.

5. REFERENCIAS

-
- [1] Peralta-Hernández J.M., Maldonado M.I., Meas-Vong Y, Rodríguez F, Godínez L.A., Malato S. Aplicación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la degradación de compuestos orgánicos en efluentes acuosos. CIEMAT. España 2007.
- [2] Origen de la contaminación de las aguas. Libro electrónico Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Consultado en <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/11CAgu/120ProcC.htm> el día 25 de abril de 2011, 11:46 am.
- [3] Terlecka E. Arsenic speciation analysis in water samples: a review of the hyphenated techniques. *Environ. Monit. Assess.* 2005; 107:259-284.
- [4] Virender K.S., Sohn M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations and remediation. *Environ. Int.* 2009; 35: 743-759.
- [5] Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielson L.G., Muntau H, Van Leeuwen H.P., Lobinski R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements: definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 2000; 72(8): 1453-1470.
- [6] Domenech X., Jardim W. F., Litter M.I., Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. Cap. 1. Pag.3 Consultado en

www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf el día 25 de abril de 2011,
4:00 pm

- [7] Pal P., Sen M. Manna A. Pal J. Pal P., Roy S. Roy P. Contamination of groundwater by arsenic: a review of occurrence, causes, impacts, remedies and membrane-based purification. *J Integr. Environ. Sci.* 2009; 6(4): 295 – 316.
- [8] Pérez Moreno, F., Prieto García, F., Borrado Esteban E., Rojas Hernández A., Méndez Marzo, M. A. Optimización del método de determinación de arsénico en aguas potables por espectrofotometría UV-Vis con dietil ditiocarbamato de plata. *Revista de la Sociedad Química de México.* 2002; 46(175-179).
- [9] Tetsushi, S., Separation and Analysis of toxic arsenic species, using LC-ICP-MS. Agilent Technologies. 2003.
- [10] Nakajima T., Xu Y., Mori Y., Kishita M., Takanash H., Maeda S., Ohki A. combined use of photocatalyst and adsorbent for the removal of inorganic arsenic (III) and organoarsenic compounds from aqueous media. *J Hazard. Mater.* 2005; 120: 75-80
- [11] Bednar A., Garbarino J., Ranville J., Wildeman T. Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36(10): 2213-2218.
- [12] Welch A.H., West John D.B., Helsel D.R., Wanty R.B. Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry. *Ground Water* 2000; 38 (4): 589.
- [13] Campos, V., Estudio de un método alternativo para la purificación de arsénico del agua. *Revista de la Sociedad Química de México,* 2003; 47(3): 283-286.

-
- [14] Biterna, M. Arditoglou A., Tsikouras E., Voutsas D. Arsenate removal by zerovalent iron: batch and column tests. *J. Hazard. Mater.* 2007; 149(3): 548-52.
- [15] Pradosh R. Anupama S., Metabolism and toxicity of arsenic: a human carcinogen. *Current Science.* 2002; 82(1): 38-45.
- [16] Ng JC. Environmental contamination of arsenic and its toxicological impact on humans. *Environ. Chem.* 2005; 2: 146-60.
- [17] Subramanian K.S. Determination of arsenic in urine by graphite platform-in-furnace atomic absorption spectrometry, *Can. L. Spectrosc.* 1988; 33: 173-181.
- [18] Zhang W., Cai Y., Tu C. and Ma L.Q. Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. *Sci. Total Environ.* 2002; 300: 167-177.
- [19] Francesconi K., Visoottiviset P., Sridokchan W. and Goessler W. Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, *Pytyrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic- contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 2002; 27: 284.
- [20] Fayiga A.O., Ma L.Q., Santos J. Effects of arsenic species and concentrations on arsenic accumulation by different fern species in a hydroponic system. *Water Air Sol. Poll.* 2005; 71: 168.
- [21] Aposhian HV, Enzymatic methylation of arsenic species and other new approaches to arsenic toxicity. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 1997; 37: 397-419.
- [22] Kavanagh P, Farago ME, Thornton I, Goessler W, Kuehnelt D, Schlagenhafen C, Irgolic KJ. Urinary arsenic species in Devon and Cornwall residents, UK. A pilot study. *Analyst.* 1998; 123: 27-29.
- [23] Yamauchi H, Takahashi K, Mashiko M, Saitoh J, Yamamura Y. *Appl Organomet Chem.* 1992; 6:383-388.

-
- [24] Nguyen T.V., Vigneswaran S., Ngo H.H., Kandasamy J., Choi H.C. Arsenic removal by photo- catalysis hybrid system. *Sep. Purif. Technol.* 2008; 61: 44-50.
- [25] National Academy of Sciences, Arsenic, National Academy of Sciences, Washington, DC, 1977.
- [26] Litter M. Remoción de contaminantes metálicos. en "Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua", M.A. Blesa y J. Blanco Gálvez, Editores, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, octubre de 2005, Cap. 10, pp. 67-80.
- [27] NOM-127-SSA1-1994-2000: Norma que establece los límites máximos permisibles para la calidad del agua para uso potable. Diario Oficial de la Federación, México.
- [28] Castro de Esparza M. L. Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. International Congress "Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America". Mexico City, 20-24 June 2006
- [29] Petkova-Simeonova V., Rivera Huerta M. L., Piña Soberanis M., Avilés Flores M., Pérez Castrejón S. Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental.* 1998, 10(34): 18-24.
- [30] Maldonado Santoyo M. Desarrollo de nuevos procedimientos analíticos de especiación de metales y metaloides en muestras de relevancia medio ambiental, con el uso de ICP-MS como detector específico de elementos. Tesis de Doctorado. Universidad de Guanajuato. México. 2011.
- [31] Niedzielski P., Siepak M., Novotny K. Determination of inorganic species As(III) and As(V) by high performance liquid chromatography with hydride generation atomic absorption spectrometry detection. *CEJC.* 2004; 2 (1): 82-90.

-
- [32] He B., Jiang G., Xu X. Arsenic speciation based on ion exchange high performance liquid chromatography hyphenated with hydride generation atomic fluorescence and on-line UV photo oxidation. *Fresenius J Anal. Chem.* 2000; 368: 803-808.
- [33] Day J.A., Montes-Bayón M., Vonderheide A.P., Caruso J.A. A study of method robustness for arsenic speciation in drinking water samples by anion exchange HPLC-ICP-MS. *Anal Bioanal Chem.* 2002; 373: 664-668.
- [34] May, T.H., Wiedmeyer R.H., A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy.* 1998; 19(5): 150-155.
- [35] Lenoble V, Deluchat V, Serpaud B, Bollinger J.C. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta.* 2003; 61: 267-276.
- [36] Gong Z., Lu X., Ma M., Watt C., Le C. Arsenic speciation analysis. *Talanta.* 2002; 58: 77-96.
- [37] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. Principios de análisis instrumental. 6a. edición. ISBN-13: 978-970-686-829-9. 2008; 839-840.
- [38] Jedynek L., Kierónski P., Kowalska J., Golimowski J. Speciation analysis of arsenic by HPLC-UV in highly contaminated water samples. *Chem. Anal. (Warsaw).* 2008; 53: 557-568.
- [39] Niedzielski P., Siepak M., Novotny K. Determination of inorganic species As(III) and As(V) by high performance liquid chromatography with hydride generation atomic absorption spectrometry detection. *CEJC.* 2004; 2 (1): 82-90.
- [40] Huang C.P., Dong Ch., Tang Z.. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management,* 1993; 13: 361-377.

-
- [41] Bossmann S.H., Oliveros E., Siegwart S., Dahlen E., Payawan L., Straub M., Worner M., Braun A.. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem.* 1998; 102: 5542.
- [42] Scott J.P. Ollis D.F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Progress.* 1995; 14: 88-103
- [43] Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielson L.G., Muntau H, Van Leeuwen H.P., Lobinski R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements: definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 2000; 72(8): 1453-1470.
- [44] Litter M.I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. *Hdb. Env. Chem.* Vol. 2 Part M. 2005; 325-366.
- [45] Malato S., Blanco J., Alarcón D.C., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P. & Gernjak W., Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal. Today.* 2007; 122: 137-144.
- [46] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal.* 2005; 34: 1-8.
- [47] Herrmann J.M., Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea, En: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. *Sol. Safe Water.* 2005; 147-164.

-
- [48] Al-Rasheed R. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. Saline Water Desalination Institute and Saline Water Conversion Corporation, Arabia Saudita; 2005.
- [49] Fuji H., Kawai T., Kawai S. Photocatalytic activity and the energy levels of electrons in a semiconductor particle under irradiation, *Chemical Physical Letters*. 2005; 16(6): 517-522.
- [50] Rodríguez J., Candal R.J., Solís J., Estrada W., Blesa M.A., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Solar Safe Water*, 2005; 9: 135-152.
- [51] Vera L. Síntesis. Caracterización y aplicación de catalizadores de TiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂-Fe₂O₃. Tesis de Licenciatura. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. México. 1999.
- [52] Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R. History of sol-gel science and technology (Review) *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2008; 43 (2): 181-192.
- [53] Ismail A. A.Synthesis and characterization of Y₂O₃/Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Appl. Catal. B. Environment*. 2005; 58: 115-121.
- [54] Maya-Treviño M.L. Síntesis sol-gel y evaluación de las propiedades fotocatalíticas de ZnO modificado con Fe₂O₃ y con ftalocianina de cobre. Tesis de Maestría. UANL. (2008).
- [55] Paritam K.D., S.O. Pehkonen, Virender K.S., Ajay K.R. Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hidroxyl radical. *Environ. Sci. Technol*. 2005; 39: 1827-1834.

-
- [56] Xu T, Cai Y, O'Shea K.E. Adsorption and photocatalized oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41: 5471-5477.
- [57] Fostier A.H., Silva Pereira M, Rath S, Guimaraes J.R. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere.* 2008; 72: 319-324.
- [58] Zhou W, Fu H, Pan K, Tian Ch, Qu Y, Lu P, Sun Ch. Mesoporous TiO₂/αFe₂O₃: bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *J Phys. Chem. C.* 2008; 112: 19584-19589.
- [59] Zheng S., Cai Y., O'Shea K. TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid. *J Photoch. Photobio. A.* 2010: 61-68.
- [60] Kamat, Prashant V., Huehn R., Nicolaescu R. A "Sense and Shoot" Approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *J Phys. Chem. B.* 2002: 106; 788-794.
- [61] Park S., Dong-Woo L., Jae- Chun L. Photocatalytic silver recovery using ZnO nanopowders synthesized by modified glycine nitrate process. *J Amer. Ceram. Soc.* 2003; 86 (9): 1508-12.
- [62] Nishio J., Tokumura M., Znad H.T., Kawase Y. Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. *J Hazard. Mat.* 2006; 138B: 106-115.
- [63] Pardeshi S.K., Patil A.B. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. *J Hazard. Mat.* 2009; 163: 403- 409.

-
- [64] Chakrabarti S., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Ray A.K., Dutta B.K. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Cham. Eng. J.* 2009; 153: 86-93.
- [65] Yang, G., Chan S. Photocatalytic reduction of chromium (VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation. *J Nanopart. Res.* 2009; 11:221-230.
- [66] Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal. Today.* 2002; 76: 235- 246.
- [67] Sakhtivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol Energ. Mat. Sol. C.* 2003; 77: 65-82.
- [68] Cullity B.D., Stock S.R., Elements of X-ray diffraction. 3rd Ed., Prentice Hall, Nueva Jersey. 2001, p 167-171, ISBN 0-201-61091-4.
- [69] Villanueva-Rodríguez, M. Generación in situ del Ion Ferrato [Fe(VI)] vía fotocatalítica y electroquímica en la degradación del ácido 2, 4-Diclorofenoxiacético. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León. México. 2011.
- [70] Eng, H.W., Barnes, P.W., Auer, B.M., Woodward, P.M. Investigations of the electronic structure of d⁰ transition metal oxides belonging to the perovskite family. *J Sol. State. Chem.* 2003;175: 94.
- [71] Yu P.Y., Cardona M. Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties (Capítulo 3), *Springer-Verlag*. Nueva York. 1996.

-
- [72] Gu X., Sabuktagin S., Teke A., Johnstone D., Morkoç H., Nemeth B., Nause J. Effect of thermal treatment on ZnO substrate for epitaxial growth. *J Mat. Sci. Materials in Electronics*. 2004;15: 373-378.
- [73] Ferraro JR. Low frequency vibrations of organic and coordination compounds , Ed. Plenum Press, New York 1971.
- [74] Xu X.L., Lau S.P., Chen J.S., Chen G.Y., Tay B.K. Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J Cryst. Growth*. 2001; 223: 201-205.
- [75] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Cata. Today*. 1998; 41: 207-219.
- [76] Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. *J Amer. Chem. Soc*, 1951; 73: 373-380.
- [77] Salinas Guzmán Roberto R. Degradación fotocatalítica de cianuro y reducción de cromo (VI) con óxido de zinc sensibilizado con ftalocianina de cobalto (II). Tesis de Maestría. UANL. 2008.
- [78] Miller J.N., Miller J.C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª edición. Prentice Hall.
- [79] Wang X., Pehkonen S.O. Ray A.K. Removal of aqueous Cr(VI) by a combination of photocatalytic reduction and coprecipitation, *Ind. Eng. Chem. Res*. 2004; 43: 1665-1672.
- [80] Matschullat J., Arsenic in the geosphere - a review. *Sci.Total Environ*. (2000) 249, 297-312.

-
- [81] Organic arsenicals, EPA (2009).
http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/organic_arsenicals_fs.html, acceso
Febrero 4, 2011.
- [82] <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/busquedas.html>, acceso Febrero 4,
2011.

ANEXOS

Anexo 1. Disposición de residuos.

Los residuos generados durante la realización del proyecto de investigación se dispusieron y clasificaron de acuerdo a las características de los mismos. Para tal fin se utilizaron los recipientes proporcionados en el departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, mismo que se aseguró de llevar a cabo las labores pertinentes de almacenaje previo a la disposición final de los residuos.

Compuestos	Pureza	Marca	Colector
Arsenito de sodio	98%	Sigma-Aldrich	E
Arseniato de sodio	99%	Sigma-Aldrich	E
Ácido monometilarsónico	99%	Sigma-Aldrich	E
Ácido dimetilarsónico	99%	Sigma-Aldrich	E
Fosfato monosódico	99%	Sigma-Aldrich	A
Fosfato disódico	99%	Sigma-Aldrich	A
Oxido de zinc comercial	98%	Acros Organics	B
Oxido de zinc sol-gel	-----	-----	B
Dióxido de Titanio	-----	Degussa Corporation	B

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Nidia Nayely Rivera Reyna

Candidato para obtener el Grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química
Analítica Ambiental

Tesis: ***DETERMINACIÓN Y REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE ESPECIES TÓXICAS
DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUA.***

Campo de Estudio: Química Analítica Ambiental

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 29 de Diciembre de 1987.

Hija de Arturo Rivera García y María Imelda Reyna Salas.

Educación: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de
Nuevo León, grado obtenido Químico Farmacéutico Biólogo en 2009.

Experiencia Profesional:

2009-2010 PICSA de México Internacional S.A. de C.V.
Puesto: Analista de Control de Calidad.