



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00170

Matrícula: 2171801382

Diseño de materiales basados en TiO_2 modificados con Ga_2O_3 y WO_3 , en aplicaciones ambientales fotocatalíticas: producción de H_2 y oxidación de $As(III)$.



ALEJANDRA MICHELLE NAVARRETE MAGAÑA
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL

DR. RAÚL PÉREZ HERNÁNDEZ

VOCAL

DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE

VOCAL

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ

SECRETARIO

DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA SANCHEZ

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 10 del mes de marzo del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designados por la Comisión del Posgrado:

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES
DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ
DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE
DR. ROSENDO LOPEZ GONZALEZ
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

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

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ALEJANDRA MICHELLE NAVARRETE MAGAÑA

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

APROBAR

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

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)
ÁREA: CATÁLISIS**

**“Diseño de materiales basados en
TiO₂ modificados con Ga₂O₃ y WO₃,
en aplicaciones ambientales
fotocatalíticas: producción de H₂ y
oxidación de As(III)”**

Tesis que Presenta:
M. en C. Alejandra Michelle Navarrete Magaña

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

Director de tesis:
Dr. José Ricardo Gómez Romero

Ciudad de México, 10 de Marzo 2021

Agradecimientos

A mis padres, Marisela y Julio, porque nada de esto sería una realidad sin su apoyo incondicional. Gracias por dejarme soñar y realizar lo que algún día les platicaba y que ahora es una realidad. Gracias por las palabras de ánimo y los consejos cuando me sentía sola y derrotada, su experiencia y ejemplo fueron mi mayor fortaleza durante este tiempo, los amo inmensamente.

A mi director de tesis, el Dr. Ricardo Gómez, porque aún cuando llegué insegura de mi misma usted no dudó en aceptarme en su grupo de trabajo y con el paso de los años, regaños y consejos logré convertirme en lo que algún día deseé. Mi más profundo agradecimiento, lo admiro por ser una persona tan humana y por el gran investigador que es.

A mi co-asesora, la Dra. Sandra Cipagauta, gracias por todo el tiempo invertido en mi investigación, por enseñarme a escribir mi 1er artículo, por la revisión de la tesis y por todos los consejos que me brindaste sin esperar nada a cambio. Para nadie será extraño que solo tenga buenos recuerdos de ti y de esa tardes de café y galletas con el Dr. Ricardo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado otorgada para realizar mis estudios de Doctorado en Ciencias (Química).

A todos los investigadores que colaboraron en la revisión de mi tesis: Dra. Gloria del Ángel, Dra. Diana Guerrero, Dr. Miguel Ángel, Dr. Raúl y Dr. Rosendo, por sus observaciones, por dedicarme su tiempo y brindarme sus conocimientos, gracias.

Al Dr. Francisco Javier Tzompanzti por todo el apoyo brindado y por resolver mis dudas cada que acudía a su ayuda. Por la sonrisa diaria así mi y por tener siempre una taza de café en mis días malos.

A mis compañeros del grupo ECOCATÁLISIS: Coco, Victor, Getsemaní, Yolanda, Verónica, May-lx, Oscar, Yaneth, Tavo, Ismael... gracias por tomarse el tiempo de

enseñarme a usar los equipos y por las observaciones brindadas en épocas de presentación de avances.

A Julio y Clarita, gracias por todas las veces que me apoyaron con las mediciones de fotoluminiscencia, así como las buenas pláticas en épocas difíciles. Que la amistad perdure muchos años más.

Finalmente quiero agradecer a mi coordinadora de posgrado, la Dra. Laura, por agilizar mis trámites y resolver mis dudas hasta en fines de semana, gracias por su ayuda antes y durante mi disertación pública aún cuando este trabajo se concluyó en época de pandemia (COVID-19).

INDICE

Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas	v
Resumen	vi
Abstract	vii
Capítulo I. Introducción	2
1.1 Objetivo general	9
1.2 Objetivos específicos.....	9
Capítulo II. Antecedentes	11
2.1 Procesos avanzados de oxidación	12
2.2 Principios de la Fotocatálisis Heterogénea	13
2.2.1 Reacciones redox foto inducidas.....	17
2.3 Semiconductores.....	19
2.4 Dióxido de titanio (TiO ₂)	23
2.5 Oxido de galio (Ga ₂ O ₃).....	25
2.6 Oxido de tungsteno (WO ₃)	26
2.7 Producción fotocatalítica de H ₂ : water splitting.....	27
2.7.1 Mecanismo de reducción fotocatalítica de agua	28
2.8 Arsénico	31
2.8.1 Especiación de arsénico en agua.....	32
2.9 Fotocatálisis aplicada a la oxidación de arsénico	35
2.10 Métodos de síntesis.....	37
2.10.1 Proceso sol gel.....	38
2.10.2 Método de precipitación hidrotermal	40
Capítulo III. Metodología experimental.....	43
3.1 Síntesis de los fotocatalizadores	43
3.1.1 Síntesis de óxido de titanio (TiO ₂)	43
3.1.2 Síntesis de óxido de galio-oxido de titanio (Ga ₂ O ₃ .TiO ₂).....	43
3.1.3 Síntesis de óxido de tungsteno (WO ₃).....	43
3.1.2 Síntesis de óxido de tungsteno-oxido de titanio (WO ₃ .TiO ₂)	44
3.2 Caracterización de los fotocatalizadores.....	44
3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)	44
3.2.2 Fisisorción de nitrógeno (N ₂)	45
3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	45

3.2.4	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	45
3.2.5	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	45
3.2.6	Espectroscopia de fotoluminiscencia	46
3.2.7	Caracterización electroquímica	46
3.3	Reacciones de reducción y oxidación	46
3.3.1	Producción de H ₂	46
3.3.2	Oxidación fotocatalítica de As(III) en As(V)	47
3.3.2.1	Determinación de la concentración de As.....	48
Capítulo IV. Resultados y discusión.....		51
4.1	Fotocatalizador Ga ₂ O ₃ .TiO ₂ en la producción de H ₂	51
4.1.1	Difracción de rayos-X (DRX)	51
4.1.2	Fisorción de nitrógeno	53
4.1.3	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	54
4.1.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	57
4.1.5	Evaluación fotocatalítica en la producción de H ₂	58
4.1.6	Mecanismo de reacción.....	60
4.1.7	Espectroscopia de fotoluminiscencia	62
4.2	Fotocatalizador WO ₃ .TiO ₂ para la oxidación de As(II)	64
4.2.1	Difracción de rayos-X (DRX)	64
4.2.2	Fisorción de nitrógeno	65
4.2.3	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	67
4.2.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	68
4.2.5	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	69
4.2.6	Análisis electroquímico.....	70
4.2.7	Evaluación fotocatalítica en la oxidación de As(II)	74
4.2.7.1	Efecto del pH.....	75
4.2.8	Mecanismo de reacción.....	79
Capítulo V. Conclusiones		82
5.1	Producción de Hidrógeno.....	82
5.2	Oxidación fotocatalítica de As(III)	83
5.3	Perspectivas	86
Capítulo VI. Bibliografía		88

Lista de Figuras

Figura 1. Consumo de energía proyectado en todo el mundo desde 1990 hasta 2040.....	2
Figura 2. Países con presencia de arsénico en aguas subterráneas	6
Figura 3. Clasificación general de los Procesos Avanzados de Oxidación	12
Figura 4. Proceso fotocatalítica en una partícula de semiconductor	14
Figura 5. Potenciales redox de algunas parejas redox importantes frente al ENH.....	18
Figura 6. Posiciones relativas de algunos semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas.....	19
Figura 7. Bandas de valencia y conducción a 0 K.....	21
Figura 8. Intercambio de portadores de carga en los semiconductores de tipo n y tipo p a 50 K	22
Figura 9. Estructuras cristalinas de TiO_2	24
Figura 10. Estructuras cristalinas de Ga_2O_3	26
Figura 11. Estructuras cristalinas de WO_3	27
Figura 12. Mecanismo de producción de H_2 vía water splitting.....	30
Figura 13. Presencia de Arsénico en distintos estados de México.....	32
Figura 14. Estructuras de compuestos inorgánicos y orgánicos de arsénico	33
Figura 15. Diagrama Eh vs pH de especies de arsénico en aguas subterráneas	34
Figura 16. Especiación de (a) As(III) y (b) As(V) en función del pH	35
Figura 17. Sistema de oxidación fotocatalítica de Arsénico.....	48
Figura 18. (a) Patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados y (b) Ampliación del pico $2\theta= 25.3$ asociado al plano (101) de la fase anatasa en los materiales TGA y TiO_2	51
Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales TiO_2 , TGA3, TGA5 y TGA10.....	53
Figura 20. (a) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa y (b) Espectros Kubelka-Munk de los materiales sintetizados	56
Figura 21. Imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) del material TGA5.....	57
Figura 22. Tasas de producción de hidrógeno de los compositos.....	58
Figura 23. Comparación de la actividad fotocatalítica de los compositos.....	59
Figura 24. Prueba de reciclaje del material TGA5 en la producción de H_2	60
Figura 25. Mecanismo propuesto para la producción de H_2 utilizando el material TGA5.....	61
Figura 26. Espectros de fotoluminiscencia de los compositos.....	63
Figura 27. (a) Patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados y (b) ampliación del pico $2\theta= 25.3$ asociado al plano (101) de la fase anatasa en los materiales TW y TiO_2	64

Figura 28. (a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (b) distribuciones de tamaño de poro de los materiales WO ₃ , TiO ₂ , y nanoestructuras TW	66
Figura 29. (a) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa y (b) Espectros Kubelka-Munk de los materiales WO ₃ , TiO ₂ , y nanoestructuras TW	67
Figura 30. Micrografías electrónicas de barrido para a) WO ₃ y b) TW3	69
Figura 31. Micrografías electrónicas de transmisión para a) WO ₃ y b) TW3	70
Figura 32. (a) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) gráficos de Nyquist (b) curvas de tiempo de fotocorriente transitoria (I-t) de las nanoestructuras	71
Figura 33. (a) Gráficos de Mott-Schottky (b) Diagramas experimentales de posición de bandas de energía de las nanoestructuras.	74
Figura 34. Espectro UV-Vis de As(V) a 870 nm	74
Figura 35. Reacción en ausencia de fotocatalizador (fotólisis) bajo irradiación UV	75
Figura 36. Variación del pH inicial en la solución de As(III) a) pH= 3, b) pH= 7 y c) pH= 11 utilizando el material TiO ₂	76
Figura 37. Oxidación fotocatalítica de As(III) (60 min, irradiación UV, pH= 7) por a) TW1, b) TW3 y c) TW5	78
Figura 38. Conversión de As(V) en 25 min de reacción	79
Figura 39. Mecanismo propuesto para la oxidación fotocatalítica de As(III) por el fotocatalizador TW3 bajo irradiación de luz UV	80

Lista de Tablas

Tabla 1. Potenciales redox de agentes oxidantes tradicionales	13
Tabla 2. Parámetros estructurales del TiO ₂ y compuestos TGa	52
Tabla 3. Parámetros texturales del Ga ₂ O ₃ , TiO ₂ y compuestos TGa	54
Tabla 4. Valores de energía de banda prohibida (E _g) del Ga ₂ O ₃ , TiO ₂ y compuestos TGa	56
Tabla 5. Resultados EDS para las muestras TGa3, TGa5 y TGa10	57
Tabla 6. Parámetros estructurales del TiO ₂ y nanoestructuras TW	65
Tabla 7. Parámetros texturales del Ga ₂ O ₃ , TiO ₂ y nanoestructuras TW	67
Tabla 8. Valores de energía de banda prohibida (E _g) del Ga ₂ O ₃ , TiO ₂ y nanoestructuras TW	68
Tabla 9. Resultados EDS para las muestras TW1, TW3 y TW5	69
Tabla 10. Potencial de banda plana (E _{fb}) y número de densidad donante (N _d) de los materiales sintetizados	72
Tabla 11. Porcentaje de conversión a distintos pH en la suspensión inicial de As(III) para el material TiO ₂ sol-gel	77

Resumen

En el presente proyecto de investigación doctoral se detallan los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno vía water-splitting y la oxidación fotocatalítica de As(III) en medio acuoso. Se sintetizaron materiales de dióxido de titanio (TiO_2) modificados con óxido de galio (Ga_2O_3) y óxido de tungsteno (WO_3) mediante el método sol-gel y el método hidrotermal. Estos materiales fueron etiquetados como: 3(TGa3), 5(TGa5) y 10%(TGa10) con respecto al porcentaje de Ga_2O_3 y como: 1(TW1), 3(TW3) y 5%(TW5) en peso de WO_3 añadido.

Con el propósito de estudiar sus propiedades estructurales, texturales, ópticas y morfológicas, los materiales se caracterizaron por medio de las técnicas de difracción de rayos-X (XRD), adsorción de N_2 , espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y caracterización electroquímica.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales modificados con Ga_2O_3 se llevó a cabo a partir de la producción de H_2 bajo luz UV. Los resultados experimentales indicaron una tasa de producción máxima de $1217 \mu\text{mol g}^{-1}$; adicionalmente se observó que el fotocatalizador TGa5 tenía una mayor actividad fotocatalítica en comparación con los materiales de prueba TiO_2 y Ga_2O_3 . La actividad mejorada de H_2 utilizando el material TGa5 se pudo atribuir a la sinergia en las características químicas y morfológicas, así como a la baja recombinación de los portadores de carga e^-h^+ , los cuales mejoran la transferencia de carga interfacial.

Los materiales acoplados WO_3/TiO_2 fueron probados en la oxidación de As(III) en As(V) bajo luz UV durante 1 h. Los resultados indicaron que a un pH inicial de 7 se obtiene una mayor conversión de As(III) en As(V). Se demostró además que cuando el WO_3 se encuentra sobre la fase anatasa del TiO_2 presenta una mayor actividad oxidativa, en comparación con la fase rutilo. La mayor conversión de As(III) se logró dentro de los primeros 25 minutos cuando se utilizó el material TW3, alcanzando una conversión del 98% en As(V). Estos resultados indican que la adición de WO_3 mejoró significativamente la capacidad de fotooxidación de las muestras TW en comparación con el material TiO_2 .

Abstract

In this doctoral research project, the results obtained in the production of hydrogen via water-splitting and the photocatalytic oxidation of As(III) in an aqueous medium are detailed. Gallium oxide (Ga_2O_3) and tungsten oxide (WO_3) modified titanium dioxide (TiO_2) materials were synthesized by the sol-gel method and the hydrothermal method. These materials were labeled as: 3(TGa3), 5(TGa5) and 10%(TGa10) with respect to the percentage of Ga_2O_3 and as: 1(TW1), 3(TW3) and 5%(TW5) by weight of added WO_3 .

In order to study their structural, textural, optical and morphological properties, the materials were characterized by means of X-ray diffraction techniques (XRD), N_2 adsorption, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical characterization.

The evaluation of the photocatalytic activity of the materials modified with Ga_2O_3 was carried out from the production of H_2 under UV light. The experimental results indicated a maximum production rate of $1217 \mu\text{mol g}^{-1}$; additionally it was observed that the TGa5 photocatalyst had a higher photocatalytic activity compared to the TiO_2 and Ga_2O_3 test materials. The improved H_2 activity using the TGa5 material could be attributed to the synergy in the chemical and morphological characteristics, as well as the low recombination of e^- - h^+ charge carriers, which improve the interfacial charge transfer.

Coupled WO_3/TiO_2 materials were tested for oxidation of As(III) to As(V) under UV light for 1 h. The results indicated that at an initial pH of 7 a higher conversion of As(III) to As(V) is obtained. It was also shown that when WO_3 is on the anatase phase of TiO_2 it has a higher oxidative activity, compared to the rutile phase. The highest conversion of As(III) was achieved within the first 25 minutes when the material TW3 was used, reaching a conversion of 98% in As(V). These results indicate that the addition of WO_3 significantly improved the photo-oxidation capacity of the TW samples compared to the TiO_2 material.

Capítulo I: Introducción

1. Introducción

El crecimiento acelerado de la población a nivel mundial y la demanda de energía a gran escala, aunado a la rápida urbanización han dado lugar a una constante preocupación, debido a que actualmente el sector energético depende principalmente de recursos tradicionales como son los combustibles fósiles [1]. Según lo reportado por la US Energy Information Administration (EIA) el modelo energético actual (Figura 1) se basa casi en su totalidad en fuentes fósiles, cubriendo el petróleo, gas natural y carbón el 75% de la demanda para el año 2020.

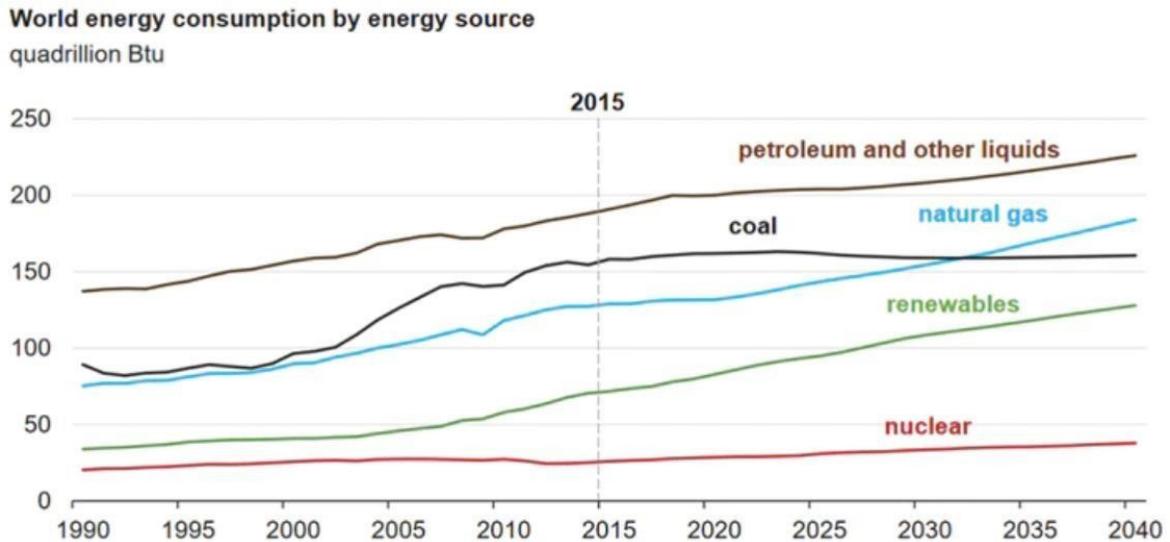


Figura 1. Consumo de energía proyectado en todo el mundo desde 1990 hasta 2040 [2].

Como puede observarse, la tendencia clásica del suministro de energía depende de los recursos energéticos de hidrocarburos (combustibles fósiles) los cuales están limitados por la distribución geográfica y la facilidad de extracción. Las formas en que se han utilizado los combustibles fósiles como la principal fuente de energía desde la revolución industrial han provocado un aumento masivo de los niveles de CO₂ y otros gases de efecto invernadero en nuestra atmósfera, que es la principal causa del calentamiento global. Por lo tanto, la descarbonización del suministro de energía mediante la utilización de sistemas energéticos basados en

fuentes limpias, sostenibles y renovables jugarán un papel clave en la transición hacia la sostenibilidad energética futura y la seguridad global.

El principal desafío en la transición hacia el 100% de fuentes renovables es la naturaleza variable e intermitente de estos recursos. Esto requiere una adaptación técnica, en particular relacionados con el equilibrio de la oferta y la demanda variable de energía. El aumento de la introducción de la energía renovable en los sistemas energéticos actuales plantea la necesidad de sistemas de almacenamiento de energía a gran escala para hacer frente a las fuentes de energía renovable, variabilidad e intermitencia [3-4]. Entre las principales ventajas que representa el uso de fuentes renovables como fuentes de energía se encuentran:

- Recursos inagotables: estas fuentes de energía natural pueden reemplazarse a sí mismas, convirtiéndolas en recursos naturales sostenibles y abundantes.
- No dañan al planeta: Estas fuentes de energía limpia no son contaminantes, generan productos de desecho mínimos o nulos y no contribuyen al calentamiento global.
- Son fuentes de energía de bajo mantenimiento: las instalaciones de energía renovable tienden a requerir menos mantenimiento que los generadores tradicionales.
- Se ubican geográficamente en todo el planeta: como la mayoría de los proyectos de energía renovable están ubicados en áreas regionales, lejos de las grandes ciudades, pueden traer beneficios económicos a estos lugares.

En este sentido, el hidrógeno (H_2), es un posible candidato ya que es un elemento renovable que tiene un mayor potencial energético que los combustibles fósiles [5]. El H_2 es considerado como un vector energético, el cual se puede utilizar para almacenar o transportar energía. El contenido de energía del H_2 en el poder calorífico más alto es de 141.8 MJ/kg a 298 K y el poder calorífico más bajo del hidrógeno es de 120 MJ/kg a 298 K, que es mucho más alto que el de la mayoría

de los combustibles [6-9]. La energía del H₂ está ganando más atención debido a que puede ser generado a partir de fuentes renovables como son la energía solar, eólica, hidráulica y fotovoltaica. Después de su combustión, produce vapores de agua y energía que son amigables con el medio ambiente. Estos factores crean la condición ideal para reemplazar los combustibles fósiles. En el escenario actual, el H₂ es desarrollado por reformado con vapor de agua a partir de hidrocarburos, electrólisis, termólisis, entre otros [10].

Se encuentran también los procesos fotoquímicos (fotocatálisis heterogénea) los cuales conforman un conjunto de parámetros que permiten generar H₂ a partir del agua, radiación UV o solar y semiconductores sólidos. En 1972, Fujishima y Honda demostraron, por primera vez, el potencial en materiales semiconductores TiO₂ para la división de agua en H₂ y O₂, usando radiación UV. Sin embargo, la división directa de agua en H₂ y O₂ presenta una muy baja eficiencia debido a su rápida reacción reversible [11]. Esta producción puede ser mejorada mediante la adición de agentes de sacrificios, que actúan como un eliminador de h⁺, facilitando la reducción por medio de fotoelectrones situados en la banda de conducción [12]. El metanol (CH₃OH) es extensamente conocido por ser buen agente de sacrificio para la producción de H₂ de alta pureza, en una mezcla de agua y alcohol, el metanol es un eliminador de h⁺ satisfactorio y generalmente produce una mejor eficiencia que otros compuestos [13]. La eficiencia en la producción de H₂ depende de un conjunto de parámetros como son: el grado de absorción de la luz, separación de cargas y migración, y utilización de cargas en sitios redox [10,14-15]. Por otro lado, el TiO₂ es el semiconductor más comúnmente utilizado en estudios de división fotocatalítica de agua debido a su no toxicidad, alta resistencia a la corrosión, estable en solución acuosa y por su bajo costo. El dopaje con metales nobles y la modificación de TiO₂ con óxidos semiconductores, tales como Ga₂O₃, CuO y WO₃ han sido preparados exitosamente para ampliar el rango de fotorespuesta y mejorar la eficiencia cuántica [10-13,16-19].

La disponibilidad de agua potable es otro de los grandes desafíos que acontecen a la era actual. La importancia de los recursos hídricos es un tema que ha tomado mayor relevancia, a partir de un aumento sustancial en la actividad industrial y al

capitalismo acelerado mundialmente, lo que conlleva a mayores descargas de residuos provenientes de industrias mineras, fábricas textiles, refinamiento de petróleo, industrias farmacéuticas, siderúrgicas, automovilísticas y químicas, hacia aguas subterráneas, lagos y ríos. Con el propósito de eliminar estos contaminantes, se han empleado distintos métodos desde la aplicación de procesos con reactores enzimáticos, lodos activados, filtros biológicos, lagunas aireadas, entre otros. Entre todos estos contaminantes, el arsénico (As) es un elemento que se encuentra de manera antropogénica en las aguas subterráneas y que ha sido utilizado frecuentemente a lo largo de los años en grandes cantidades y sin ningún tipo de control, tanto en la minería como en diferentes industrias, ya sea como insecticida, herbicida, raticida, en pinturas, imprenta, en medicina y en muchas otras actividades [20]. El As es un elemento natural distribuido extensamente en la corteza de la Tierra y que ha ganado una atención notable debido a sus propiedades tóxicas y por ser responsable de una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que en el hombre culmina en lesiones y cáncer de piel [21]. Los niveles de As en el ambiente son variables, ya que es un elemento con una muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo adsorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo y por acción de microorganismos [22]. La presencia de As en el agua natural está relacionada con el proceso de lixiviación proveniente de rocas y sedimentos, asociado a los depósitos volcánicos, insumos de fuentes geotérmicas, desechos mineros y vertederos [23]. Aproximadamente 100 millones de personas corren riesgos de salud a raíz de la ingestión de agua contaminada con As [24]. Hasta hoy, la remediación del problema es realizada solo en algunas ciudades, sin embargo, personas que habitan en zonas rurales y en zonas urbanas aisladas aún sufren por la ingesta de agua contaminada con As, como puede observarse en la Figura 2.



Figura 2. Países con presencia de arsénico en aguas subterráneas [20].

En Latinoamérica, al menos 4 millones de personas dependen de agua potable con concentraciones de As que exceden el límite máximo permisible ($10 \mu\text{g/L}$) regulado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [25]. Las especies predominantes en aguas naturales son el As(III) y As(V). El As(V) puede ser eliminado de manera eficiente mediante métodos comunes de tratamiento de agua, como la coagulación con cloruro férrico, alumbre, con el uso de resinas de intercambio aniónico o alúmina activada. Sin embargo, la eliminación de As(III) mediante dichos procesos puede ser variable y a menudo es sustancialmente menos eficiente. La pre-oxidación de As(III) puede lograrse mediante el uso de oxidantes incluido el cloro, permanganato de sodio y ozono [26]. Por otro lado, el uso de fotocatalizadores para la purificación del agua ha atraído la atención debido a su aplicabilidad en una amplia variedad de contaminantes. Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) son tecnologías que permiten la reducción de la toxicidad de compuestos resistentes, así como una eliminación parcial o total de estos. Estas tecnologías se basan principalmente en procesos fotoquímicos los cuales producen especies altamente oxidantes, tales como los radicales $\bullet\text{OH}$ y radicales superóxido O_2^- . El TiO_2 ha demostrado ser un fotocatalizador versátil y

eficaz en la oxidación de As(III) en As(V) en presencia de oxígeno [27]. Xhang et al [28] describieron el uso de un adsorbente económico y ecológico formado por una mezcla de TiO₂ y escoria de óxidos de hierro obtenida en un incinerador de residuos sólidos para la remoción fotocatalítica del As(III). Los autores proponen que el arsenito es oxidado a arseniato en una etapa rápida, seguido por una adsorción lenta del arseniato, sin embargo, este material presenta una capacidad de adsorción mayor que la del TiO₂. Ferguson et al., reportaron un método para oxidar As(III) en un fotoreactor de lecho fijo, en el cual la solución circula a través de esferas de vidrio recubiertas con TiO₂ [26]. Los autores estudiaron la influencia de diversos factores tales como el tiempo de residencia en el reactor, el número de capas de TiO₂ impregnadas en las esferas, la matriz de la solución, la fuente lumínica.

La presencia de óxidos mixtos en este tipo de reacciones ha sido empleada para mejorar la eficiencia en los procesos de eliminación de distintos contaminantes. En este sentido, el óxido de tungsteno (WO₃) ha resaltado debido a su rango de absorción en la región del visible, así como a una alta estabilidad térmica. Distintos estudios han reportado la utilización de WO₃/TiO₂ en la descontaminación de aguas. Khan L. et al., estudiaron la degradación de naranja de metilo y 2,4-diclorofenol en presencia de luz UV y visible, exhibiendo una mejor fotoactividad en comparación con TiO₂ puro, P25 y WO₃ [29]. Ismail et al. investigaron nanocompuestos de WO₃/TiO₂ altamente eficientes bajo iluminación UV y visible en la fotodegradación del contaminante imazapir, superando la actividad del TiO₂ mesoporoso [30]. Iliev et al. reportaron la oxidación fotocatalítica del ácido oxálico por Au/WO₃/TiO₂ mejorando los fotocatalizadores de Au/WO₃ y Au/TiO₂ bajo irradiación con luz UV y visible, adicionalmente mostraron una constante de velocidad más grande para la fotodestrucción del sustrato fotocatalizador por WO₃/TiO₂ en comparación a las constantes para los óxidos individuales, la cual se puede atribuir a una mayor eficiencia en la separación de los portadores de carga superficiales en el WO₃/TiO₂ [31]. Shen et al. prepararon compuestos de WO₃/TiO₂ utilizando el método sol-gel y una investigación de su contribución a la fotooxidación de Hg⁰ a altas temperaturas (120-160 °C). Los

resultados experimentales indican que la mayor eficiencia de fotooxidación de Hg^0 se logra con TiO_2 dopado con 1-3% de WO_3 , que da como resultado un aumento de 4 veces en la eficacia de fotooxidación de Hg^0 , en comparación con TiO_2 por sol-gel [32]. Se ha observado además una mejora en la fotooxidación de acetato de butilo [33], benceno [34], 2-propanol [34] y tolueno [33] mediante el uso de compuestos de WO_3/TiO_2 .

Con base en la literatura estudiada, los materiales de tipo $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y WO_3/TiO_2 presentan propiedades fotocatalíticas idóneas para esta investigación. Además, es importante considerar que hasta la fecha no existen estudios previos que empleen estos materiales en la producción de H_2 y en la oxidación fotocatalítica de As(III) en medio acuoso.

1.1 Objetivo general

Evaluar la actividad fotocatalítica de materiales nanoestructurados de TiO_2 modificados con Ga_2O_3 y WO_3 , en las reacciones de producción de hidrógeno y oxidación de As(III) en medio acuoso.

1.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar fotocatalizadores de TiO_2 modificados con distintos porcentajes de Ga_2O_3 (3, 5 y 10%) y WO_3 (1, 3 y 5%) empleando el método Sol-Gel y el método por precipitación.
2. Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores sintetizados, a través de distintas técnicas de caracterización:
 - Difracción de rayos-X (DRX)
 - Espectroscopia de UV-Vis de reflectancia difusa
 - Adsorción de N_2
 - Microscopia electrónica de barrido (SEM)
 - Microscopia electrónica de transmisión (TEM)
 - Espectroscopia electrónica de fluorescencia
 - Análisis electroquímico
3. Determinar las condiciones óptimas de trabajo (pH, carga de fotocatalizador y temperatura) en las reacciones de producción de hidrógeno y oxidación de As(III) .
4. Proponer un mecanismo de reacción para los procesos de separación de cargas entre los fotocatalizadores y su actividad de transferencia.

Capítulo II: Antecedentes

Capítulo II: Antecedentes

2.1 Procesos avanzados de oxidación

Con el fin de hacer frente a la continua degradación de la hidrósfera (océanos, mares, ríos, lagos, aguas subterráneas, mantos acuíferos) se han empleado distintas estrategias para el tratamiento de compuestos recalcitrantes, iones de metales pesados y contaminantes emergentes provenientes de desechos industriales, residuos comerciales, fábricas textiles, extracción de minerales y desechos derivados de la quema de combustibles fósiles. Estos procesos se pueden dividir en diferentes categorías:

- **Físicos:** tamizados, sedimentación, nanofiltración
- **Químicos:** agentes oxidantes, cloración, ozono
- **Fisicoquímicos:** adsorción, foto-oxidación, foto-reducción, UV-Vis
- **Procesos biológicos:** reactores de fangos activos, reactores biológico secuencial, reactor biológico de lecho móvil
- **Procesos híbridos:** O₃/UV, TiO₂/H₂O₂, Foto-Fenton

Si bien estas tecnologías alcanzan un nivel de eliminación de contaminantes adecuado, en algunos casos la mezcla de patógenos, un alto grado de purificación de agua para consumo humano y el cumplimiento de normas de calidad establecidas por ley, es necesario el desarrollo y combinación de nuevas tecnologías para mejorar la calidad y obtener una mejor descontaminación de estas aguas.

En este sentido, la aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) ofrece una ruta sustentable y efectiva para la reducción de la toxicidad en aguas residuales, destrucción de microorganismos patógenos, mineralización parcial o total de compuestos emergentes. Todos los PAO's se fundamentan en 2 procesos fisicoquímicos principales: la generación in-situ de especies oxidantes reactivas en el medio, tales como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), y la posterior reacción de estas

especies con el contaminante de estudio. Las técnicas basadas en los PAO's involucran un gran número de métodos de activación en los materiales, así como distintas formas de generación de especies oxidantes y una serie de mecanismos diferentes para cada tipo de contaminante [35]. Algunos ejemplos de estos se pueden observar en la Figura 3.

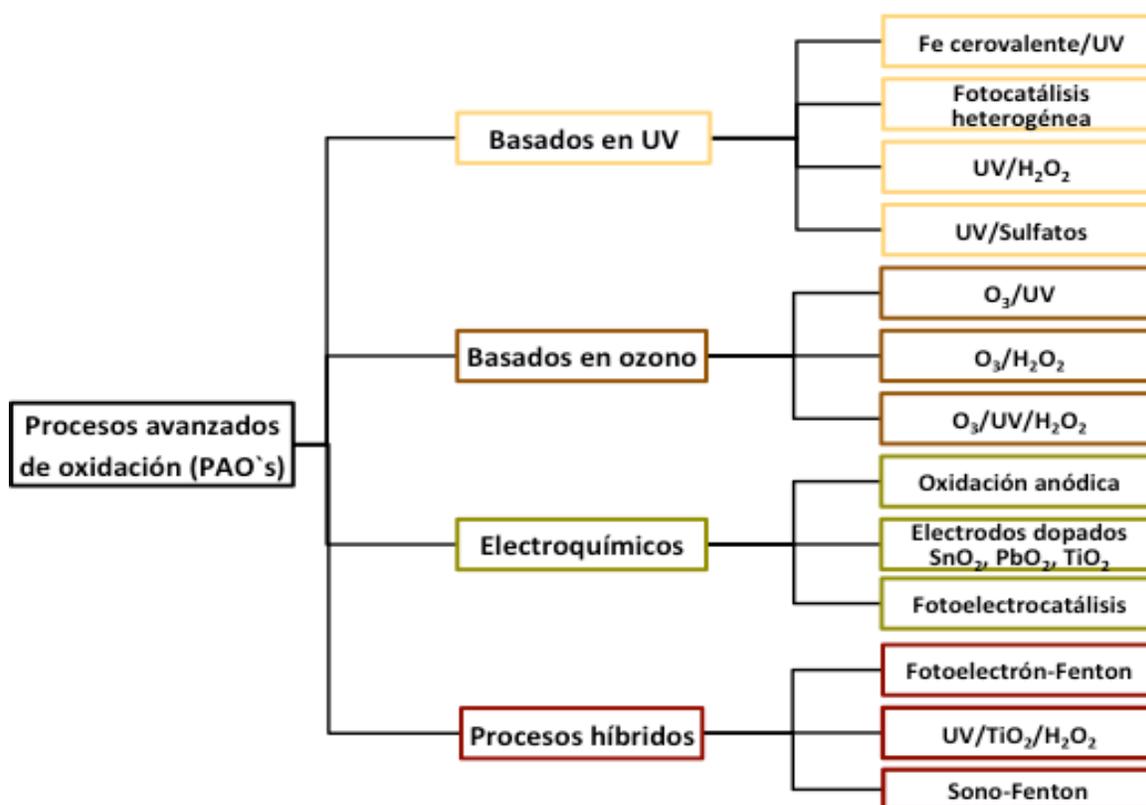


Figura 3. Clasificación general de los distintos Procesos Avanzados de Oxidación.

En los PAO's, el oxígeno reactivo y las especies de radicales representan oxidantes fuertes que puede iniciar las reacciones redox para degradar los contaminantes a moléculas simples menos tóxicas. Los mecanismos de formación de los radicales dependen de parámetros específicos del proceso y pueden verse afectados por el diseño del sistema y la calidad del medio [35]. Las especies de radicales libres son átomos o moléculas que contiene al menos un electrón no apareado como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el radical superóxido (O_2^-), el radical hidropéroxilo (HO_2) o el radical alcoxilo ($\bullet\text{OR}$), con el radical $\bullet\text{OH}$ atrayendo la

mayor atención regularmente [36]. Las principales características de los radicales $\bullet\text{OH}$ son su naturaleza no selectiva, producción simple, comportamiento electrofílico, alta reactividad y una gran capacidad oxidante ($E^0 = +2.80\text{V}$). La capacidad oxidante de los radicales (intercambio de electrones) se correlaciona de manera directa con su valor de potencial redox (E^0). A valores altos de E^0 , las especies oxidantes se comportarán como agentes oxidantes fuertes. En la Tabla 1 se resumen algunos agentes oxidantes tradicionales más utilizados con sus correspondientes valores de E^0 .

Tabla 1. Potenciales redox de agentes oxidantes tradicionales.

Oxidante	Potencial redox (E^0)	Reacción redox
Flúor	3.06	$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$
Radical hidroxilo	2.80	$HO\bullet + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$
Ozono	2.07	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$
Peróxido de hidrógeno	1.76	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$
Permanganato	1.68	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$
Cloro	1.36	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$
Oxígeno	1.27	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$

Uno de los procesos de oxidación más utilizados es la Fotocatálisis Heterogénea (FH), figurando como una tecnología muy valiosa con la capacidad de alcanzar niveles altos de mineralización y/o generar subproductos biodegradables o menos tóxicos que los compuestos originales. Este proceso se realiza mediante el uso de semiconductores, obtenidos a costos moderados y con la posibilidad de emplear luz solar para su activación. La FH también es empleada como pre tratamiento en la oxidación y reducción de iones metálicos pesados y metaloides como Cr(VI), As(III), Hg(II), Pb(II) y U(VI) [37].

2.2 Principios de la Fotocatálisis Heterogénea

Desde el descubrimiento de las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 en 1972, se ha llevado a cabo una creciente investigación dedicada a la comprensión de

mecanismos y parámetros en el proceso de la Fotocatálisis Heterogénea, con el fin de disminuir la cantidad de contaminantes en el agua. La Fotocatálisis Heterogénea se describe principalmente por la capacidad de algunos semiconductores para generar portadores de carga bajo irradiación de luz, seguido de la generación de radicales altamente reactivos que conducen a otras reacciones, eventualmente formando CO_2 y H_2O [38].

El mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea implica una cadena de reacciones oxidativas y reductoras en la superficie del fotocatalizador. En un semiconductor, a la banda de energía más alta ocupada por electrones (HOMO) se le denomina banda de valencia (BV) y a la banda no ocupada de más baja energía (LUMO) se le conoce como banda de conducción (BC). La diferencia energética entre estas dos bandas se le conoce como energía de banda prohibida (E_g).

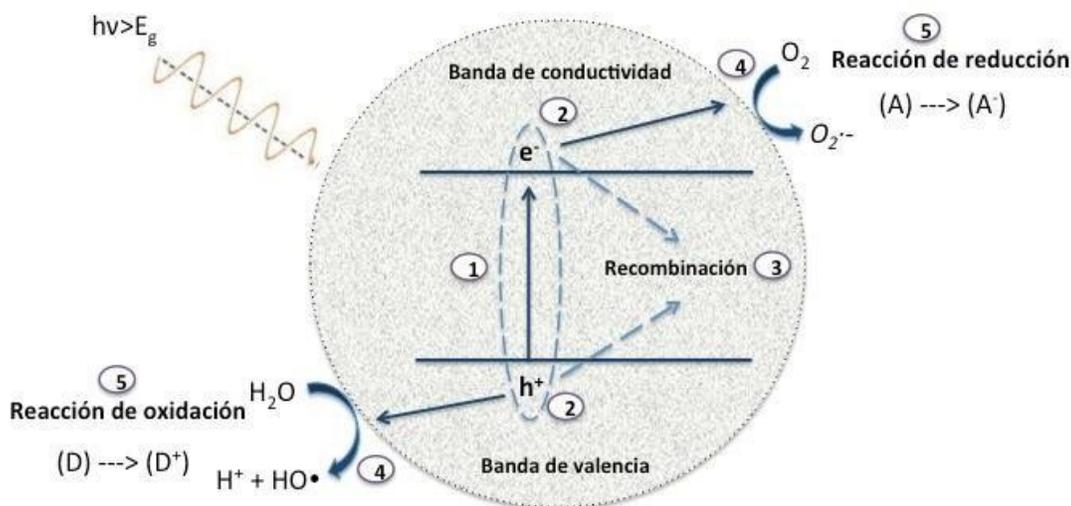
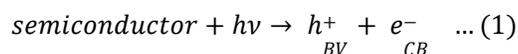


Figura 4. Proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor.

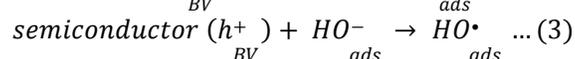
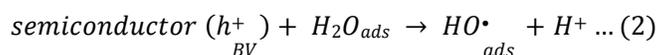
Cuando un semiconductor es irradiado con energía de un fotón con mayor o igual energía que su banda prohibida (E_g), los electrones de la banda de valencia son fotoexcitados y promovidos a la banda de conducción en femtosegundos. Esto deja una vacancia en la banda de valencia sin llenar, denominado hueco (h^+), creando así un par electrón-hueco (excitón). Si estos electrones y huecos quedan atrapados de alguna manera en la superficie del semiconductor y se evita su

recombinación, podrán participar en reacciones redox con las moléculas adsorbidas en la superficie del material. Finalmente, cada radical formado reaccionará para formar intermediarios y los productos finales, de acuerdo con los siguientes pasos:

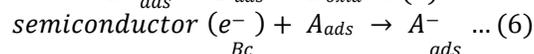
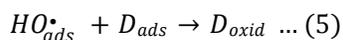
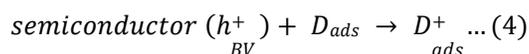
1. Fotoexcitación: absorción de energía radiante ($h\nu > E_g$) por medio del semiconductor y generación del par e^-/h^+ :



2. Migración y estabilización de portadores de carga hacia la superficie:



3. Reducción y oxidación de las moléculas contaminantes:



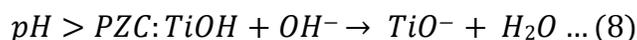
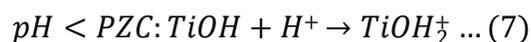
Como se mencionó anteriormente la Fotocatálisis Heterogénea es un proceso en el cual se combinan distintos parámetros, los cuales resultan determinantes al momento de medir la actividad fotocatalítica del proceso y reducir la probabilidad de recombinación de los pares e^-/h^+ , lo que se traduce en una mayor eficiencia

de los portadores de carga en la foto-degradación de las especies químicas.

Algunos de los parámetros más relevantes se resumen a continuación:

pH del medio: el pH de la solución juega un papel crucial en la degradación y transformación fotocatalítica de contaminantes. El valor del pH puede afectar en gran medida distintos factores de la reacción, incluidos la carga superficial de las partículas del semiconductor, las formas iónicas de los contaminantes, la adsorción de contaminantes orgánicos en su superficie, la posición del borde de la banda del semiconductor, la hidrofobicidad y la generación de especies reactivas. El punto de carga cero (PZC, point of zero charge) se define como el pH al cual la

superficie de un catalizador se encuentra sin carga. Cuando un semiconductor (TiO_2) entra en contacto con una solución, su superficie puede cargarse positivamente (protonarse) o negativamente (desprotonarse) según las condiciones ácidas y alcalinas:



Si bien el valor del pH del medio no influye en la energía de banda prohibida del semiconductor, este sí afecta en la especiación del contaminante a transformar. Se ha demostrado que el estado iónico del contaminante tiene un efecto significativo en su reactividad y su movilidad.

El valor del pH también influye en la posición de la banda de conducción y la banda de valencia del semiconductor. A $\text{pH}=1$, el potencial de la BV es $+2.95\text{V/NHE}$ para las formas de anatasa y rutilo, mientras que el potencial de la BC es -0.25 y -0.05V/NHE . A $\text{pH}=7$, el potencial de la BV es $+2.69\text{V/NHE}$ para las formas de anatasa y rutilo, mientras que el potencial de la BC es -0.51 y -0.31V/NHE [39].

Masa del semiconductor: la velocidad de inicio de una reacción está directamente relacionada con la masa del semiconductor. En este sentido, se ha reportado que la velocidad de reacción se independiza, logrando un equilibrio por encima de cierto valor de masa inicial del semiconductor. A altas cargas de semiconductor, existirá un efecto de pantalla por parte de las partículas, lo que producirá una disminución en el rendimiento fotocatalítico. Este valor dependerá de algunos factores como la densidad del semiconductor, ya que permitirá una mayor o menor dispersión dentro del reactor fotocatalítico, el cual tendrá un mejor desempeño cuando todas las partículas tengan sus superficies expuestas completamente iluminadas.

Temperatura: a diferencia de la termo-catálisis convencional activada por calor, la activación de los semiconductores utilizados en la Fotocatálisis Heterogénea se

lleva a cabo mediante la absorción de fotones $h\nu > E_g$ para la generación de los portadores de carga (e^-_{BC} / h^+_{BV}). Estos portadores de carga fotogenerados migran por separado a la superficie de las partículas semiconductoras y reaccionan con sustratos adsorbidos en la superficie para promover reacciones fotocatalíticas, el cual es un fenómeno poco sensible a la temperatura [40].

Intensidad de la radiación: se ha demostrado que la velocidad de reacción fotocatalítica es proporcional a la intensidad de la radiación. Las reacciones pueden ser de orden 0 (altas intensidades), orden $\frac{1}{2}$ (intensidades moderadas) y orden 1 (intensidades bajas). Cuando una reacción se lleva a cabo bajo radiaciones con altas intensidades, la generación de los pares e^-_{BC} / h^+_{BV} aumenta sin tener suficiente tiempo para reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie, produciéndose un efecto de recombinación de portadores de carga instantáneo. La adición de agentes oxidantes puede atenuar apreciablemente este efecto y mejorar la eficiencia del proceso. Por otro lado, este tipo de reactivos puede aumentar el rendimiento cuántico incluso a bajos niveles de irradiación debido a su fuerte naturaleza oxidante [41].

2.2.1 Reacciones redox foto-inducidas

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones de reducción (catódica) y de oxidación (aniónica) pueden ser impulsadas por e^-_{BC} y h^+_{BV} fotogenerados, solo cuando las especies reactantes presenten valores de potenciales de reducción y oxidación dentro de los potenciales de banda de conducción (BC) y banda de valencia (BV) del semiconductor. El potencial de reducción de los electrones fotogenerados es el nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción, mientras que el nivel de energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los huecos fotogenerados. De esta manera, en las reacciones de oxidación el nivel del potencial redox de la especie reductora tendrá que estar por encima de la banda de valencia del semiconductor, con el fin de poder donar un electrón al hueco vacante. Mientras que, en las reacciones de reducción, el agente oxidante tiene que estar por debajo de la banda de conducción para lograr aceptar a un electrón fotogenerado.

Los niveles de potencial redox de las especies de adsorbato y la energía de banda prohibida son de gran importancia en las reacciones fotocatalíticas, ya que determinan la probabilidad y la velocidad de los procesos de transferencia de carga para los e^- y h^+ [42,43]. Los potenciales redox estándar de algunas parejas redox se muestra en la Figura 5. Para el caso de reacciones de reducción y oxidación de iones metálicos en solución acuosa, los potenciales redox deben investigarse en función del pH y de su diagrama de Pourbaix.

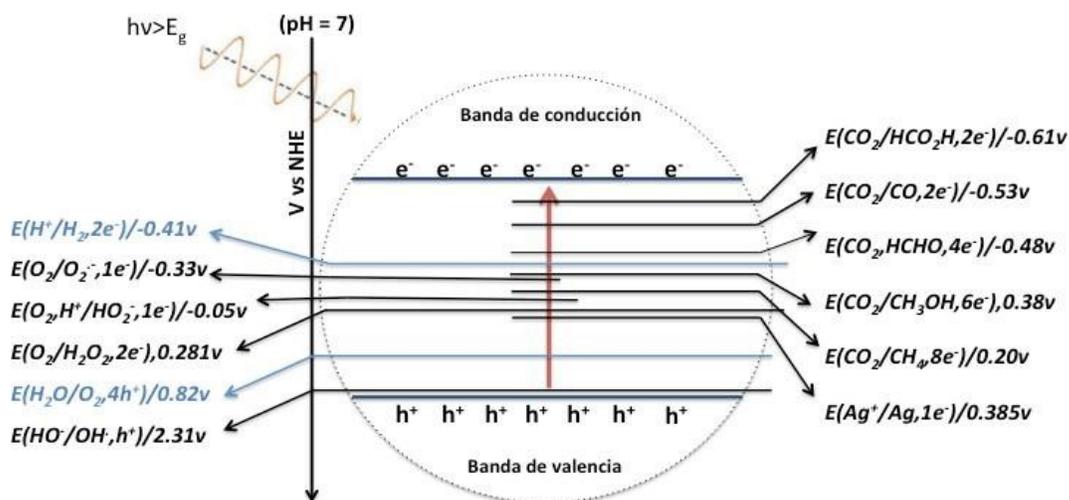


Figura 5. Potenciales redox de algunas parejas redox importantes frente al ENH [43].

Por otro lado, la capacidad fotocatalítica de los semiconductores para llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación está fuertemente correlacionada con las posiciones relativas de sus bandas de valencia y de conducción. En la Figura 6 se ilustra un diagrama de las energías de bandas prohibidas (E_g) y las posiciones relativas de algunos semiconductores importantes con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) a $pH=0$. Para el caso del semiconductor TiO_2 los huecos en la BV tienen una alta capacidad de oxidación capaz de iniciar una transferencia interfacial de los huecos a grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie, formando radicales libres de hidroxilo ($\bullet OH$). Los huecos atrapados también pueden transferirse a compuestos orgánicos adsorbidos e inducir la oxidación fotocatalítica. En consecuencia, la transferencia de electrones de la BC al O_2 puede inducir a la generación de varias especies reactivas de oxígeno,

incluidos los aniones radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$), el radical peróxido ($O_2^{2\cdot-}$), entre otros, debido a sus capacidades reductoras [44].

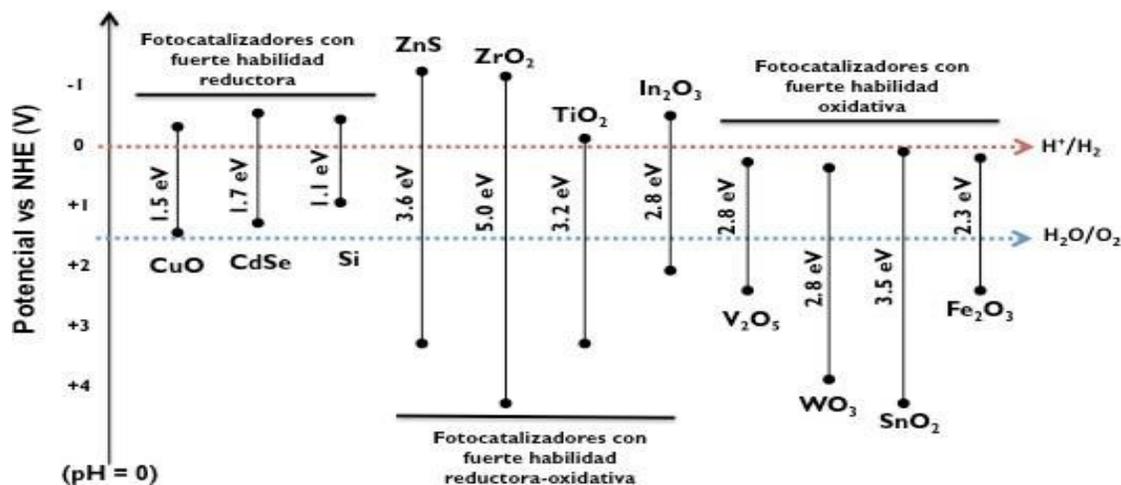


Figura 6. Posiciones relativas de algunos semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas.

Similar al TiO_2 , muchos otros semiconductores cuentan con sus posiciones relativas de BV suficientemente positivas y sus posiciones relativas de BC más negativas como el sulfuro de zinc (ZnS), ZrO_2 (óxido de zirconio) y In_2O_3 (óxido de indio). Por otro lado, los semiconductores con posiciones de BC más negativas pueden proporcionar electrones fotogenerados con una fuerte capacidad de reducción, lo que podría mejorar de manera eficiente la evolución de H_2 y la reducción de CO_2 . Algunos ejemplos son el CuO (óxido de cobre), $CdSe$ (seleniuro de cadmio) y Si (silicio). Existen además algunos semiconductores con sus posiciones de BV más positivas que pueden proporcionar transferencia interfacial de los huecos con especies adsorbidas en la superficie para llevar a cabo procesos de oxidación, como son el V_2O_5 (óxido de vanadio), el WO_3 (óxido de tungsteno), el SnO_2 (óxido de estaño) y el Fe_2O_3 (óxido de hierro).

2.3 Semiconductores

El uso de nanomateriales para combatir la contaminación y generación de energía es una tecnología que ha ido creciendo con el paso de las décadas. Estos materiales suelen ser atractivos debido a la facilidad con la que se pueden

modificar sus características superficiales, propiedades electroquímicas, distribución cristalina, propiedades eléctricas y ópticas, entre otras. En términos de sus propiedades eléctricas pueden clasificarse en tres grupos: conductores, semiconductores y aislantes.

Conductores: Se caracterizan por tener una resistividad eléctrica (ρ) $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, la cual incrementa en presencia de cambios de temperatura. Los materiales conductores permiten el flujo libre de electrones entre partículas, debido a que poseen electrones de valencia esencialmente libres, los cuales pueden convertirse en electrones libres o iones que comienzan a moverse cuando se aplica un voltaje. Algunos ejemplos son Au (oro), Cu (cobre) y Ag (plata).

Aislantes: Un aislante es un material que no conduce corriente eléctrica en condiciones normales, debido a que presentan resistividades eléctricas de $\rho \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$. Los electrones de valencia en los aislantes permanecen fuertemente unidos a los átomos constituyentes; por lo tanto, aunque se aplique un voltaje alto, no se obtiene corriente eléctrica al no disponer de electrones libres que puedan moverse libremente. El vidrio, los plásticos y la madera son ejemplos de materiales aislantes.

Semiconductores: Son sólidos cristalinos, compuestos por átomos unidos por medio de enlaces covalentes, los cuales se encuentran distribuidos en una red tridimensional ordenada. Las propiedades eléctricas y ópticas de estos materiales están relacionadas con la disposición espacial de sus átomos. A temperatura ambiente presentan una resistividad eléctrica que se encuentra dentro del rango de $10^{-3} \leq \rho \leq 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. El semiconductor más conocido es sin duda el Silicio (Si) pero existen también algunos semiconductores en forma de minerales que se encuentran en la naturaleza, como la blenda de zinc (ZnS), la cuprita (Cu_2O) y la galena (PbS). Este tipo de materiales se producen con diferentes composiciones químicas, las cuales incluyen una amplia variedad de estructuras cristalinas dependiendo de su aplicación. Pueden ser semiconductores elementales, como el germanio (Ge), carbono en forma de C_{60} o nanotubos, como compuestos binarios tales como el arseniuro de galio (GaAs). Algunos exhiben comportamiento magnético ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) o ferroeléctrico (SbSI). Otros pueden convertirse en superconductores cuando son dopados con suficientes portadores (GeTe y

SrTiO₃) [45].

Desde el punto de vista energético, el estudio de los semiconductores puede explicarse a través del modelo de la teoría de bandas. Un semiconductor puede definirse como un sólido cristalino el cual tiene una estructura de banda energética en donde una banda de estados electrónicos, completamente llena a temperatura de 0°C, está separada de una completamente vacía en el cero absoluto por una región estrecha de energías prohibidas. Esta estructura de bandas se muestra en la Figura 7. En el cero absoluto el semiconductor es un perfecto aislante, ya que no hay bandas parcialmente llenas. A temperaturas mayores, sin embargo, unos pocos electrones provenientes de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía térmica aleatoria para ser excitados a través de la energía de banda prohibida para convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción vacía hasta ahora. Los estados vacíos que han sido dejados en la parte inferior o en la banda de valencia también contribuyen a la conductividad, comportándose como huecos cargados positivamente [46].

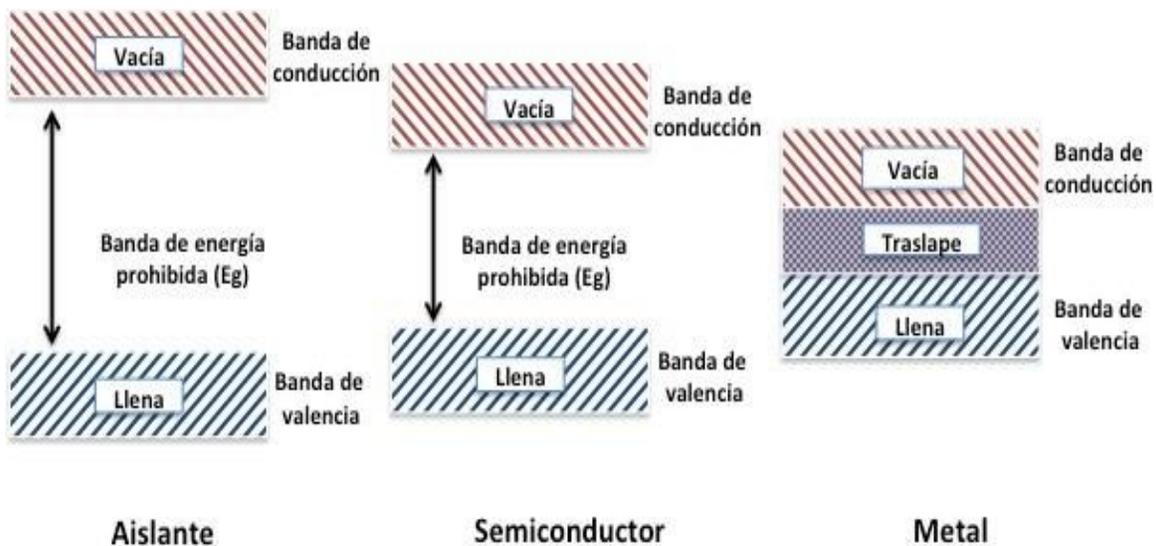


Figura 7. Bandas de valencia y conducción a 0 K.

En la práctica los semiconductores intrínsecos no son de uso particular, por lo que comúnmente se modifican las propiedades del material mediante la adición

voluntaria de sustancias extrañas o impurezas en el cristal. Estas impurezas también se conocen como dopantes [47]. El efecto de dopaje en las propiedades del fotocatalizador depende de las propiedades fisicoquímicas del semiconductor, el método de síntesis, la concentración y el tipo de dopante. La introducción de dopantes en la red cristalina de los semiconductores modificará su disposición atómica, produciendo semiconductores de conductividad tipo n o de tipo p, dependiendo de la naturaleza de las impurezas. Los semiconductores de tipo n se generan agregando impurezas pentavalentes, es decir, un dopante con cinco electrones en su capa externa. En contraste, los semiconductores de tipo p se crea agregando una impureza trivalente, una con tres electrones en su capa externa. Los semiconductores de dopaje con metales de transición, metaloides, lantánidos, metales nobles, metales alcalinos y no metales han sido estrategias eficientes para aumentar el fotorespuesta hacia la región visible y el ajuste de la estructura de la banda [48].

Al dopar o añadir impurezas en los semiconductores se crean nuevos niveles energéticos adicionales situados entre las bandas de valencia y de conducción.

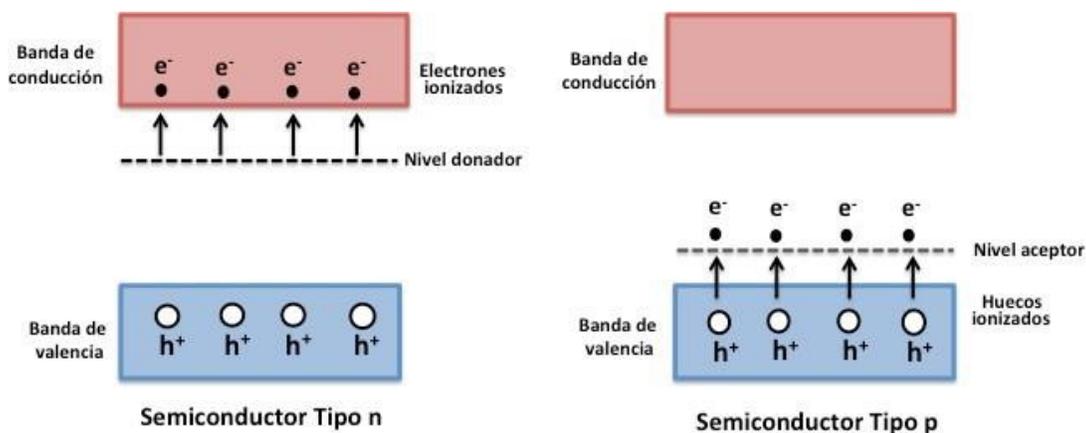


Figura 8. Intercambio de portadores de carga en los semiconductores de tipo n y tipo p a 50 K.

En los materiales extrínsecos de tipo n, la impureza añadida proporcionará donadores, que generalmente son electrones. Esta carga negativa extra en el material se sitúa en un nivel energético justo por debajo de la banda de conducción, el cual puede ser excitado con un pequeño incremento de energía

térmica y brincar con mayor facilidad en la banda de conducción, convirtiéndose en un electrón libre ionizado y dejando a su vez atrás huecos cargados positivamente. Por el contrario, en los semiconductores de tipo p las impurezas trivalentes añadidas introducen niveles cercanos a la banda de valencia. Al irradiar el semiconductor los electrones que se encuentran en la banda de valencia son excitados al nuevo nivel aceptor, dejando una concentración de huecos en mayor proporción con respecto a los electrones.

2.4 Dióxido de titanio (TiO₂)

Entre los diversos fotocatalizadores, el TiO₂ es un ejemplo de un semiconductor ampliamente utilizado en la Fotocatálisis Heterogénea debido a que es químicamente estable, no es tóxico, presenta una constante dieléctrica alta, sus costos de producción son bajos y posee una actividad fotocatalítica alta en reacciones de óxido-reducción [49]. La Fotocatálisis Heterogénea de TiO₂ se ha expandido muy rápidamente, siendo aplicada principalmente en el desarrollo de nuevas tecnologías para la generación de hidrógeno por medio de la división directa de H₂O, la conversión de la biomasa y en el estudio de la eliminación de contaminantes en aguas y aire. El TiO₂ existe en tres principales estructuras cristalinas: anatasa (estable a bajas temperaturas), brookita (usualmente encontrada en minerales con estructura cristalina ortorrómbica) y rutilo (estable a temperaturas altas), presentadas en la Figura 9. Las tres estructuras están compuestas por octaedros de TiO₆ y difieren entre ellas por la distorsión de cada octaedro. En la estructura anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro que comparten un borde y cuatro que comparten un vértice); en la estructura de rutilo el número de coordinación es 10 (dos que comparten un borde y ocho que comparten un vértice). Cada ion Ti⁴⁺ (3d⁰) está rodeado por un octaedro de seis iones O²⁻ [49,50]. En las reacciones fotocatalíticas la fase anatasa (tetragonal) es la más empleada con respecto a las otras fases debido a que:

- Presenta un área superficial y una porosidad mucho más alta, lo que da como resultado mayor número de sitios activos.

- La concentración de vacantes de oxígeno en las partículas de anatasa es mayor que en las partículas de rutilo, lo que lleva a una mayor eficiencia de separación de carga.
- La energía de banda prohibida ($E_g=3.2$ eV) es mayor, con respecto a la de rutilo ($E_g=3.0$ eV), lo que permite que tenga una capacidad redox ligeramente superior.

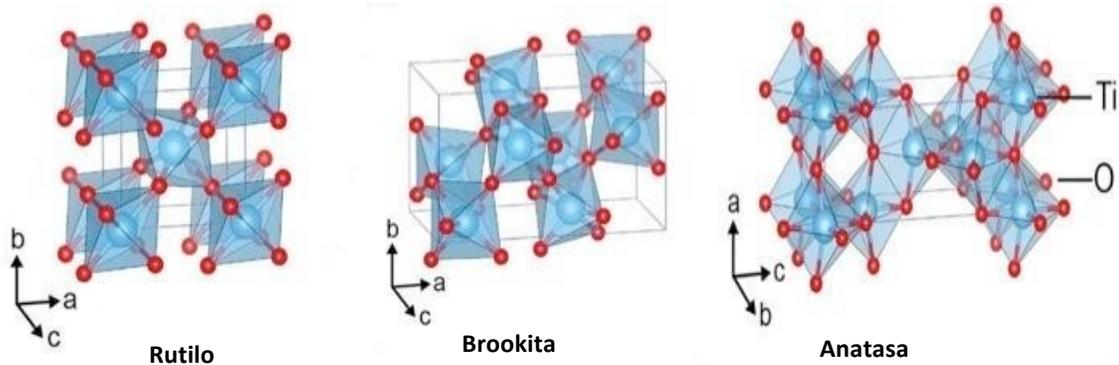


Figura 9. Estructuras cristalinas del TiO_2 [51].

La estructura electrónica de este material se compone de bandas de conducción (CB) y bandas de valencia (VB) principalmente en estados Ti 3d y O 2p en sus bordes de banda, respectivamente. El TiO_2 puede presentar defectos puntuales, incluidas las vacancias de oxígeno, los iones de titanio intersticiales (Ti^{3+}) y los iones sustituidos. Los iones Ti^{3+} juegan el papel de donadores de electrones, lo que le confiere una denominación de semiconductor de tipo n. Los defectos puntuales introducen nuevos estados electrónicos en el intervalo de banda de TiO_2 , que se denominan estados de defecto. Las posiciones de los estados de defectos en el intervalo de banda se ven afectadas por las fases y las estructuras superficiales de TiO_2 [52,53].

Debido a su naturaleza, el TiO_2 es un material activo en la región UV, por lo que su aprovechamiento en reacciones redox se ve limitado. Ante esta situación, el TiO_2 suele doparse para formar heteroestructuras mediante una mezcla de óxidos o a partir de la impregnación con metales nobles. Un cambio en la estructura cristalina y modificación de las propiedades del semiconductor puede aumentar el

rango de absorción de la región UV a la región visible y de esta manera incrementar la actividad fotocatalítica.

2.5 Óxido de galio (Ga_2O_3)

El Ga_2O_3 es un representante de los óxidos metálicos d^{10} , los cuales exhiben actividades fotocatalíticas interesantes, principalmente porque sus bandas de conducción están formadas por orbitales sp hibridados con gran dispersión capaces de generar electrones fotoexcitados de gran movilidad [54]. Puede adoptar cinco estructuras cristalinas diferentes, controladas dependiendo de los métodos de síntesis y temperaturas de calcinación, designados como α , β , γ , δ y ϵ . El α - Ga_2O_3 tiene una estructura de corindón y se sabe que es un cristal de tipo hexagonal. Hay 6 unidades de fórmula Ga_2O_3 en cada celda cristalográfica con 2 parámetros de red independientes "a" y "c" con valores de 4.98 Å y 13.43 Å, respectivamente. Los iones de oxígeno están aproximadamente empaquetados hexagonales y los iones Ga ocupan dos tercios de los sitios octaédricos. La fase β - Ga_2O_3 es la fase cristalina más estable, con una estructura cristalina monoclinica centrada en la base, con valores a, b, c y β de 1.22 nm, 0.3 nm, 0.52 nm y 104 nm, respectivamente. Está formada por 4 unidades de fórmula Ga_2O_3 en cada celda cristalográfica, pero a diferencia del caso con α - Ga_2O_3 donde los iones Ga solo están coordinados en geometría octaédrica, hay 2 tipos de coordinación de iones metálicos en β - Ga_2O_3 , es decir, tetraédrica y octaédrica. En este caso el Ga(1) está rodeado por 4 átomos de oxígeno, mientras que Ga(2) está rodeado por 6 átomos de oxígeno. La coordinación de los iones Ga en la red tiene un impacto importante en los parámetros físicos y eléctricos (Figura 10).

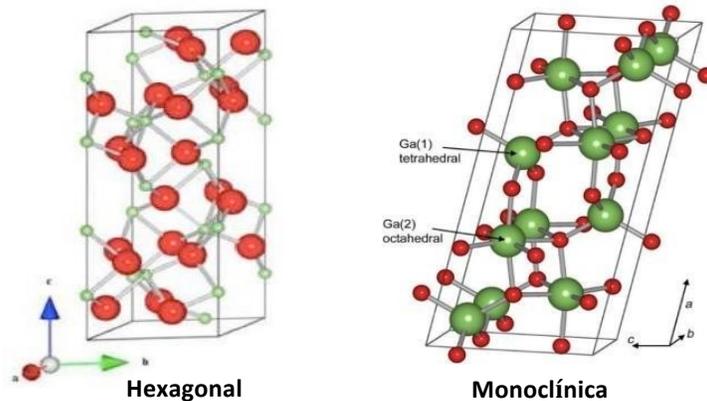


Figura 10. Estructuras cristalinas del Ga_2O_3 [55].

La posición apropiada de las BC y BV del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ proporciona uno de los requerimientos fotocatalíticos para las reacciones de reducción del agua y la degradación de contaminantes. Su banda de conducción mínima (CBM) se encuentra más negativa que el potencial H^+/H_2 (0 eV) y su banda de valencia (VBM) más positiva con respecto al potencial $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 eV) [56].

2.6 Óxido de tungsteno (WO_3)

El WO_3 es un ejemplo de óxidos metálicos d^0 , al igual que el TiO_2 , presenta una buena estabilidad foto-química en medio ácido y semi-ácido en rango de $\text{pH} < 8$. Se clasifica como un semiconductor de tipo n y presenta una energía de banda prohibida entre 2.4-2.8 eV. La conductividad intrínseca de este semiconductor se debe a su composición no estequiométrica que da lugar a un nivel de donante formado por un defecto de vacante de oxígeno en la red. Dado que el tungsteno presenta diferentes estados de oxidación (2, 3, 4, 5 y 6), el compuesto puede existir en distintos óxidos, sin embargo, las más comunes son el WO_3 (+6), con un color amarillo limón y el WO_2 (+4), con un aspecto marrón-azul [57]. Presenta además diferentes formas alotrópicas, entre ellas se encuentra la estructura cúbica, ortorrómbica, triclínica, monoclinica (más estable), tetragonal y hexagonal, las cuales dependen principalmente del tratamiento térmico dado y difieren estructuralmente entre sí debido a distorsiones de los octaedros WO_6 .

El WO_3 ha llamado la atención, debido a que el ión W^{6+} tiene un radio iónico similar (0.060 nm) al del ión Ti^{4+} (0.0605 nm), de esta manera los iones de WO_3 pueden incorporarse fácilmente en la red cristalina del TiO_2 o bien quedar impregnados en la superficie del semiconductor. La incorporación de WO_3 en TiO_2 no solo inhibe eficientemente la recombinación entre los e^-_{BC} y h^+_{BV} fotogenerados, sino que también reduce la energía de banda prohibida del TiO_2 , expandiendo el rango de luz de excitación útil desde la región UV hasta la región visible [58].

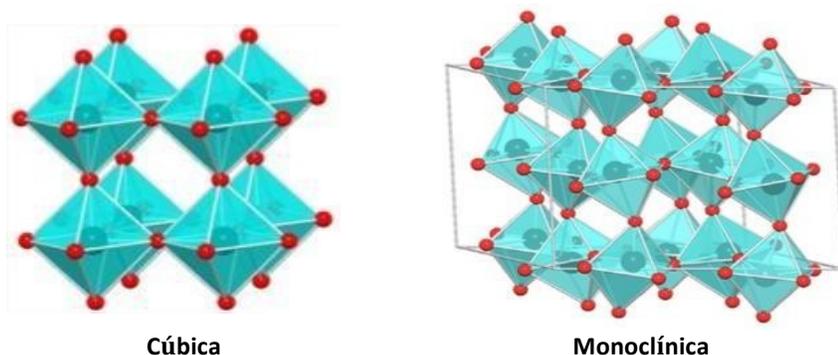


Figura 11. Estructuras cristalinas del WO_3 [59].

Como el WO_3 es aproximadamente 15 veces más ácido que TiO_2 , la acidez superficial en las partículas de TiO_2 aumenta, incrementando la afinidad de adsorción de moléculas como OH^- o H_2O , en consecuencia, un aumento en la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ [60,61]. Otra característica de este material es la posición de su banda de valencia ($E_{BV} = +3.1\text{V}$), la cual permite que los huecos fotogenerados en la BV oxiden a las moléculas de agua adsorbidas en iones oxígeno [62].

2.7 Producción fotocatalítica de H_2 : water splitting

El crecimiento acelerado de la población y el uso demandado de fuentes fósiles para la generación de energía y producción de combustibles han ocasionado una constante preocupación debido a que sus productos de reacción son cada vez más dañinos para el planeta y el ser humano. Actualmente se estudia al hidrógeno

(H₂) como una solución ideal para abordar los problemas de agotamiento de reservas fósiles y efectos del cambio climático. Algunas de las ventajas del H₂ son:

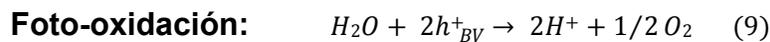
- Presenta un alto rendimiento energético (122 kJ/g) en comparación con otros combustibles como la gasolina (40 kJ/g).
- No genera sub-productos tóxicos (gases de efecto invernadero).
- Se puede generar a partir de fuentes naturales como son la luz (fotones), la biomasa y el agua, los cuales representan fuentes de energía limpias y duraderas.
- Puede utilizarse tanto en celdas de combustión, como en motores de combustión de hidrógeno.

La generación de H₂ se puede obtener mediante distintas tecnologías como son reformado de metano por vapor, pirólisis y electrólisis de agua, los cuales utilizan materias fósiles, las cuales liberan grandes cantidades de CO₂, uno de los principales contaminantes a la atmósfera. La producción de hidrógeno por medios fotocatalíticos representa una (1) alternativa viable y limpia, ya que puede emplear energía fotónica proveniente de la radiación solar, (2) bajos costos de proceso y (3) puede realizarse en sistemas de reactores pequeños adecuados para aplicaciones domésticas, lo que proporciona un enorme potencial de mercado [14]. En términos generales la reducción fotocatalítica del agua requiere de reactantes, semiconductores que actuarán de fotocatalizadores, un fotoreactor donde se llevará a cabo la reacción y una fuente de luz, ya sea UV o visible. El reactante puede ser agua o incluso mezclarse con agentes de sacrificio, que actuarán como agentes donantes de electrones [63].

2.7.1 Mecanismo de reducción fotocatalítica del agua

Termodinámicamente, la reacción global de división de agua para formar H₂ es una reacción energética de cuesta arriba y endotérmica, la cual involucra un cambio de energía libre de Gibbs altamente positiva ($\Delta G^0=237 \text{ kJ mol}^{-1}$). Este tipo de reacciones se puede llevar a cabo bajo condiciones ambientales a partir de

procesos fotocatalíticos, es decir, mediante la excitación del semiconductor con fotones de energía igual o mayor a la energía de banda prohibida, posteriormente los pares e^-/h^+ fotogenerados migrarán a la superficie del semiconductor. Los h^+ oxidarán moléculas de H_2O , liberando H^+ y O_2 en el medio. De manera paralela, se lleva a cabo la reducción de los H^+ mediante la transferencia de e^- para generar H_2 (Ecuaciones 9-10) [19]. En la reacción completa, el H_2 y el O_2 se producen simultáneamente en una relación estequiométrica 2:1 (Ecuación 11) [64]. La actividad fotocatalítica del proceso dependerá en gran medida de una combinación de factores, tales como morfología de la partícula, la dispersión de los fotones, límites de grano en materiales policristalinos y de las imperfecciones reticulares inducidas por impurezas o dependientes de la síntesis.



Para realizar la reacción de producción de H_2 , son necesarios dos importantes requerimientos por parte del semiconductor a utilizar. En primer lugar, el material debe tener un potencial de banda de conducción más negativo que el potencial de reducción del H^+/H_2 (-0.41 eV vs NHE a pH 7) y un potencial de banda de valencia más positivo que el potencial de banda oxidación O_2/H_2O (-0.82 eV vs NHE a pH 7), de esta manera los electrones y huecos generados tendrán suficiente potencial para realizar las reacciones de oxidación y reducción. Por otro lado, para facilitar la reacción de oxidación del agua, se requiere un mínimo de energía de banda prohibida del semiconductor $E_g=1.23$ eV. Como guía general, el valor de E_g del material deberá ser superior a 1.6eV para asegurar la producción de H_2 de acuerdo con la Figura 12 [11,65].

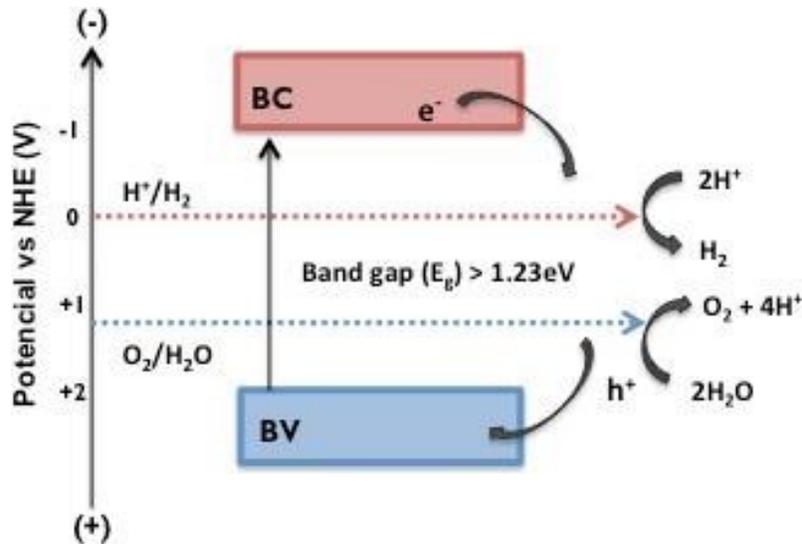
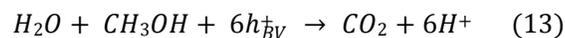
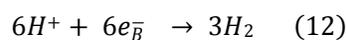


Figura 12. Mecanismo de producción de hidrógeno vía water splitting [66].

La eficiencia en la reducción fotocatalítica de agua puede ser mejorada por la presencia de agentes de sacrificio, también conocidos como agentes oxidantes tales como alcoholes, sulfuros o sulfitos, llamados así por tener la característica de ser donadores de electrones y al mismo tiempo captadores de huecos, dado que el potencial de oxidación de los alcoholes es menor que el potencial de reducción de H^+ a H_2 . El mecanismo general de la producción de hidrógeno en presencia de agentes de sacrificio se basa en el hecho de que la molécula donadora y las moléculas de agua se encuentran adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, disociándose en iones metoxi e hidroxilos. Posteriormente los huecos resultantes de la excitación de un electrón a la banda de conducción oxidarán a la molécula donadora, a través de la formación de intermediarios como formaldehído y ácido fórmico. De esta manera se podrán donar electrones y facilitará la reducción de los iones H^+ , consumiendo en menor proporción moléculas de agua adsorbidas. Las reacciones que se llevan a cabo utilizando metanol como agente de sacrificio se muestra a continuación [63].



2.8 Arsénico

El arsénico (As) es un elemento natural que se encuentra ampliamente distribuido en la biósfera, suelos y rocas, siendo el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Se clasifica como un elemento metaloide, ya que presenta propiedades químicas tanto de elementos metálicos como de elementos no metálicos. La presencia de arsénico en aguas subterráneas y mantos acuíferos está ligada a fuentes naturales, relacionadas con procesos de lixiviación de depósitos geológicos y emisiones volcánicas. Existe también una importante contribución por fuentes antropogénicas como la minería, aplicación de pesticidas y herbicidas, fundición de metales, aditivos de alimento de ganado, entre otros. El arsénico se ha vuelto cada vez más importante a raíz de su extrema toxicidad y por ser responsable de una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) [22]. Debido a que existe evidencia relacionada entre la exposición prolongada de As y el desarrollo de cáncer en el ser humano, está clasificado como la toxina número uno en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y se clasifica como carcinógeno del Grupo I según los datos epidemiológicos humanos [67]. Entre los efectos nocivos asociados a la ingesta de aguas contaminadas con arsénico se encuentran: daños en la piel como hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis, daños al sistema cardiovascular, desarrollo de neuropatías y diabetes. En relación con los efectos carcinógenos se pueden llegar a desarrollar distintos tipos de cánceres de vejiga, pulmón, riñón y de piel [20]. A raíz de esta problemática, la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera perjudicial para el ser humano el consumo de agua con una concentración de arsénico por encima de los $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [68]. A nivel mundial el problema de concentraciones elevadas de As afecta principalmente a países como China, India, Estados Unidos, Vietnam, Nepal y Bangladesh. En América Latina el problema afecta al menos a 14 países como Chile, Argentina, El Salvador, Perú y México, entre otros. Se estima que el número de gente expuesta a altas concentraciones de As es de aproximadamente 14 millones [69]. En México (Figura 13), la exposición crónica e ingesta permanente de aguas contaminadas

por sales de As se describió como un problema endémico a partir de los años 60`s en la región conocida como la Comarca Lagunera, localizada en los estados de Durango y Coahuila. Posteriormente fue identificado en otros estados como Zacatecas, Morelos, Hidalgo, Aguascalientes, Chihuahua, Puebla, Nuevo León, Guanajuato y San Luis Potosí, donde se han encontrado concentraciones de As ($25 \mu\text{g/L}$) que exceden el valor regulatorio para el agua potable establecido en la NOM127-SSA1-1994 (2005) [20].



Figura 13. Presencia de Arsénico en distintos estados de México [20].

2.8.1 Especiación de arsénico en agua

La existencia de arsénico en aguas subterráneas puede estar presente tanto en especies químicas orgánicas como especies inorgánicas, comúnmente en forma de oxianiones. Algunas de las más importantes se resumen en la Figura 14:

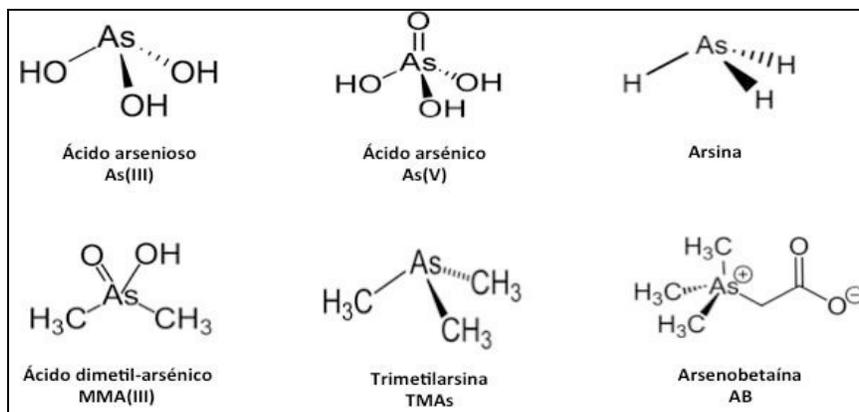


Figura 14. Estructuras de compuestos inorgánicos y orgánicos de arsénico.

La movilidad y estados de oxidación de este elemento dependen en gran medida de las condiciones redox del medio. En aguas subterráneas, el As se encuentra principalmente como arseniato, con estado de oxidación As(V), en forma de arsenito, con estado de oxidación As(III); y en menor medida presenta especies con estados de oxidación As(0) y As(-3). La especie química de mayor interés es el arseniato, esto se debe a que es 10 veces más tóxico, presenta una mayor capacidad de movilidad y es más difícil de remover debido a su baja afinidad con varios adsorbentes resultantes del H_3AsO_3 no iónico [70]. El As(III) se presenta como H_3AsO_3 y sus productos de disociación son el H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} . Para el caso del As(V) se presenta como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación son el H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . La disposición de las distintas especies arsenicales dependerá directamente del pH, de las condiciones redox y a la actividad biológica y química que ocurra en el medio. Para comprender la estabilidad que exhibirán las especies de arsénico con respecto al potencial Eh (V) y al pH, en la Figura 15 se presenta un diagrama de Pourbaix. En aguas subterráneas el valor de pH suele oscilar entre 6.0-8.5, en este caso y dependiendo de las reacciones químicas y biológicas, las especies predominantes serán el H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3 y H_2AsO_3^- .

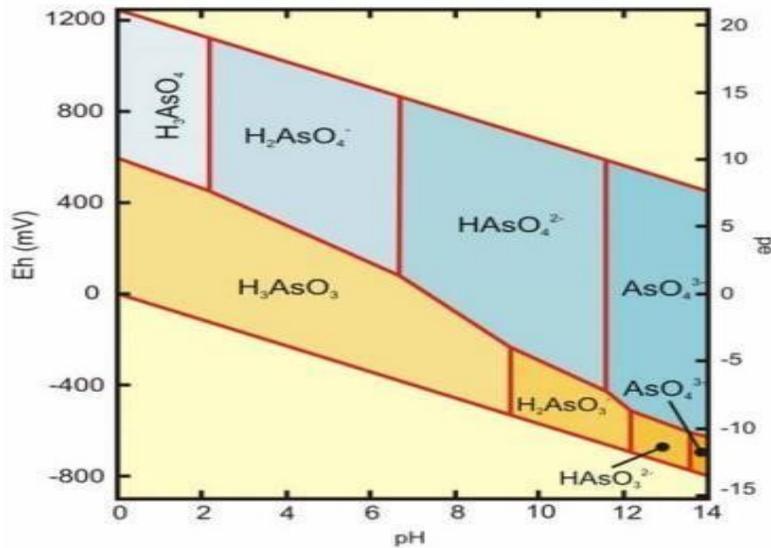


Figura 15. Diagrama Eh vs. pH de especies de arsénico en aguas subterráneas [22].

El conocimiento de la especiación del arsénico en el agua natural es importante ya que brindará información con respecto a su biodisponibilidad y a la forma química presente, ya que sus efectos repercutirán en la salud del ser humano, en problemas ecotoxicológicos, ecológicos, geoquímicos y al medio ambiente en general [71,72]. Dependiendo de las condiciones aeróbicas o anaeróbicas, las reacciones de óxido-reducción del arsénico serán diferentes. Bajo condiciones oxidantes las especies de As(V) predomina sobre las especies de As(III), existiendo a $\text{pH} < 7$ como H_2AsO_4^- y a valores de pH básico ($\text{pH} > 7$) predominará la forma aniónica HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será el (ácido arsénico) H_3AsO_4 . Por el contrario, en un alto grado de basicidad solo predominará la especie AsO_4^{3-} . Mientras que en condiciones anóxicas, como mantos acuíferos, la especie de As(III) será la más estable, existiendo a $\text{pH} < 9.2$ la especie neutra. Y a $\text{pH} > 12$ la especie predominante será el HAsO_3^{2-} [22]. En la Figura 16 se muestra la especiación de As(III) y As(V) en función del pH:

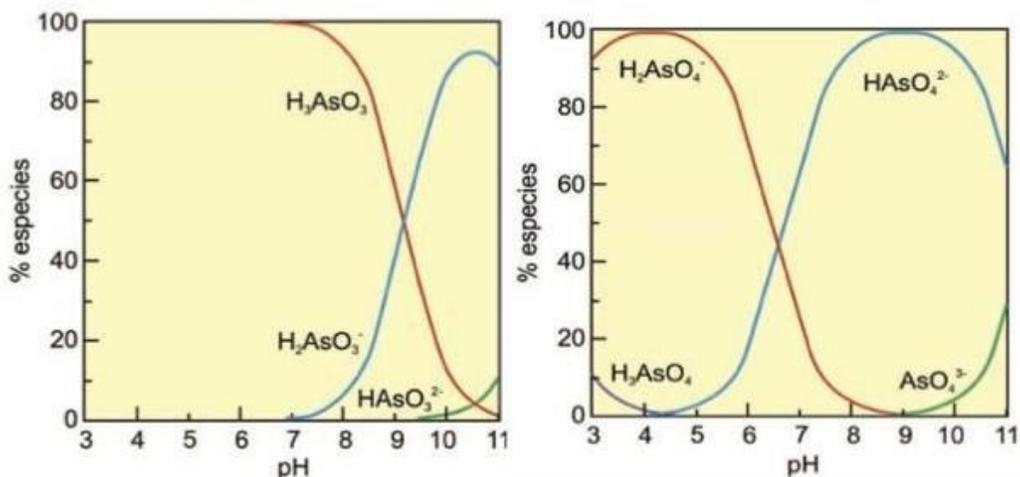


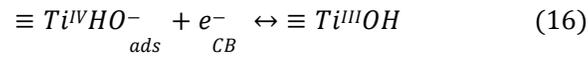
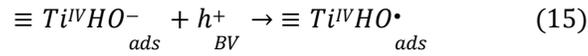
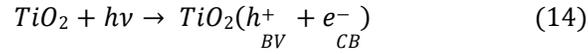
Figura 16. Especiación de (a) As(III) y (b) As(V) en función del pH [22].

2.9 Fotocatálisis aplicada a la oxidación de Arsénico

La oxidación de las especies de arsenito a arseniato a partir de la fotocatalisis heterogénea en solución acuosa de UV-TiO₂ es una técnica que ha demostrado resultados favorables. El proceso comúnmente es iniciado por las presencias de radicales reactivos, como radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) y radicales hidroxilo (HO^{\cdot}), también pueden participar en el proceso los huecos generados por la excitación de un electrón en la banda de valencia (h_{ν}^+) o la molécula de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la cual es generada como subproducto de las reacciones de la oxidación fotocatalítica [73]. La transformación de especies de arsenito se llevará a cabo por medio de pasos monoelectrónicos, generándose primeramente la especie inestable de As(IV). El mecanismo de reacción de la oxidación es complejo y para que pueda llevarse a cabo es necesario que los semiconductores utilizados posean una banda de valencia más oxidante que el potencial de oxidación de las especies de arsénico.

Generación del par electrón-hueco: El proceso comienza tras la absorción de fotones con energía mayor que la banda de energía prohibida del TiO₂, posteriormente un electrón de la banda de valencia será excitado e impulsado a la banda de conducción, dejando un hueco cargado positivamente en la banda de

valencia. El par e^-/h^+ generado migrará a la superficie del semiconductor, donde serán atrapados por los grupos titanol de la superficie:



Generación de portadores de carga y foto-oxidantes: Los electrones y huecos que no sufrieron procesos de recombinación podrán reaccionar con oxígeno disuelto en el medio o moléculas de agua adsorbidas. En condiciones aerobias, el oxígeno participará como el principal aceptor de electrones, generando radicales superóxido. El superóxido puede reaccionar por desproporción en H_2O_2 y O_2 , o puede reducirse aún más en la superficie, produciendo también H_2O_2 . Si bien el H_2O_2 adsorbido puede reaccionar con un electrón o con un hueco, los huecos también pueden oxidar el hidróxido adsorbido, formando radicales hidroxilo [26].

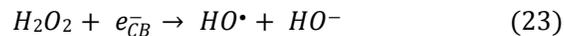
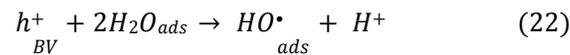
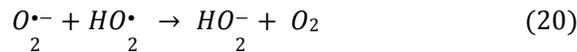
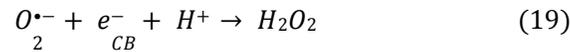
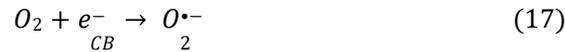
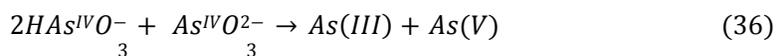
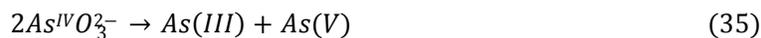
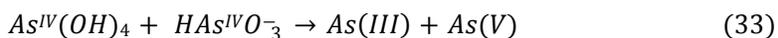
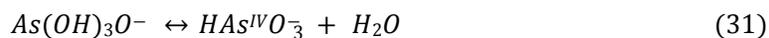
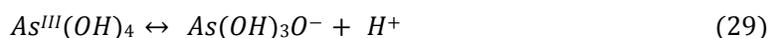
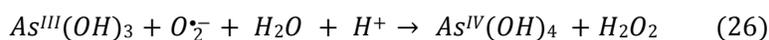
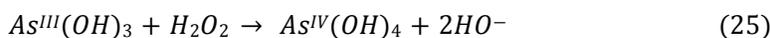
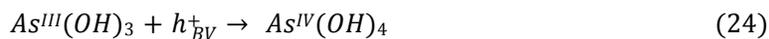


Foto-oxidación de As(III): las especies generadas anteriormente participarán en reacciones redox si son termodinámicamente favorables. El As(III) tiene una alta fuerza impulsora termodinámica para oxidarse a As(V) en sistemas UV/TiO₂ en todos los rangos de pH (25). Las especies h^+_{BV} , H_2O_2 , $O^{\bullet-}_2$ y HO^\bullet_2 pueden oxidar

especies de As(III) en especies de As (IV). El As(IV) puede existir como cuatro especies diferentes, $As^{IV}-(OH)_4$, $As^{IV}(OH)_3O^-$, $HAs^{IV}O_3^-$ y $As^{IV}O_3^{2-}$, dependiendo del pH. Las diversas especies de As(IV) desaparecen en reacciones de segundo orden para generar As(V) y As(III).



A pesar de la aplicación de distintas intensidades de luz y otras condiciones experimentales, la oxidación de As(III) en As(V) en sistemas batch, generalmente se completan en escalas de tiempo de <40-100 min [26].

2.10 Métodos de síntesis

Las rutas y condiciones experimentales en los métodos de síntesis son de gran importancia ya que influirán directamente en las propiedades físico-químicas de

los materiales sintetizados. La relevancia de los métodos de síntesis recae en las distintas necesidades de algunos materiales para obtener características específicas como son áreas superficiales altas, distintos tipos de fases cristalinas, composición química exacta, mezcla de distintos óxidos, tamaños de cristalito adecuados, orientaciones cristalinas, porosidades de medias a altas, entre otros.

2.10.1 Proceso Sol-Gel

Uno de los métodos de síntesis más empleado es el proceso sol-gel, el cual representa una ruta química que puede utilizarse para la síntesis a bajas temperaturas de materiales en forma de películas sólidas delgadas, nanoestructuras, materiales porosos de alta superficie, minerales abrasivos densos y fibras continuas de cerámica y vidrio [74].

La formación de estos materiales implica diferentes pasos consecutivos, inicialmente el precursor metálico correspondiente se somete a una hidrólisis rápida para producir la solución de hidróxido metálico, seguido de una condensación inmediata que conduce a la formación de geles tridimensionales. Posteriormente, el gel obtenido se somete a un proceso de secado, y el producto resultante se convierte fácilmente en xerogel o aerogel según el modo de secado [75,76]. Generalmente, se emplean acetatos metálicos, nitratos, sulfatos, cloruros y alcóxidos metálicos como precursores metálicos para este método. Sin embargo, los alcóxidos metálicos son ampliamente utilizados, debido a la alta afinidad de reacción hacia el agua. Este método además puede clasificarse en dos rutas, como sol-gel acuoso y sol-gel no acuoso, dependiendo de la naturaleza del disolvente utilizado. Si se utiliza agua como medio de reacción, se conoce como método acuoso sol-gel; y el uso de solvente orgánico como medio de reacción se denomina ruta sol-gel no acuosa [75,77]. Las principales ventajas asociadas con los procesos sol-gel incluyen:

- Adición/substitución de distintos elementos en la red cristalina.
- Obtención de grandes áreas superficiales.

-
- Con catalizadores ácidos o básicos se puede controlar la gelificación, la velocidad de la reacción y las características del sólido final.
 - Mayor control sobre el crecimiento de las partículas (forma, tamaño y distribución de tamaños finales) a bajas temperaturas.
 - Los materiales sintetizados presentan una alta pureza.
 - Control de las concentraciones de dopante y la capacidad de sintetizar composiciones multicomponentes en diferentes formas de productos.

El procesamiento de sol-gel generalmente incluye cuatro etapas clave, a menudo se incorporan procedimientos adicionales en un intento de mejorar las propiedades mecánicas y características del gel. Todos los pasos involucrados en la síntesis contribuyen al marco del gel e influyen en sus propiedades físico-químicas y, por lo tanto, en la aplicación correspondiente:

I. Preparación del sol: se forma una suspensión coloidal como resultado de la dispersión de partículas sólidas a nanoescala, derivadas de un material precursor, dentro de un disolvente.

II. Transición de sol a gel (gelificación): las partículas de reticulación y ramificación se producen debido a la adición de un catalizador ácido o base, que inicia la polimerización formando una estructura de cadena interconectada.

III. Envejecimiento del gel: una vez que se ha formado un gel húmedo, los grupos alcóxido sin reaccionar pueden permanecer dentro de la estructura del gel. En consecuencia, las reacciones de hidrólisis y condensación continúan una vez que se proporciona el tiempo adecuado. Este prolongado período de polimerización fortalece la estructura cristalina. La resistencia de un gel también se puede mejorar mediante el control del pH, la concentración de precursores y el contenido de agua de la solución que se adapta al proceso de envejecimiento.

IV. Secado del gel: el disolvente se elimina de los poros del gel de manera disuasoria de la fractura del gel [74].

En este tipo de síntesis, las condiciones ácido-base influirán en la naturaleza del material sintetizado. Los catalizadores ácidos pueden formarse con el uso de

varios ácidos como los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico, oxálico, fórmico y acético, también, fluoruro de hidrógeno. La clase de ácido en sí no influye notablemente en la estructura o propiedades de los geles. Bajo condiciones ácidas, la hidrólisis es favorecida y en un principio la velocidad de reacción es rápida, limitando la velocidad de la reacción de condensación.

La catálisis ácida forma cadenas lineales débilmente ramificadas. Por lo tanto, se producen geles muy porosos lo que resulta en altos niveles de contracción del volumen durante el secado.

Por el contrario, los catalizadores básicos forman geles ramificados uniformes de gran volumen de poros y mayor resistencia a la tracción debido a la alta velocidad de condensación. Sin embargo, los geles catalizados por bases muestran densidades más altas en comparación con los geles preparados con soluciones ácidas. Disminuir la velocidad de hidrólisis con el uso de un catalizador base produce geles de textura fina de alta densidad [74].

2.10.2 Método de Precipitación-Hidrotermal

Este método se basa en la precipitación de una sal precursora, la cual contiene los iones metálicos, utilizando regularmente nitratos, y la adición de un agente precipitante en el solvente. Este tipo de síntesis se emplea para obtener materiales con propiedades y estructuras cristalinas específicas, así como la formación de materiales microporosos. En la síntesis hidrotermal, la reacción que se encuentra en medio acuoso se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de ebullición del agua y a bajas presiones. Las condiciones experimentales, como la temperatura, el tiempo de añejamiento, el pH del medio y la concentración de los precursores son parámetros que afectan directamente la morfología, tamaño de partícula y las propiedades de los materiales en el proceso de precipitación-hidrotermal. La diferencia del método hidrotermal con métodos de síntesis de estado sólido radica en el factor de la reactividad. En el proceso sol-gel las reacciones se caracterizan por la difusión a través de la red de los iones dopantes, por el contrario, en las reacciones hidrotermales los iones y/o moléculas reactantes precipitan en la solución. Por esta razón, cada método de síntesis

generará materiales con propiedades únicas, incluso aunque sea hayan utilizado las mismas sales precursoras. Entre las ventajas de las síntesis por coprecipitación-hidrotermal son la obtención de nuevos materiales con estados de valencia particulares, dopaje iónico controlado, estructura metaestable, tiempos de añejamiento menores (1-18 horas), alto grado de cristalinidad, así como una morfología y tamaño de partícula controlable [78,79].

Capítulo III: Metodología experimental

Capítulo III: Metodología experimental

3.1 Síntesis de los fotocatalizadores

3.1.1 Síntesis de óxido de titanio (TiO_2)

Inicialmente, en un matraz de 3 bocas se mezclaron los reactivos n-butóxido de titanio, alcohol butílico y 0.5 mL de ácido nítrico, manteniendo la mezcla bajo agitación magnética durante 2 horas a 70°C . A continuación, se adicionó por goteo una solución etanol-agua desionizada (1:1) en un lapso de 1 hora. La relación molar de butóxido de titanio: agua: alcohol butílico empleada fue 1:8:30. El gel obtenido se dejó añejar durante 24 horas a una temperatura de 90°C . Posteriormente el material fue lavado y filtrado en repetidas ocasiones y secado por 24 horas a 90°C . El xerogel obtenido es molido hasta obtener un polvo homogéneo y fue calcinado a 500°C por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.2 Síntesis de óxido de galio/óxido de titanio ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)

Para la obtención de los nanomateriales $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con diferentes contenidos en peso de Ga_2O_3 (3, 5 y 10), se mezclaron los reactivos n-butóxido de titanio, alcohol butílico y 0.5 mL de ácido nítrico, manteniendo la mezcla bajo agitación magnética durante 2 horas a 70°C . Por otro lado, se dispersó el contenido deseado de Ga_2O_3 (estabilizado en fase β) en una solución agua-etanol (50/50%vol) mediante sonicación durante 30 minutos. Posteriormente la suspensión con galio es añadida mediante goteo a la mezcla inicial hasta la obtención del gel. La mezcla se deja añejar 24 horas a 90°C . El material resultante fue lavado, filtrado y secado (90°C) por 24 horas. Finalmente, el xerogel fue calcinado bajo las mismas condiciones que el TiO_2 de referencia.

3.1.3 Síntesis de óxido de tungsteno (WO_3)

La síntesis del nanomaterial WO_3 fue realizada por el método de precipitación por medio de ácido clorhídrico, como se describe a continuación: se disolvieron 5 g de WCl_6 en 100 mL de agua desionizada, manteniendo agitación magnética durante 1

hora. Transcurrido este tiempo se agregó gota a gota una solución de ácido clorhídrico, hasta alcanzar un pH=2. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Finalmente, el sólido formado fue lavado, filtrado y secado a 90°C. El material obtenido es calcinado a 500°C durante 4 horas.

3.1.4 Síntesis de óxido de tungsteno/óxido de titanio (WO₃/TiO₂)

Para la obtención de los nanomateriales WO₃/TiO₂ con diferentes contenidos en peso de WO₃ (1, 3 y 5), se mezclaron los reactivos n-butóxido de titanio, alcohol butílico y 0.5 mL de ácido nítrico, manteniendo la mezcla bajo agitación magnética durante 2 horas a 70°C. A continuación, se adicionó por goteo una solución etanol-agua desionizada (1:1). El gel obtenido se dejó añejar durante 24 horas a 90°C. Por otro lado, se disolvió el contenido deseado de hexacloruro de tungsteno (WCl₆) en agua mediante agitación y posterior sonicación durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo de añejamiento, la suspensión con tungsteno fue añadida mediante goteo a la mezcla inicial. La mezcla se dejó añejar por 24 horas adicionales. El material resultante fue lavado, filtrado y secado (90°C) por 24 horas. Finalmente, el xerogel fue calcinado bajo las mismas condiciones que el TiO₂ de referencia.

3.2 Caracterización de los fotocatalizadores

3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X de los nanomateriales se obtuvieron utilizando un difractómetro marca Bruker AXS D2 Phaser, equipado con una fuente de radiación Cu K α = 1.5406 Å. La velocidad de escaneo fue de 0.02°/s en el rango 2 θ desde 10° a 70°. La identificación de las fases cristalinas se efectuó por comparación con las tarjetas clasificadas por el “Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), con respecto a la posición de los picos y a sus intensidades relativas. A partir de los datos obtenidos se estimó además el tamaño de cristalito a través de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (37)$$

en esta ecuación “k” es un factor de forma con valor cercano a la unidad, “ λ ” la longitud de onda de los rayos X y “ θ ” el ángulo de difracción o de Bragg. El tamaño de cristalito “D” variará de manera inversamente proporcional al ancho de pico a la altura media (β).

3.2.2 Fisisorción de nitrógeno (N₂)

Para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se empleó un equipo Autosorb-3B marca Quantachrome. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a una temperatura de 200°C por 10 h. El cálculo del área superficial específica se realizó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y para el análisis del diámetro de poro se utilizó el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología y el tamaño de partícula fue determinado empleando un microscopio JEOL JSM6500FE para las muestras con Ga₂O₃ con voltaje de aceleración de 15 kV. Para el análisis de las muestras con WO₃ se utilizó un equipo JEOL JSM-6490LV. El análisis de la composición química elemental de los nanomateriales se realizó mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS).

3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El análisis TEM se realizó utilizando un equipo HRTEM JEOL 2100F, con un voltaje de aceleración de 200 kV. La muestra se preparó dispersando el material en etanol por ultrasonido y depositando una gota del material disperso en una rejilla de cobre con una película de carbono.

3.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa de polvos se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary100 UV-Vis Scan Varian, equipado con esfera de integración. El intervalo de medición se realizó entre 200 y 800 nm de longitud de onda.

3.2.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La determinación de los espectros por fotoluminiscencia se obtuvo mediante un espectrómetro marca HORIBA Fluorolog-3 usando una longitud de onda de excitación de 350 nm a temperatura ambiente.

3.2.7 Caracterización electroquímica

Las mediciones electroquímicas se realizaron en películas impregnadas con los materiales sintetizados, mediante el método de spin coating. Para la obtención de las películas se emplearon vidrios de ITO, con un tratamiento previo de limpieza con isopropanol-acetona. La técnica de spin coating consiste en el depósito en exceso de una suspensión de etanol con el material a analizar sobre el sustrato ITO, posteriormente, el vidrio se coloca en el equipo, programando una velocidad de giro de 2000 rpm durante 20 segundos, para llevar a cabo una distribución uniforme del material. Al parar el giro, la muestra impregnada se deja secar durante 10 minutos a 90°C. El proceso se repite hasta obtener la densidad del material deseada. Las mediciones se realizaron en un potenciostato marca AUTOLAB GSTAT 302N utilizando una celda convencional de tres electrodos, equipada con una ventana de cuarzo para permitir el paso de iluminación. Se empleó una solución 0.03M KClO_4 como electrolito soporte, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl), un contraelectrodo de grafito y como electrodo de trabajo se utilizaron las películas impregnadas con los materiales sintetizados. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y las pruebas de fotocorriente se llevaron a cabo para explorar el proceso de resistencia de transferencia de carga y evaluar el rendimiento de transferencia de electrones de los materiales sintetizados. Usando la caracterización de la impedancia electroquímica potenciodinámica (IES), se determinaron los potenciales de banda plana mediante los gráficos de Mott-Schottky a una frecuencia de 1000 Hz.

3.3 Reacciones de reducción y oxidación

3.3.1 Producción de H_2

La actividad fotocatalítica de los nanomateriales se evaluó en la producción de

hidrógeno a partir de una solución agua-metanol (50/50%vol). La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio anular, conteniendo 200 ml de la solución agua-metanol y 50 mg del fotocatalizador en forma de polvo. La suspensión fue burbujeada durante 5 min con N₂ y posteriormente se mantuvo la agitación durante 30 min (en la oscuridad), para asegurar el equilibrio en los procesos de adsorción-desorción del material y la solución. Transcurrido este tiempo, la suspensión fue irradiada durante 5 horas con una lámpara de mercurio de alta presión (lámpara UV marca Pen-Ray UVP, emisión a 254 nm, 2.16 watts, 18 mA, intensidad: 2.5 mW/cm²), colocada en un tubo de cuarzo sumergido en la suspensión. La evolución en la producción de H₂ fue seguida a través de un cromatógrafo de gases Shimadzu G-08 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada de Shincarbon (L=2 m, DI=1 mm y DE= 25 mm), usando como gas acarreador N₂.

3.3.2 Foto-oxidación de As(III) en As(V)

El estudio en la oxidación de As(III) en solución acuosa se llevó a cabo en un sistema de recirculación descrito en la Figura 17. El sistema consistió de un reactor de cuarzo anular, dentro del cual se colocó una lámpara UV de mercurio (potencia 125 W, máximo de emisión a 366 nm) rodeada por un sistema de enfriamiento. Inicialmente, se preparó una suspensión de 25ppm As(III) utilizando como reactivo meta-arsenito de sodio (NaAsO₂) y 250 mg del fotocatalizador. La suspensión es sonicada durante 3 min e inmediatamente el pH es ajustado a 7 utilizando soluciones 1M HCl y 0.5M NaOH, posteriormente se introduce la suspensión en el reactor, manteniendo agitación magnética y flujo de aire durante 30 min en la oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción del As(III) sobre el fotocatalizador. Enseguida, la suspensión es irradiada con luz UV durante un tiempo de 60 min, manteniendo la agitación y el burbujeo de aire durante toda la reacción. Periódicamente se recolectaron alícuotas y filtraron para seguir la variación de la concentración de las especies de As(V) y As(Total).



Figura 17. Sistema de oxidación fotocatalítica de Arsénico.

3.3.2.1 Determinación de la concentración de As

Los cambios en la concentración de As(V) y As(Total) después de la foto-oxidación se midieron por espectrofotometría UV-Visible mediante la técnica de azul de molibdeno [80]. Esta técnica utiliza tres distintas soluciones:

1. Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), como agente reductor.
2. Permanganato de potasio ($KMnO_4$), como agente oxidante.
3. Solución reactivo "A", la cual contiene tartrato de potasio-antimonio $[K(SbO)C_4H_4O_6]$, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$.

Para la determinación de la concentración de As(V) generado se toma una cantidad de la alícuota filtrada, posteriormente se adicionan 400 μ L de ácido ascórbico y 800 μ L de la solución "A". La solución se lleva a un volumen de 10 mL con agua desionizada. Finalmente se analiza por espectrofotometría UV-visible a una $\lambda=870$ nm. La concentración de As(Total) en solución se determina agregando

400 μL de la solución de KMnO_4 a cada muestra, garantizando la oxidación total del As(III) en As(V) . De manera similar a la determinación de As(V) , se adiciona ácido ascórbico y la solución de reactivo "A". Los resultados se analizan por espectrofotometría UV-Visible a una $\lambda=868$ nm. La concentración de As(III) se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{As(III)} = \text{As(Total)} - \text{As(V)} \quad (38)$$

Capítulo IV: Resultados y discusión

Capítulo IV: Resultados y discusión

4.1 Fotocatalizador $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en la producción de H_2

4.1.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de DRX de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 18 (a). Se observó que el material TiO_2 sol-gel presenta picos de difracción en $2\theta = 25.3^\circ$, 37.9° , 48.0° , 54.6° y 62.8° , correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) de la fase anatasa (JCPDS No. 21-1272). La muestra de Ga_2O_3 exhibe tres picos de difracción más intensos en $2\theta = 31.72^\circ$, 35.21° y 38.19° , correspondientes a los planos (002), (111) y (311), respectivamente. Todos los picos de difracción en la muestra de Ga_2O_3 se pueden indexar de acuerdo con JCPDS (Tarjeta No. 43-1012) para la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con estructura monoclinica.

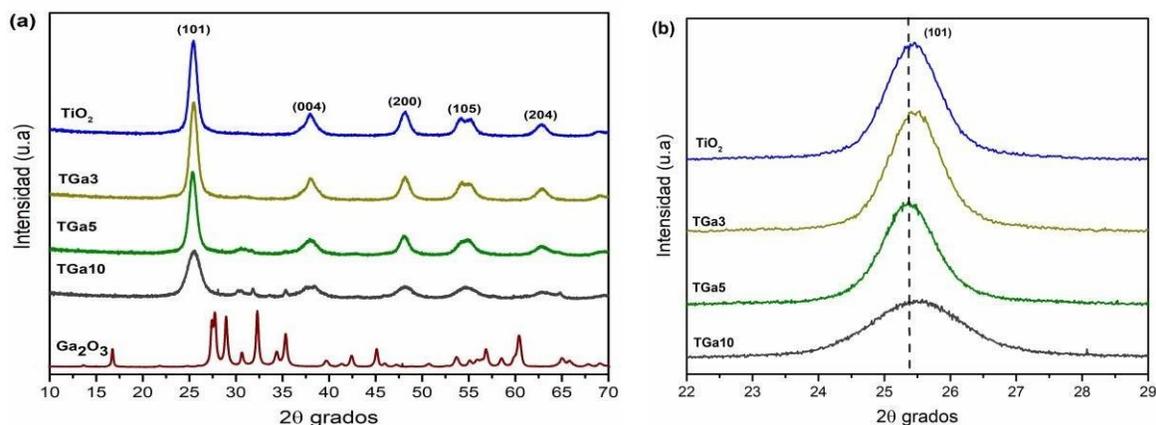


Figura 18. (a) Patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados y (b)Ampliación del pico $2\theta=25.3^\circ$ asociado al plano (101) de la fase anatasa en los materiales TGa y TiO_2 .

Para los materiales compuestos TGa5 y el TGa10, se observa la evolución de las líneas de difracción correspondientes al Ga_2O_3 monoclinico conforme se incrementó la concentración de este en la síntesis de los polvos, sin embargo, no pudieron observarse líneas de difracción claras cuando se tiene una concentración menor al 3% debido a la baja concentración y alta dispersión del Ga_2O_3 en el TiO_2 .

También puede observarse una ligera disminución en la intensidad de los picos de los materiales compuestos, siendo directamente proporcional a un aumento en la concentración de Ga₂O₃.

Para investigar las modificaciones en la red cristalina del TiO₂ acoplado con Ga₂O₃, se realizó la ampliación del pico de difracción más intenso asociado al plano (101) de la fase anatasa, así como la determinación de sus parámetros de red. Como lo muestra la Figura 18 (b), se observa un ligero corrimiento únicamente para el material compuesto TGa5 hacia valores 2θ menores. De acuerdo con los valores reportados en la Tabla 2, los parámetros a y b se mantuvieron constantes para todos los materiales, sin embargo, al incrementar la concentración de Ga₂O₃ en la síntesis se apreció una ligera tendencia a la compresión de la red asociada al parámetro c, la cual pudo deberse a los desajustes de red que trae consigo el acoplamiento de cristalitos tetragonales (Ti⁺⁴) y monoclinicos (Ga⁺³) al ser tratados térmicamente [81].

Por otro lado, se apreció un aumento en el ancho medio del pico (Full Width Half Maximum o FWHM por sus siglas en inglés) asociado al plano (101) de la fase anatasa. El ancho medio es inversamente proporcional al valor del tamaño de cristalito, el cual se calculó por medio de la ecuación de Debye-Scherrer. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 2. Como se observa, el tamaño de cristalito disminuyó en función del porcentaje de Ga₂O₃ añadido, obteniéndose valores entre 14-9 nm.

Tabla 2. Parámetros estructurales del TiO₂ y compuestos TGa.

Material	2θ	d_{hkl}	Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂	25.45	3.50	a = b = 3.77, c = 9.35	14
TGa3	25.47	3.49	a = b = 3.77, c = 9.12	14
TGa5	25.40	3.50	a = b = 3.79, c = 9.23	12
TGa10	25.45	3.50	a = b = 3.78, c = 9.22	9

4.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales TGa y TiO₂ calcinados a 500 °C se muestran en la Figura 19. Los resultados obtenidos muestran isothermas de tipo IV, características de materiales mesoporosos. A bajas presiones estas isothermas son cóncavas respecto al eje de la presión relativa (P/P₀), posteriormente el volumen adsorbido incrementa de forma lineal y finalmente se vuelven convexas. Esto puede ser interpretado como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor incrementó progresivamente a medida que aumentó la presión. Una característica típica de las isothermas de tipo IV es el bucle de histéresis el cual está asociado con la condensación capilar, debido a que el ancho de poro excede un cierto ancho crítico. Para el caso de los materiales sintetizados el bucle de histéresis es de tipo H2, característico de materiales que cuentan con poros de cuellos estrechos y cuerpos anchos [82,83].

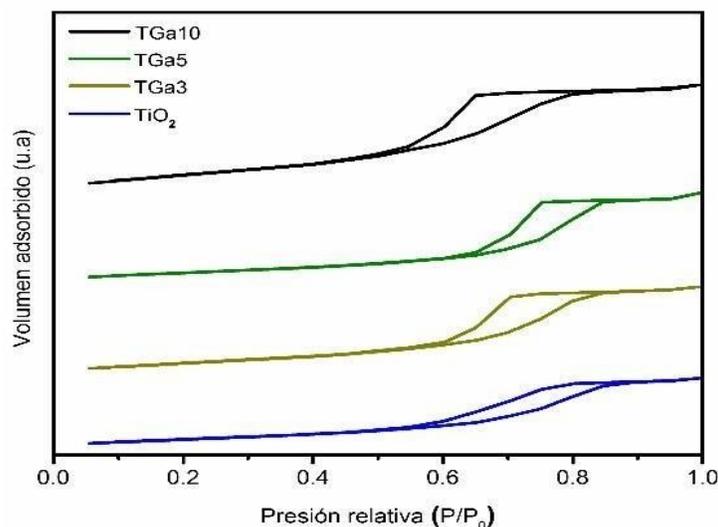


Figura 19. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales TiO₂, TGa3, TGa5 y TGa10.

La naturaleza mesoporosa de las muestras resultó evidente en las mediciones de la distribución tamaño de los poros obtenidas a partir de la rama de desorción por medio del método BJH. Los parámetros texturales como el área superficial específica y el volumen de poros fueron obtenidos a partir del análisis de las isothermas por medio de la ecuación BET. Los valores se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros estructurales del Ga₂O₃, TiO₂ y compuestos TGa.

Material	Area superficial específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Ga ₂ O ₃	40	60	0.20
TiO ₂	88	120	0.12
TGa3	90	40	0.17
TGa5	100	36	0.19
TGa10	164	34	0.21

Los resultados indican que el material TiO₂ sol-gel presentó un área superficial específica de 88 m²/g y conforme incrementó el contenido de Ga₂O₃ en los materiales TGa, aumentaron también sus áreas superficiales de 90 hasta 164 m²/g, posiblemente a que la presencia de Ga₂O₃ alteró las reacciones de hidrólisis/condensación, modificando así la disposición estructural.

Los resultados de tamaño promedio de poro indican una ligera disminución en los valores cuando la concentración de Ga₂O₃ se incrementó del 3% al 10%, obteniéndose valores entre 40 a 34 Å. La disminución en el tamaño de los poros pudo haberse llevado a cabo por diferentes factores durante la calcinación. La interacción entre los óxidos al ser calcinados incrementa conforme se tiene una mayor concentración del Ga₂O₃. Otra razón, es que puede estar relacionado con la densificación debido al crecimiento de cristales y una mayor agregación de cristalitos podría formar poros más grandes, lo que conduce a volúmenes de poros más pequeños, relacionados con la disminución del tamaño de cristalito, como se observa en la Tabla 3 [84].

4.1.3 Espectroscopia de reflectancia difusa

La Figura 20. (a-b) muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales TiO₂, Ga₂O₃ y TGa. El material Ga₂O₃ exhibió una fuerte absorción en la región de luz ultravioleta con un borde de aproximadamente $\lambda = 260$ nm y aumentó abruptamente alrededor de 270 nm. Los bordes de absorción observados en la región de 250 a 270 nm son característicos de una transición de banda a

banda, por lo tanto, la banda con el borde aproximadamente a 260 nm se puede atribuir a la foto-excitación de electrones de la BV a la BC del Ga₂O₃ [85]. Por otro lado, no se observó absorción por parte del material cuando la longitud de onda fue mayor a los 300 nm, la razón principal es que la amplia banda prohibida del Ga₂O₃ limita la absorción de la radiación UV y es transparente al visible [86,87]. En el material TiO₂, se observa un borde de absorción con un inicio cerca de los 410 nm y un punto de inflexión cerca de 370 nm, estas señales están relacionadas con la matriz de Ti, lo que indica la presencia de Ti octaédrico [88]. Los espectros presentan una meseta con valores altos de reflectancia difusa (~60%) en la región entre 330 y 230 nm, esto es debido a que el material refleja la mayor parte de la radiación incidente con energía mayor a su ancho de banda. La porción de la radiación incidente que absorbe el material se debe a las transiciones electrónicas O²⁻ → Ti⁴⁺ correspondientes a la excitación de electrones desde la banda de valencia (2p) a la banda de conducción (3d) [88]. En el caso de los materiales TGa3, TGa5 y TGa10, a pesar de que mostraron un comportamiento semiconductor similar al del TiO₂, que consiste en un borde de absorción cerca de los 410 nm, estos materiales mostraron un desplazamiento al rojo de la banda de absorción de 390 a 415 nm con el aumento del contenido de Ga₂O₃. Se observó que al introducir Ga₂O₃ disminuye la reflectancia difusa del TiO₂, indicando una mayor absorción de la radiación incidente (dada la casi nula transmitancia de los polvos). Este comportamiento pudo estar relacionado con el grado de interconexión entre el Ga₂O₃ y el TiO₂ por el efecto del método de síntesis que permitió un acoplamiento ideal entre ambos semiconductores. El desplazamiento hacia el rojo en el borde de absorción indica que la capacidad de respuesta a la radiación UV del TiO₂ es mejorada cuando se combina con Ga₂O₃ dado que este último absorbe a energías mayores.

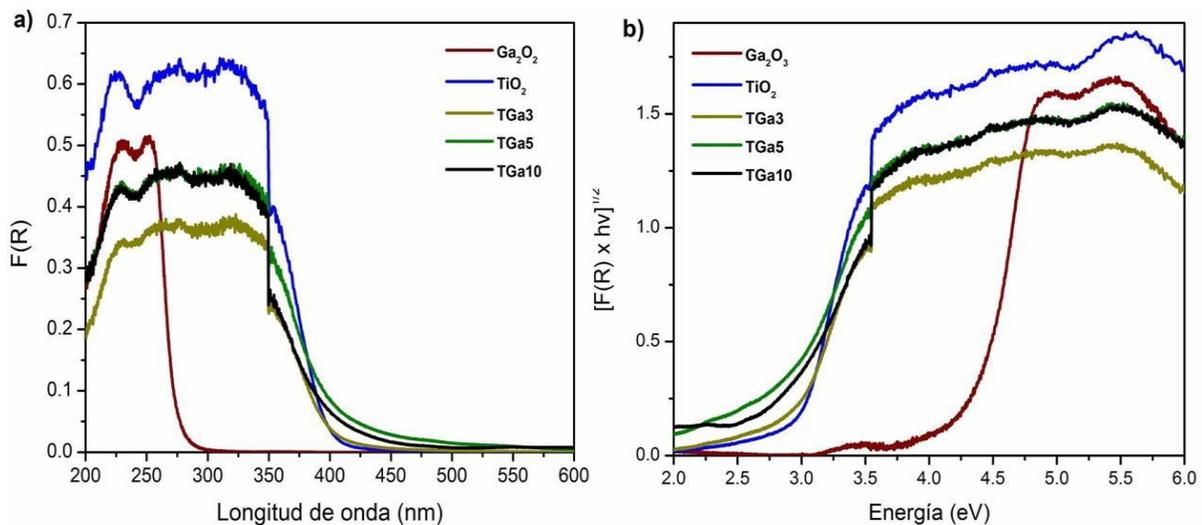


Figura 20. (a) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa y (b) Espectros Kubelka-Munk modificado de los materiales sintetizados.

Los valores de energía de banda prohibida (E_g) de los materiales se obtuvieron a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los espectros de absorción (Figura 20. (b)), asumiendo una transición indirecta para los materiales, como ha sido reportado [56]. El método consiste en graficar la función Kubelka-Munk modificada $[F(R) \times hv]^{1/2}$ versus $h\nu$, donde $F(R) = (1 - R)^2 / (2R)$ se calcula a partir de la reflectancia [definida como $R = (1 - \text{Absorbancia})$], y $h\nu$ es la energía del fotón en electronvoltios [89]. Los valores de E_g calculados se resumen en la Tabla 4, en el cual se observa que el valor disminuyó para todos los materiales compuestos TGa con respecto al TiO_2 .

Tabla 4. Valores de energía de banda prohibida (E_g) del Ga_2O_3 , TiO_2 y compuestos TGa.

Material	E_g (eV)
Ga_2O_3	4.7
TiO_2	3.2
TGa3	3.2
TGa5	3.0
TGa10	2.9

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se llevó a cabo un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de conocer la morfología superficial que presentaron los materiales sintetizados con Ga₂O₃. La Figura 21 muestra la micrografía SEM del material TGa5 calcinado a 500 °C. El material presentó arreglos esféricos de forma y tamaño uniformes, cuyo tamaño de partícula promedio osciló entre los 90-150 nm.

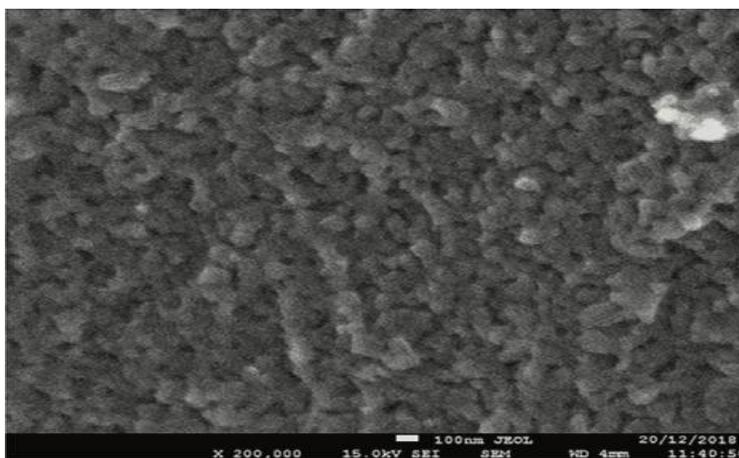


Figura 21. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material TGa5.

Adicionalmente, se realizó un estudio por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para conocer los porcentajes en peso reales de los elementos presentes en las muestras. Los resultados EDS se muestran en la Tabla 5. Estos resultados indican valores muy similares a los calculados con respecto a los materiales TGa3 y TGa5. El material TGa10 muestra una pequeña disminución del contenido de Ga, lo cual se puede atribuir al método de síntesis empleado.

Tabla 5. Resultados EDS para las muestras TGa3, TGa5 y TGa10.

Muestra	Ti (wt%)	O (wt%)	Ga (wt%)
TGa3	53.28	43.98	2.74
TGa5	54.67	38.57	6.76
TGa10	51.38	39.83	8.79

4.1.5 Evaluación fotocatalítica en la producción de H₂

Se analizaron las actividades fotocatalíticas de todos los materiales compuestos TGa en la reacción de producción de H₂ bajo irradiación ultravioleta durante 5 horas. Se utilizaron 50 mg del material compuesto suspendido en 200 ml de una solución 50/50%vol de metanol-agua. Primeramente, se realizó una reacción de fotólisis (ausencia de fotocatalizador), donde se demostró que no hubo generación apreciable de H₂, lo que sugiere que la generación de H₂ se origina solamente en presencia de un fotocatalizador. El curso temporal de la evolución de H₂ con los diferentes contenidos de Ga₂O₃ de los compuestos TGa se muestra en las Figuras 22-23.

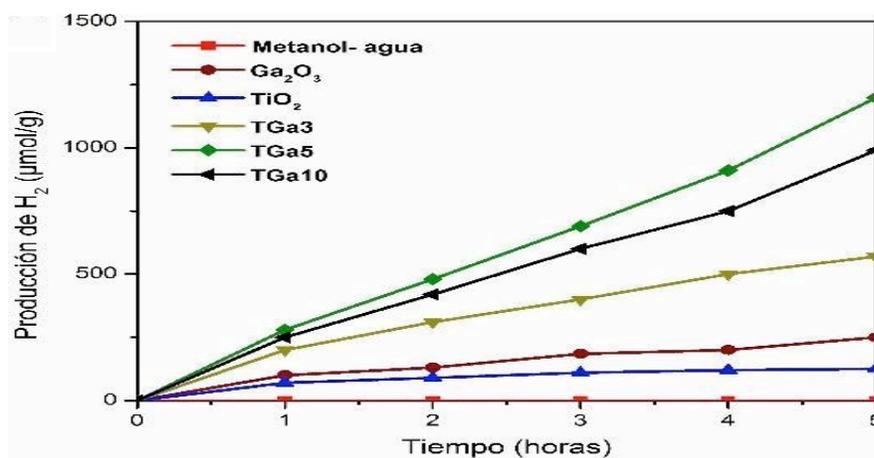


Figura 22. Tasas de producción de hidrógeno de los compositos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontró que el material TiO₂ sol-gel exhibía una actividad de producción de H₂ pequeña (30 µmol h⁻¹), probablemente debido a su baja absorción en la región UV comparada con la absorción en las muestras TGa, así como a la rápida recombinación entre los electrones y huecos. Por el contrario, las actividades de evolución de H₂ de todas las muestras de TGa mejoraron mediante la incorporación de Ga₂O₃, lo cual se asocia a un aumento significativo en la foto-absorción de la radiación ultravioleta, la posible disminución en la recombinación de pares electrón-hueco, a las características estructurales y morfológicas adoptadas y a la interacción sinérgica entre las bandas de energía del Ga₂O₃ y TiO₂. Después de depositar solo 3% en peso de Ga₂O₃, el rendimiento de evolución de H₂ del compuesto TGa3 mejoró y la tasa de evolución de H₂

alcanzó un máximo de $113 \mu\text{mol h}^{-1}$. La actividad fotocatalítica de los compuestos de TGa aumentó aún más al incrementar el contenido de Ga_2O_3 del 3% al 5% y la actividad máxima se observó con la muestra TGa5, donde la tasa de evolución de H_2 alcanzó hasta los $243 \mu\text{mol h}^{-1}$, aproximadamente ocho veces mayor que la del TiO_2 sol-gel. Un aumento adicional en el contenido de Ga_2O_3 condujo a una reducción de la actividad fotocatalítica para la muestra TGa10, con una tasa de producción de H_2 de $202 \mu\text{mol h}^{-1}$. Esto se pudo deber a que el exceso de Ga_2O_3 demeritó tanto la calidad cristalina del TiO_2 circundante, así como el transporte efectivo de los portadores de carga en las bandas de energía pertenecientes al TiO_2 , lo cual sugiere una mayor recombinación de los pares fotogenerados por parte de los niveles en las bandas que introducen los defectos cristalinos. Cabe señalar que se pudo detectar una disminución en la producción de H_2 cuando se utilizó el material Ga_2O_3 como fotocatalizador ($60 \mu\text{mol h}^{-1}$), lo que sugiere que el Ga_2O_3 por si solo fue activo para la producción de H_2 , pero esta actividad mejoró cuando se combinó con el TiO_2 sol-gel.

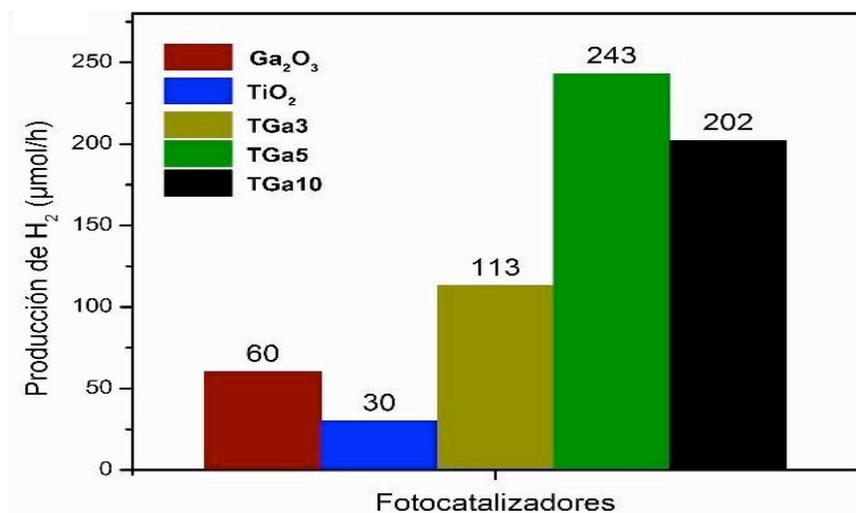


Figura 23. Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales.

La reciclabilidad del compuesto TGa5 se muestra en la Figura 24. Después de tres ciclos sucesivos, el compuesto TGa5 todavía posee aproximadamente el 92% de eficiencia en la producción de H_2 después de 5 h de irradiación, lo que indica su

alta reciclabilidad. Los resultados indican que la incorporación de Ga₂O₃ mejora con éxito el rendimiento fotocatalítico de TiO₂.

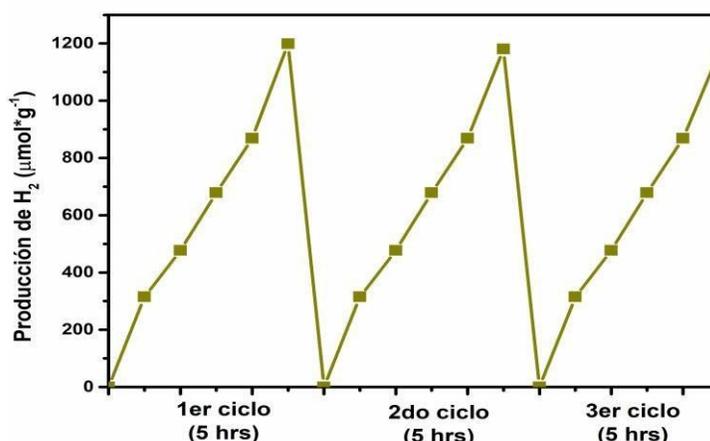


Figura 24. Prueba de reciclaje del material TGA5 en la producción de H₂.

4.1.6 Mecanismo de reacción

A continuación, se propone un posible mecanismo de reacción para la producción de H₂ desarrollado sobre el material TGA5 bajo irradiación ultravioleta. Como se observa en la Figura 25 las bandas de conducción de ambos semiconductores son más negativas que el potencial de reducción de H⁺ a H₂ (E_{H⁺/H₂} = 0 V frente a NHE a pH 0). Por lo tanto, su actividad bajo irradiación UV es la adecuada para reducir el H₂O a H₂. El contacto directo entre el Ga₂O₃ y el TiO₂ indujo a la formación de un material acoplado debido a las diferencias en sus bandas de energía. Bajo irradiación UV, se excitaron tanto el Ga₂O₃ como el TiO₂ para la generación de pares electrón-hueco.

Las posiciones de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de los semiconductores se pudieron predecir teóricamente a partir de la electronegatividad absoluta. El borde de la BC y el borde de la BV de un semiconductor se calcularon con la Teoría de Electronegatividades de Mulliken de acuerdo a las siguientes ecuaciones [90].

$$E_{BC} = X - E^C - \frac{1}{2} E_g \quad \dots \dots \dots (39)$$

$$E_{BV} = E_{CB} + E_g \quad \dots \dots \dots (40)$$

donde E_{BC} y E_{BV} son los potenciales del borde de la BC y la BV, X es la electronegatividad absoluta del semiconductor, expresada como la media geométrica de la electronegatividad absoluta de los átomos constituyentes, que se define como la media aritmética de la afinidad atómica del electrón y la primera energía de ionización, E^C es la energía de los electrones libres en la escala del hidrógeno (~ 4.5 eV) y E_g es la banda prohibida de los semiconductores ($TiO_2 = 3.2$ eV y $Ga_2O_3 = 4.7$ eV) calculados a partir de los datos de DRS. Cuando se ilumina a la muestra con fotones con energía mayor o igual a la energía de la banda prohibida del TiO_2 y el Ga_2O_3 , se fotogeneran excitones (pares $e^- - h^+$) en los materiales, lo que resulta en la generación de electrones en la BC y huecos en el BV. La Figura 25 muestra el diagrama de bandas del nanocompuesto TGa5 con los valores calculados.

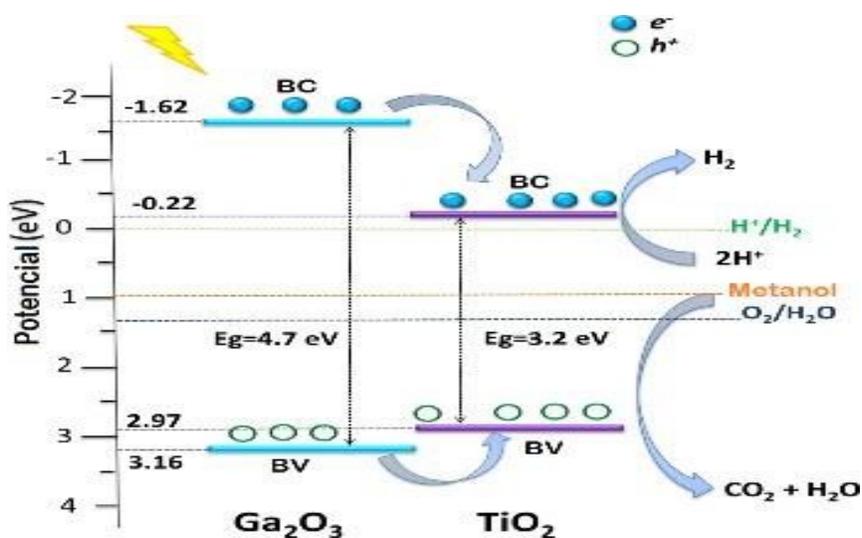


Figura 25. Mecanismo propuesto para la producción de H_2 utilizando el material TGa5.

La unión TGa es una alineación de banda de tipo I, que induce a los electrones y huecos de Ga_2O_3 a transferirse a las bandas de conducción y valencia del TiO_2 , respectivamente. El potencial de la BC del Ga_2O_3 es -1.62 eV (frente a NHE), que es más negativo que el del TiO_2 -0.22 eV (frente a NHE) y permite una fácil transferencia de los electrones fotogenerados de la BC del Ga_2O_3 a la BC del TiO_2 en la interfaz del material TGa5 [91]. Además, los huecos fotogenerados en el

Ga_2O_3 pueden transferirse a la BV del TiO_2 porque el potencial de la BV del Ga_2O_3 es +3.16 eV (frente a NHE) es más positivo que el del TiO_2 +2.97 eV (frente a NHE). Por otro lado, la presencia de agentes de sacrificio en la superficie del material permitió que los huecos fotogenerados reaccionaran con el metanol para formar posibles intermediarios como el formaldehído, que posteriormente podría oxidarse por la intervención de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para producir ácido fórmico y dióxido de carbono [92,93]. El consumo de huecos por metanol disminuye drásticamente la tasa de recombinación de los fotoportadores, pares de e^-h^+ y permite una mayor disponibilidad de electrones para reducir los protones a H_2 y por lo tanto una mayor evolución en la producción de H_2 es observado en la superficie de la unión TGa5. Por lo tanto, la mayor actividad fotocatalítica del compuesto TGa5 puede atribuirse a lo siguiente: (i) los electrones que fluyen a través de Ga_2O_3 y TiO_2 incrementan la disociación de carga en los semiconductores; (ii) el uso de especies activas (reactivos de sacrificio), como el metanol, disminuyen la tasa de recombinación al consumir los huecos y permitió una mayor producción de H_2 .

4.1.7 Fotoluminiscencia (PL)

Para justificar lo anteriormente mencionando, se realizó un análisis por medio de fotoluminiscencia, la cual se caracteriza por cuantificar la eficiencia de recombinación de cargas fotogeneradas, lo que representa el factor limitante más importante para la eficiencia fotocatalítica [94]. Una baja intensidad de los picos PL se relaciona con una disminución en el proceso de recombinación de los portadores de carga, lo que resulta en una mayor actividad fotocatalítica. En la Figura 26 se muestran los espectros PL en un intervalo de 350-550 nm para el TiO_2 sol-gel y los materiales compuestos TGa, donde se observa que todas las muestras presentaron los mismos centros de luminiscencia. El material TiO_2 sol-gel presenta un espectro amplio e intenso, relacionado a la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco [95], con 3 principales picos. El primero alrededor de 380 nm proveniente de una emisión excitónica (banda-banda), un pico más intenso a 421 nm, el cual se atribuyó a la emisión del proceso

de recombinación asociado a estados superficiales [96]. Y finalmente, otro pico prominente alrededor de 470 nm corresponde a los defectos de las vacancias de oxígeno en la superficie presentes en los semiconductores. Los sitios vacantes de oxígeno son importantes para la formación de radicales superóxido (O_2^-) e hidroxilo ($\bullet OH$) para reacciones redox [97].

En comparación con el TiO_2 sol-gel, la adición de Ga_2O_3 no alteró la posición espectral de los picos, pero sí redujo la intensidad relativa de los espectros PL en todos los materiales sintetizados. Las intensidades de emisión de PL de los materiales TGa3 y TGa10 disminuyeron significativamente en comparación con las del TiO_2 sol-gel. Lo que concuerda con la disminución de las dimensiones de los cristalitas pertenecientes a los óxidos semiconductores. No obstante, la muestra TGa5 presenta la menor intensidad de PL y mejor actividad fotocatalítica, lo cual indica que a esta concentración la reducción de las dimensiones y la mezcla de los cristalitas en los semiconductores promovió la introducción de niveles que mejoraron tanto su absorción en el rango UV como el aprovechamiento de los pares fotogenerados, como se apreció en las tasas de producción de H_2 . Estos resultados confirmaron un aprovechamiento mayor de la carga fotogenerada por parte de los compuestos TGa, exhibida en la reacción de producción de H_2 y descrita en el mecanismo propuesto.

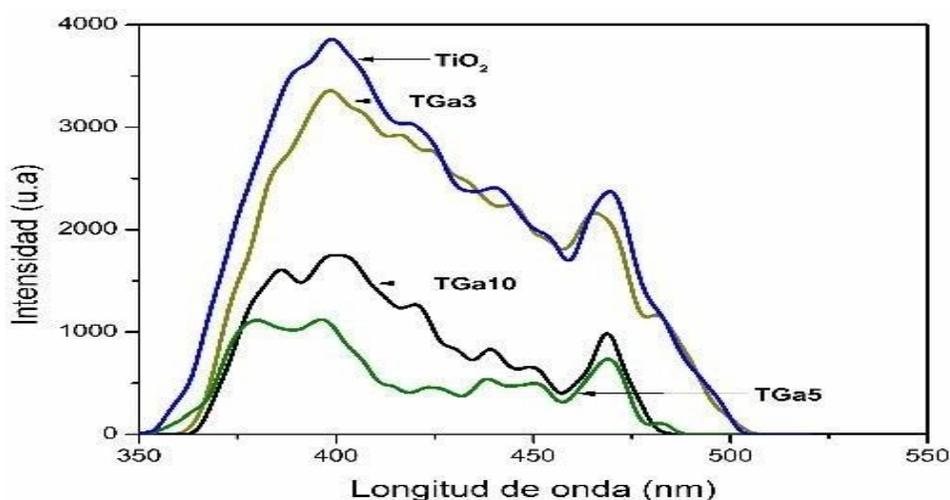


Figura 26. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados.

4.2 Fotocatalizador WO_3/TiO_2 para la oxidación de As(III)

4.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La identificación de las fases cristalinas en los materiales TiO_2 , WO_3 , TW1, TW3 y TW5 calcinados a 500°C se muestran en la Figura 27 a). El material TiO_2 exhibe picos de reflexión característicos en $2\theta = 25.3^\circ$, 37.8° , 48° , 54° y 63° , correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (204) de la fase anatasa (JCPDS No. 71-1168). Para el caso del material WO_3 , se observaron picos característicos de la fase monoclinica en $2\theta = 23.1^\circ$, 23.7° , 24.2° y 34.1° , correspondientes a los planos (002), (020), (200) y (202) [29]. Los difractogramas de los materiales TW presentaron picos característicos de la fase anatasa del TiO_2 , sin embargo, no se detectaron líneas de reflexión asociadas al WO_3 probablemente debido a que los porcentajes añadidos al TiO_2 están por debajo del límite de detección del equipo (5%). En el material TW1 la similitud de los radios iónicos y al método de síntesis empleado, los iones W^{+6} (0.060 nm) pudieron haber sustituido a los cationes Ti^{+4} (0.0605 nm) en la red cristalina del TiO_2 formando enlaces W-O-T y modificando ligeramente a los parámetros de red. Para el caso de los materiales TW3 y TW5 pudo haberse llevado a cabo la alta dispersión de WO_3 en la superficie del TiO_2 , como se reporta para los óxidos mixtos WO_3/TiO_2 [98].

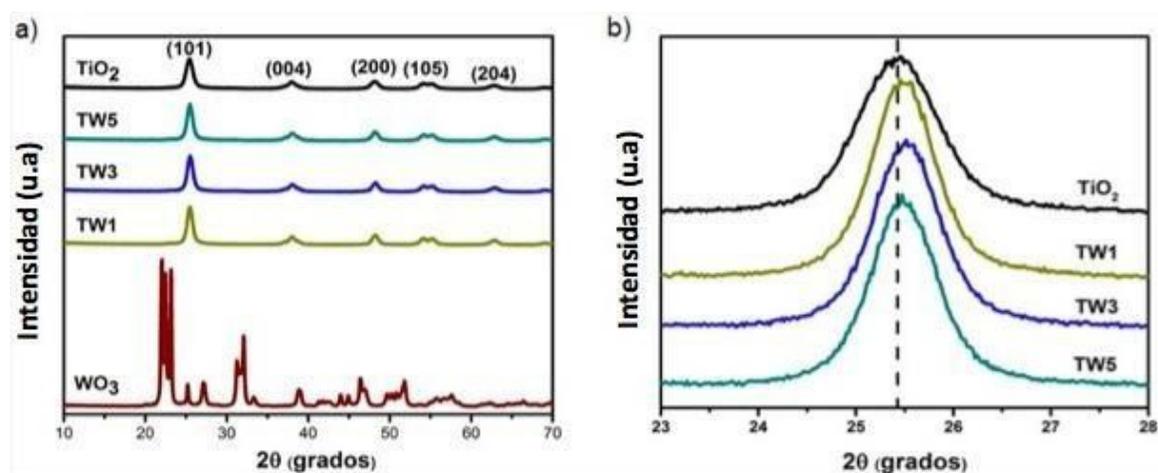


Figura 27. a) Patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados y b) Ampliación del pico $2\theta = 25.3^\circ$ asociado al plano (101) de la fase anatasa.

En la Figura 27 b), la posible inserción del catión W^{+6} en la red cristalina de TiO_2 puede observarse mediante un desplazamiento hacia ángulos 2θ mayores con respecto al pico de mayor intensidad (101) en los materiales TW, comparados con la reflexión del TiO_2 . Por otro lado, en la Tabla 6 se muestran los valores de los parámetros de red de todos los materiales. De acuerdo con estos resultados, se observa que los valores a y b se mantienen constantes y solo el parámetro c disminuye con respecto al TiO_2 sol-gel cuando la concentración de WO_3 incrementa de 1% al 5%.

Tabla 6. Parámetros estructurales del TiO_2 y nanoestructuras TW.

Material	2θ	d_{hkl}	Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
TiO_2	25.45	3.50	a = b = 3.77, c = 9.35	14.0
TW1	25.45	3.50	a = b = 3.77, c = 9.32	11.0
TW3	25.51	3.49	a = b = 3.77, c = 9.21	10.5
TW5	25.47	3.49	a = b = 3.77, c = 9.21	10.4

El tamaño de cristalito se calculó nuevamente mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Como se muestra en la Tabla 6, el tamaño de cristalito de los materiales disminuyó con respecto al contenido de WO_3 , exhibiendo valores entre 14-10.4 nm. Adicionalmente, de acuerdo con la amplitud del pico se podrá observar una mayor o menor cristalinidad de los materiales. En el caso de los materiales TW se observa que el tamaño de cristalito disminuyó posiblemente a que durante el método de síntesis una parte del WO_3 quedó disperso en la superficie del material, frenando el crecimiento de la red cristalina y, en consecuencia, el tamaño de los cristalitos.

4.2.2 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 28 (a-b) muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para todas las muestras de TW y TiO_2 de referencia. Todos los materiales presentaron isotermas de tipo IV, características de materiales mesoporosos. La tendencia de

adsorción en los materiales mesoporosos está determinada por las interacciones adsorbente-adsorbato y las moléculas en el estado condensado. Por otro lado, presentaron un bucle de histéresis de tipo H2, el cual se caracteriza por una caída casi vertical de la isoterma de desorción, la cual indica que la mayoría de los mesoporosos se vacía a una sola presión relativa, lo que es propio de materiales con poros en forma de “tintero” o “cuellos de botella” [99].

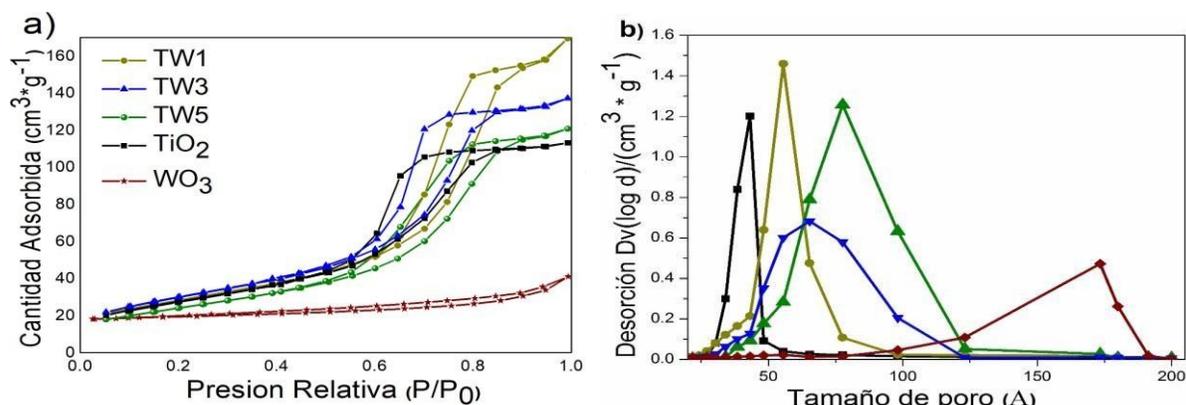


Figura 28. a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y b) Distribuciones de tamaño de poro

Los parámetros texturales calculados de los materiales se enlistan en la Tabla 7. Los resultados indican que la incorporación de WO₃ contribuye a un aumento en el área superficial de las muestras de TW entre 21-101 m²/g, en comparación con los materiales puros de TiO₂ y WO₃. A partir del tamaño de poro se encontraron distribuciones monomodales para todos los materiales. A bajos contenidos de WO₃ (1% y 3%) se observan distribuciones semi-estrechas y con tamaño promedio de poro de 102 y 93 Å, respectivamente. Cuando el contenido aumenta a un 5%, se presenta una distribución de poros más amplia y desplazada hacia la derecha, con una ligera disminución en los valores de 102 a 90 Å con el aumento en el contenido de WO₃. El aumento en el contenido de WO₃ probablemente promueve la formación de poros más pequeños debido a su bajo tamaño promedio de poro (53 Å), manteniendo a todos los materiales como sólidos mesoporosos.

Tabla 7. Parámetros estructurales del WO₃, TiO₂ y nanoestructuras TW.

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
WO ₃	21	53	0.12
TiO ₂	88	120	0.17
TW1	96	102	0.26
TW3	99	93	0.22
TW5	101	90	0.20

4.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa

Los espectros de absorción UV-Vis de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 29. Las muestras de TiO₂, TW1 y TW5 muestran regiones de absorción a 200-380 nm y la absorción más alta se observa a 340 nm. En la muestra TW1, la absorción es bastante baja, lo que puede atribuirse al bajo contenido de WO₃. En cuanto a la muestra TW5, el incremento en la concentración de W en la síntesis pudo promover la formación de materiales con diferentes estequiometrías incrementando los defectos cristalinos y disminuyendo el transporte de carga hacia la matriz de TiO₂.

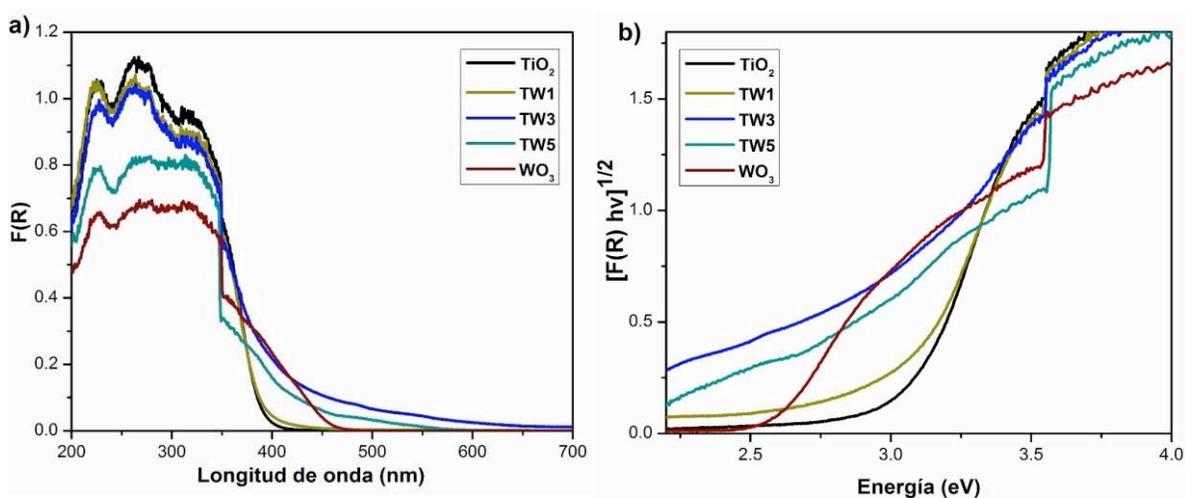


Figura 29. a) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa y b) Espectros Kubelka-Munk modificado para los materiales WO₃, TiO₂ y nanoestructuras TW.

Las muestras de WO₃ y TW3 muestran un rango de absorción a 300-480 nm, con la absorción más alta alcanzada a 350 nm. Por otro lado, se observa un desplazamiento a longitudes de onda más altas y un corrimiento del borde absorción hacia la región del visible, debido a una posible formación de niveles dentro de la banda de energía prohibida de los 2 semiconductores, así como una posible formación de centros de recombinación [30]. La energía de la banda prohibida (E_g) se calculó considerando las transiciones indirectas permitidas de los semiconductores de la gráfica Kubelka-Munk modificada $[F(R) hv]^{1/2}$ en función de la energía luminosa absorbida (Figura 29 (b)). Los valores de E_g calculados se observan en la Tabla 8, donde se puede apreciar una disminución de las E_g de 3.2 a 2.8 eV en los materiales TW con respecto al TiO₂.

Tabla 8. Resumen de los valores promedio de tamaño de cristalito y de la energía de banda prohibida (E_g) de los fotocatalizadores TiO₂, TW y WO₃.

Material	E _g (eV)
WO ₃	2.60
TiO ₂	3.20
TW1	3.00
TW3	2.75
TW5	2.70

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La composición elemental de las muestras TW1, TW3 y TW5 se investigó mediante espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), los cuales se resumen en la Tabla 9. Estos resultados confirman que el W está presente en la superficie de todos los materiales. También se puede notar que los porcentajes de W fueron más altos de lo esperado. Esto podría deberse al hecho de que, durante la síntesis de los materiales, parte del precursor de titanio no se hidrolizó completamente, debido a la aceleración de la formación de gel por la adición de la suspensión de tungsteno [100].

Tabla 9. Resultados EDS para las muestras TW1, TW3 y TW5.

Muestra	Ti (wt%)	O (wt%)	W (wt%)
TW1	50.37	48.4	1.23
TW3	50.0	46.25	3.75
TW5	55.38	38.60	5.92

El análisis SEM permitió examinar además las morfologías de las muestras WO_3 y TW3. La Figura 30 (a-b) muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras WO_3 y TW3, respectivamente. La micrografía (Figura 30 a) revela que la muestra WO_3 sintetizada por el método hidrotérmal está compuesta principalmente de partículas finas con tamaños de grano micrométrico. En la micrografía (Figura 30 b), el material presenta una morfología de nanoagregados irregulares, pero con partículas de mayor tamaño, debido a un posible efecto de aglomeración desarrollado durante la rápida reacción de hidrólisis, el tamaño de partícula medio osciló entre 700 y 800 nm.

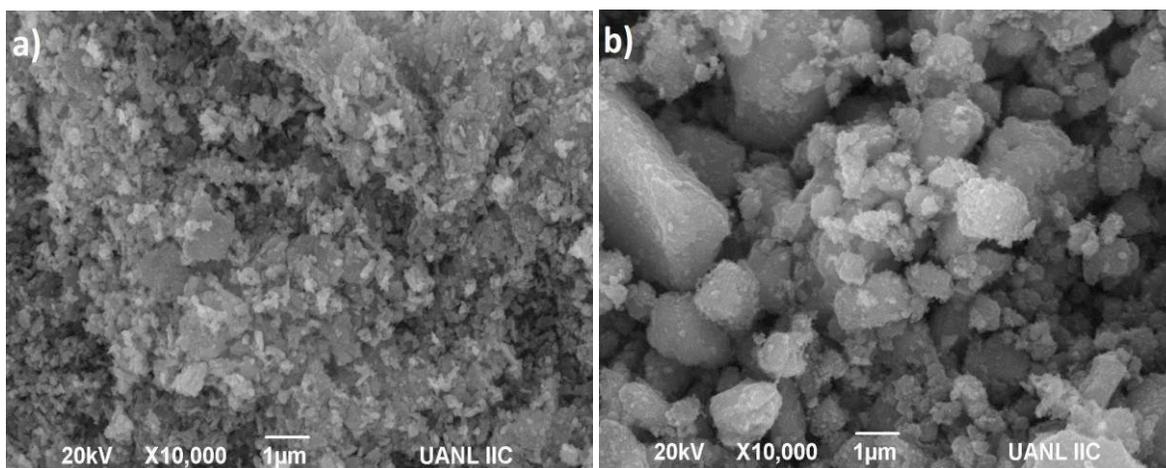


Figura 30. Micrografías electrónicas de barrido para a) WO_3 y b) TW3.

4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Figura 31 (a-b) muestra las imágenes TEM y HRTEM realizadas para el fotocatalizador TW3. La Figura 31 (a) muestra la micrografía TEM con tamaños de

nanocristales de WO_3/TiO_2 entre 10-15 nm y nanopartículas de TiO_2 interconectadas por canales.

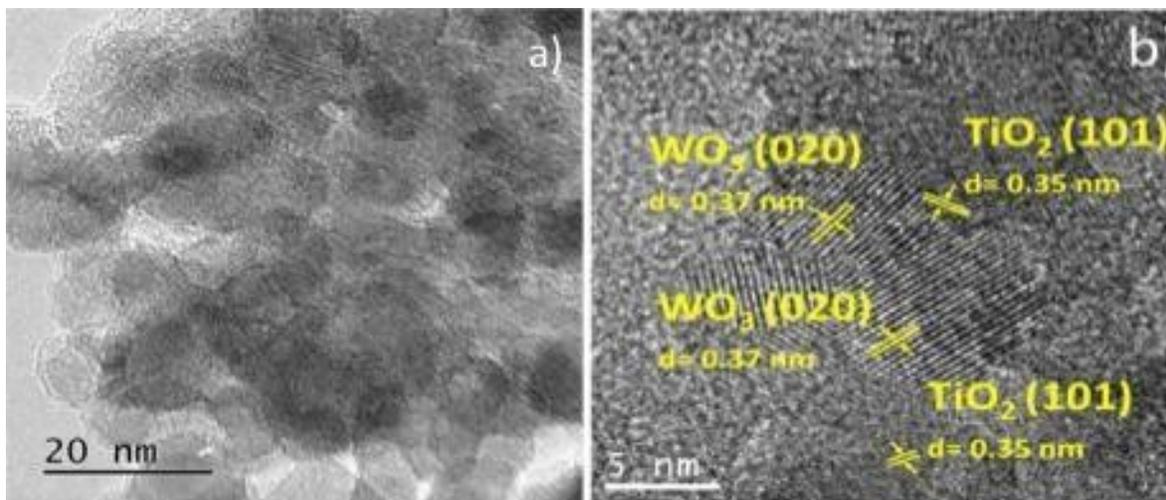


Figura 31. Micrográficas electrónicas de transmisión para a) WO_3 y b) TW3.

La Figura 31 (b) presenta la imagen HRTEM del material TW3, que muestran pequeños nanocristales de WO_3 dispersos de forma esporádica y uniforme sobre la superficie del TiO_2 policristalino, dando como resultado la exposición de ambas fases en la superficie de la muestra TW3. Se calcularon las distancias interplanares y se encontraron dos valores, uno a 0.35 nm que se puede atribuir al plano (101) de la anatasa de TiO_2 y el segundo a 0.37 nm, que corresponde al plano (020) de WO_3 [101,102].

4.2.6 Análisis electroquímico

Se llevaron a cabo pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y fotocorriente para explorar el proceso de la resistencia a la transferencia de carga de los materiales y evaluar su rendimiento en la transferencia de electrones. El radio de área en el gráfico de Nyquist del EIS está directamente relacionado con la tasa de transferencia de carga que se produce en la interfaz de contacto entre el electrodo de trabajo y la solución de electrolito. El radio más pequeño del círculo de Nyquist representa una menor resistencia a la transferencia de carga [103]. Como se puede ver en la Figura 32 a), el radio de área en el EIS de la muestra TW3 fue menor que el del TiO_2 y WO_3 . Una disminución en el semicírculo

observado en la muestra TW3 indica que este material presentó la menor resistencia, lo que podría haber acelerado la separación de los pares de electrones-huecos fotogenerados. Este resultado muestra que la adición de WO_3 al compuesto TW3 puede acelerar la transferencia de electrones al disminuir la tasa de recombinación de huecos de electrones y mejorar la eficiencia de separación. Las respuestas de fotocorriente transitoria se registraron durante ciclos de encendido y apagado de irradiación intermitente de luz UV. La Figura 32 b) muestra las curvas de fotocorriente-tiempo (I-t) para los materiales. Todos los electrodos estudiados exhibieron respuestas de corriente cuando se irradiaron con luz UV ($\lambda = 250 \text{ nm}$), la corriente disminuyó rápidamente a cero tan pronto como se apagó la luz. El nanocompuesto TW3 mostró respuestas de corriente mucho más altas que las de WO_3 y TiO_2 , lo que indica que la adición de WO_3 mejoró la respuesta de fotocorriente. Los resultados electroquímicos demostraron que no solo los huecos y electrones fotogenerados en TW3 se separan de manera eficiente, sino que también poseen una mayor vida útil para reaccionar con el $-\text{OH}$ y el O_2 adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. Estos resultados son consistentes con los resultados de EIS previos y se pueden considerar como evidencia adicional de que WO_3 puede promover de manera más eficiente la transferencia de electrones.

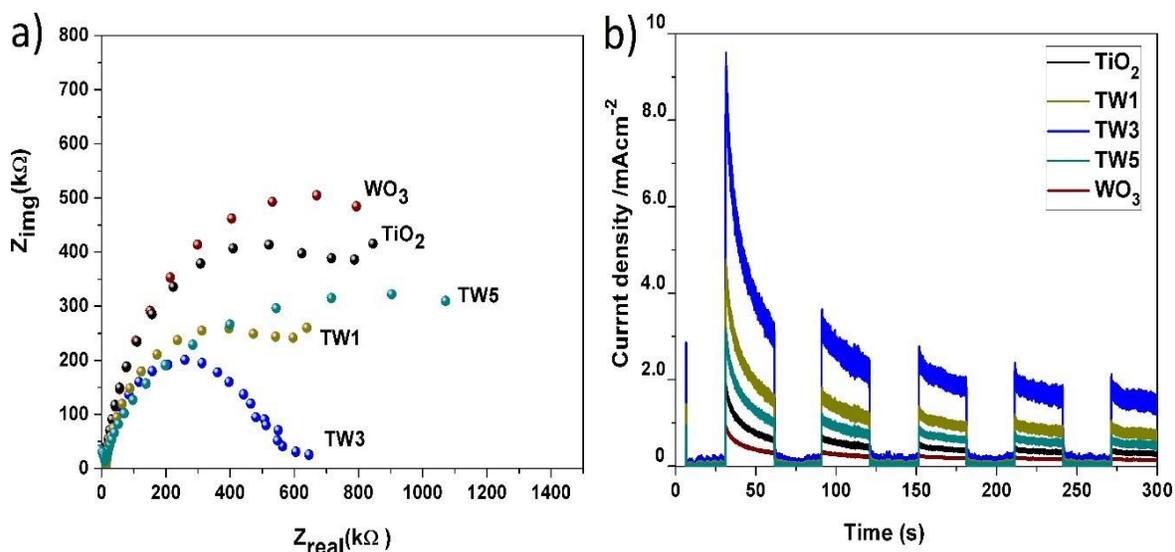


Figura 32. a) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) Gráficos de Nyquist y b) curvas de tiempo de fotocorriente transitoria (I - t) de los materiales sintetizados.

El gráfico de Mott-Shottky (MS) obtenido a partir de la espectroscopia EIS muestra una pendiente positiva en la región lineal de la curva del inverso de la capacitancia cuadrática del semiconductor con respecto al voltaje aplicado (C_{sc}^{-2} vs V_a , en Figura 33 a)) para todos los materiales, lo que confirma que los materiales son semiconductores de tipo n. El valor obtenido del punto de intersección entre la pendiente y el eje de abscisas del gráfico (MS) corresponde al potencial de banda plana (E_{fb}). La densidad de donantes, N_d (cm^{-3}), se estimó utilizando la ecuación (M-S) para semiconductores de tipo n:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_R \epsilon_0} \left[E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right] \dots \dots \dots (41)$$

Donde N_A es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), ϵ_R la permitividad relativa ($TiO_2= 85$ y $WO_3= 50$), ϵ_0 la permitividad de vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), E_m (V) es el potencial al que se realizaron las mediciones, E_{fb} el potencial de banda plana, R la constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y T es la temperatura ($\sim 298 \text{ K}$). Los valores estimados para E_{fb} y N_d calculados para TiO_2 , WO_3 y TW se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Potencial de banda plana (E_{fb}) y Número de densidad donante (N_d) de los materiales sintetizados.

Material	E_{fb} vs (Ag/AgCl/KCl) (V)	N_d ($10^{20} \times cm^{-3}$)
TiO₂	-0.38	0.72
TW1	-0.39	0.81
TW3	-0.63	1.41
TW5	-0.41	0.70
WO₃	-0.14	3.90

Para el TiO_2 , el valor obtenido de E_{fb} fue de -0.38 V, cercano a los valores reportados en la literatura para TiO_2 a pH neutro. Para el WO_3 , el valor obtenido fue de -0.14 V, muy cercano a algunos de los previamente reportados por otros

autores [104]. Para los materiales TW, se observa un desplazamiento de E_{fb} hacia valores más negativos, como se reporta en otros estudios para materiales compuestos [105,106]. En estos materiales, el proceso de síntesis permitió la formación de defectos en los semiconductores, generando un desplazamiento de E_{fb} en TiO_2 , lo que probablemente mejoró la separación de los portadores de carga, aumentando así el comportamiento fotocatalítico del material. Como se muestra en la Tabla 10, al incrementar la cantidad de WO_3 el valor de N_d se desplaza hasta un valor máximo de 1.41 para el material TW3. Este fenómeno ha sido observado en otros estudios con diferentes compuestos y son relacionados con la generación de estados energéticos en las fronteras de grano entre los óxidos, lo cual impacta directamente a las transferencias de carga en la interface [107].

También se realizó un análisis a partir de gráficos de Mott-Schottky (Figura 33 b)) para determinar las posiciones relativas de los bordes de la BC y la BV en los materiales. Se estimó que la E_{fb} calculada para el TiO_2 y el WO_3 fueron de -0.38 y -0.14 V frente a Ag/AgCl (-0.17 y -0.34 V frente a NHE). Se encontró que los valores E_{fb} eran -0.25, -0.63 y -0.37 versus Ag/AgCl (-0.03, -0.42 y -0.170eV versus NHE) para los materiales TW1, TW3 y TW5, respectivamente. Los diagramas de bandas de energía experimentales se realizaron a partir de la estimación de las posiciones aproximadas del borde de banda de los fotocatalizadores sintetizados, basándose en la E_{fb} y los valores de E_g obtenidos de los DRS UV-Vis anteriormente calculado (Figura 29 b)). Como se puede observar, todos los semiconductores exhibieron posiciones de BC y BV adecuadas para realizar la oxidación del agua ($O_2/H_2O = 0.81$ eV). El E_{fb} de TW3 se desplaza negativamente en comparación con el TiO_2 y el WO_3 , lo que indica que el TW3 presenta una posición BC más alta y un poder reductor más fuerte. Por lo tanto, el material TW3 puede participar eficazmente en la reacción de reducción de oxígeno, lo que sugiere que el electrón fotogenerado podría reaccionar teóricamente con el O_2 adsorbido para formar O_2^- . Por otro lado, los diagramas de niveles de energía (Figura 33 b)) muestran que la transferencia de electrones generados desde la BC del TiO_2 a la BC del WO_3 es termodinámicamente

permitida, así como la transferencia de huecos desde la BV del WO₃ a la BV del TiO₂, disminuyendo la tasa de recombinación de huecos y de electrones.

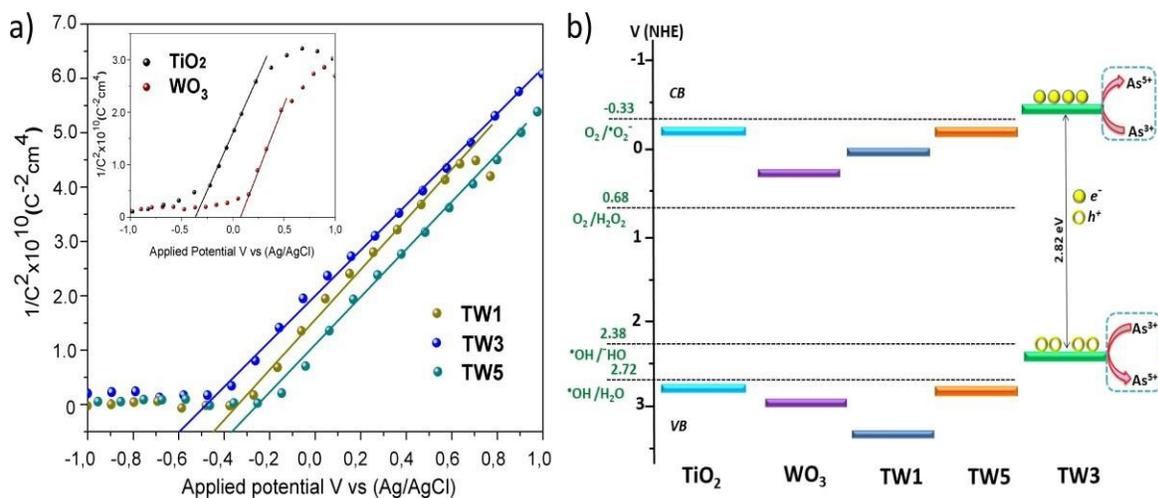


Figura 33. (a) Gráficos de Mott-Schottky y (b) Diagramas experimentales de posición de bandas de energía de fotocatalizadores de TiO₂, WO₃, TW1, TW3 y TW5. Saber unidades de capacitancia

4.2.7 Evaluación fotocatalítica en la oxidación de As(III)

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en la reacción de oxidación de As(III) en As(V), las cuales se llevaron a cabo bajo irradiación UV con una concentración inicial de As(III)= 25 ppm, pH= 7 ±0.2 , T= 18 ±5 °C y carga de fotocatalizador= 1g L⁻¹. Las alícuotas extraídas de las suspensiones fueron analizadas por medio de la espectrofotometría UV-Vis, siguiendo una longitud de onda de 870 nm (Figura 34).

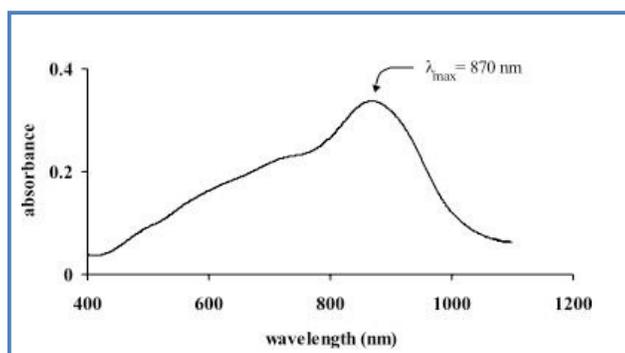


Figura 34. Espectro UV-Vis de As(V) a 870 nm [80].

Se realizó en primera instancia una reacción sin fotocatalizador (fotólisis), con el fin de estimar la contribución en la oxidación directa de As(III) con iluminación UV. De acuerdo con el resultado obtenido en la Figura 35 no se observó ninguna disminución considerable en la concentración de As(III) y tampoco hubo formación de especies de As(V) después de 60 minutos con iluminación, lo que indica que la oxidación de As(III) no puede llevarse a cabo por si sola sin la ayuda de un fotocatalizador.

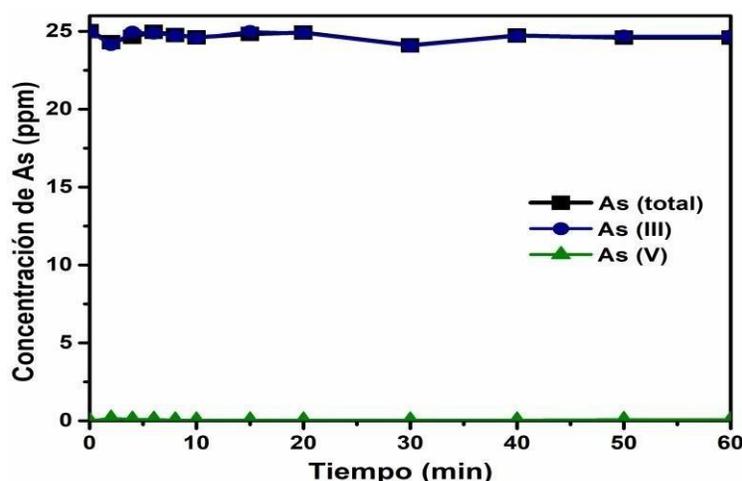


Figura 35. Reacción de oxidación de As(III) en ausencia de fotocatalizador (fotólisis) bajo irradiación UV.

4.2.7.1 Efecto del pH

Recordando que el estado de oxidación y la movilidad de las especies de As están ligados principalmente por las condiciones redox, un parámetro importante a considerar fue el pH de la suspensión inicial, ya que este determina no solo la carga en la superficie del semiconductor, sino también la especiación del compuesto. Por esta razón se realizó un estudio comparativo entre el pH de la suspensión inicial de As(III) con el material TiO₂ sol-gel, con el fin de encontrar un porcentaje mayor en la oxidación de As(III) con respecto del tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 36 (a-c).

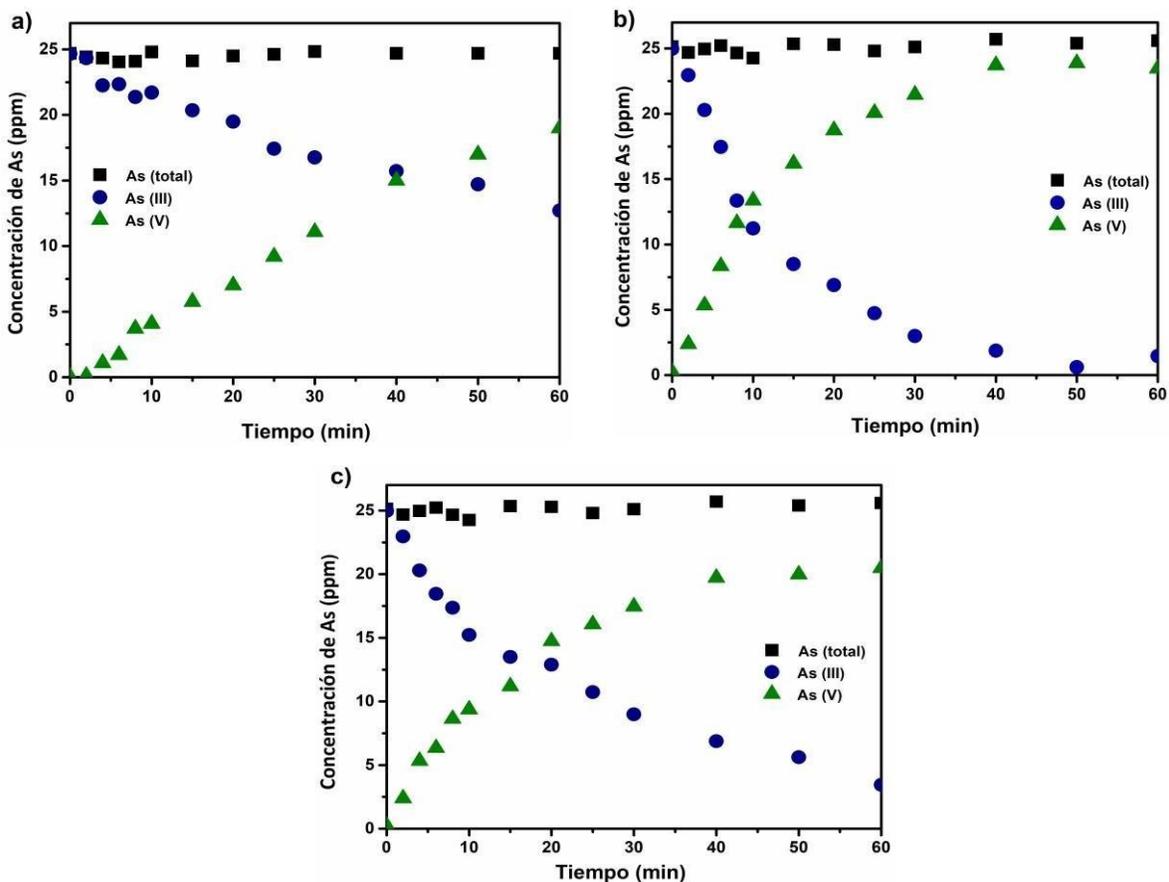


Figura 36. Variación del pH inicial en la solución de As(III) a) pH=3, b) pH=7 y c) pH=11 utilizando el material TiO_2 .

Después de un periodo de iluminación de 60 min a pH= 3, la oxidación de As(III) alcanzó únicamente un porcentaje de conversión del 48%, por otro lado, la formación de especies As(V) exhibió un porcentaje máximo de 79% (Tabla 11). En contraste, para el caso en el que la suspensión inició a pH= 7, la oxidación de As(III) se llevó de manera completa en un tiempo de 50 min y el porcentaje de conversión a especies de As(V) fue de 94%. Finalmente, a pH=11 inicial la oxidación de As(III) alcanzó un máximo de conversión de 84% y por su parte la conversión a especies de As(V) exhibió un porcentaje menor de 80%, un porcentaje muy similar con respecto a la reacción con pH=3. Esto se pudo deber a que a este pH las especies de As se encuentran mayormente en la forma aniónica H_2AsO_3^- , la cual está presente en un porcentaje muy bajo de acuerdo al diagrama

de especiación [108]. De acuerdo a estos resultados, el pH inicial en la suspensión establecido para llevar a cabo las reacciones fue de 7, observándose mayores actividades fotocatalíticas en la oxidación de As(III), lo cual concuerda con lo reportado por distintos autores [26,109,110].

Tabla 11. Porcentaje de conversión a distintos pH en la suspensión inicial de As(III) para el material TiO₂ sol-gel.

Material	pH=3	pH=7	pH=11
As(III)	48%	100%	84%
As(V)	79%	94%	80%

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras TW a partir de la oxidación de As(III) se muestra en la Figura 37 (a-c), de acuerdo a los parámetros definidos anteriormente. Cuando se utilizó el material TW1 la tasa de oxidación de As(III) fue de 92% en un tiempo de 50 min, y la conversión de As(V) alcanzó un máximo de 90%. A diferencia del material TW1, se detectó una disminución de la concentración de As(III) a 0 ppm cuando se utilizó el material TW3 en un tiempo de 25 min, así como una generación de especies de As(V) en un porcentaje de 98%. Por último, la tasa de oxidación fotocatalítica de As(III) exhibida por la nanoestructura TW5, muestra una disminución de As(III) de un 100% en un tiempo de 40 min y una conversión de As(V) de 92%.

En particular, la Figura 37 muestra que el material TW3 requiere solo la mitad del tiempo para llevar a cabo la completa oxidación de As(III) en comparación con el material TW1, el cual presenta resultados muy similares con respecto al material TiO₂ sol-gel. Estos resultados son de gran importancia debido a que comúnmente la oxidación de As(III) se lleva a cabo en tiempos mayores a los 60 min [28,111,112] lo que significa que los materiales WO₃/TiO₂ lograron disminuir más del 50% el tiempo de conversión de As(III) en As(V).

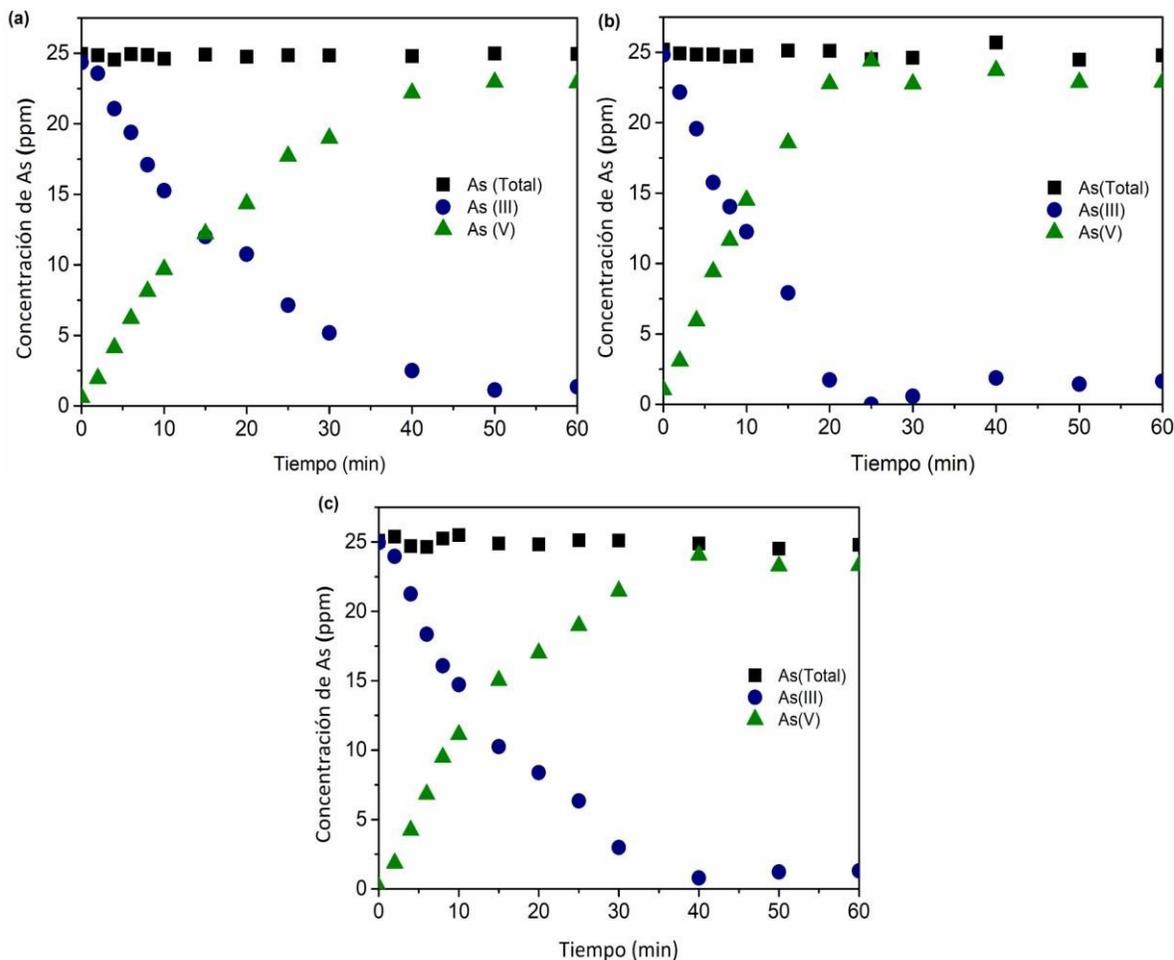


Figura 37. Oxidación fotocatalítica de As(III) en As(V) (60 min, irradiación UV, pH = 7) por (a) TW1, (b) TW3 y (c) TW5.

Por último, en la Figura 38 se muestra la conversión de As(III) y As(V) para todos los semiconductores en un tiempo específico de 25 minutos. Como puede observarse, el material TW3 exhibió los mejores resultados tanto en oxidación de As(III) como en generación de especies de As(V), alcanzando una conversión máxima del 98%. Los resultados para los materiales TiO₂, TW1 y TW5 fueron 70, 72 y 78%, respectivamente. Estos resultados, complementados con la caracterización de los nanomateriales, indican claramente que la heterounión TW3 resultó ser el material óptimo y que la adición de esta cantidad de WO₃ mejora la eficiencia de oxidación fotocatalítica de As(III) con respecto a los demás materiales.

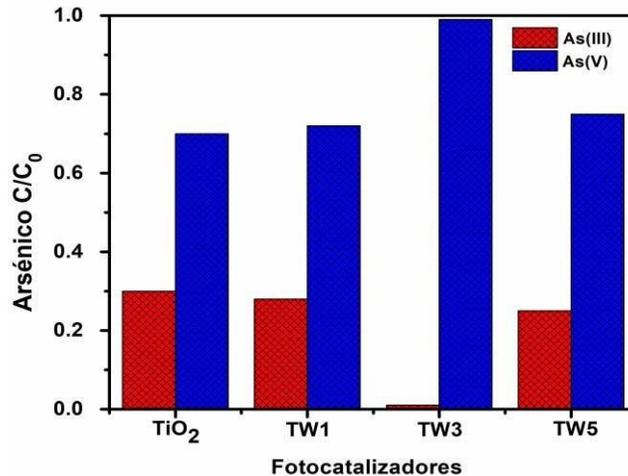


Figura 38. Disminución del As (III) en 25 minutos de reacción.

4.2.8 Mecanismo de reacción

Con base en los resultados experimentales anteriores, un posible esquema fotocatalítico (Figura 39) para la oxidación de As(III) utilizando el material TW3 podría describirse de la siguiente manera:

Bajo iluminación con luz ultravioleta, los electrones se excitan y transfieren desde la BV a la BC del TW3, dejando huecos cargados positivamente en la BV. Los electrones transferidos a la BC de WO₃ pueden reaccionar rápidamente con O₂ para producir O₂⁻, debido a un potencial de borde BC más negativo que el TW3 (-0.42 eV) con respecto al potencial estándar del par O₂/O₂⁻ (-0.33 eV) [112], el O₂⁻ podría reaccionaría directamente con el As(III), o sería reducido por otro electrón de la BC para generar H₂O₂, a su vez sería reducido aún más por otro electrón de la BC que genere •OH. Los huecos fotoinducidos de la BV del TiO₂ pueden reaccionar con las moléculas de -OH adsorbidas y oxidarse para producir •OH según el potencial de borde BV de TW3 (2.40 eV), que es más positivo que los potenciales redox estándar de •OH/-OH (2.38 eV) [113]. Además, los fotohuecos en la BV del TW3 pueden reaccionar directamente, oxidando moléculas de As(III) adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. Los radicales O₂⁻ y los huecos serían las principales especies oxidativas reactivas relacionadas con la alta actividad fotocatalítica mostrada por el material TW3 en el proceso de la oxidación fotocatalítica del As(III) [24].

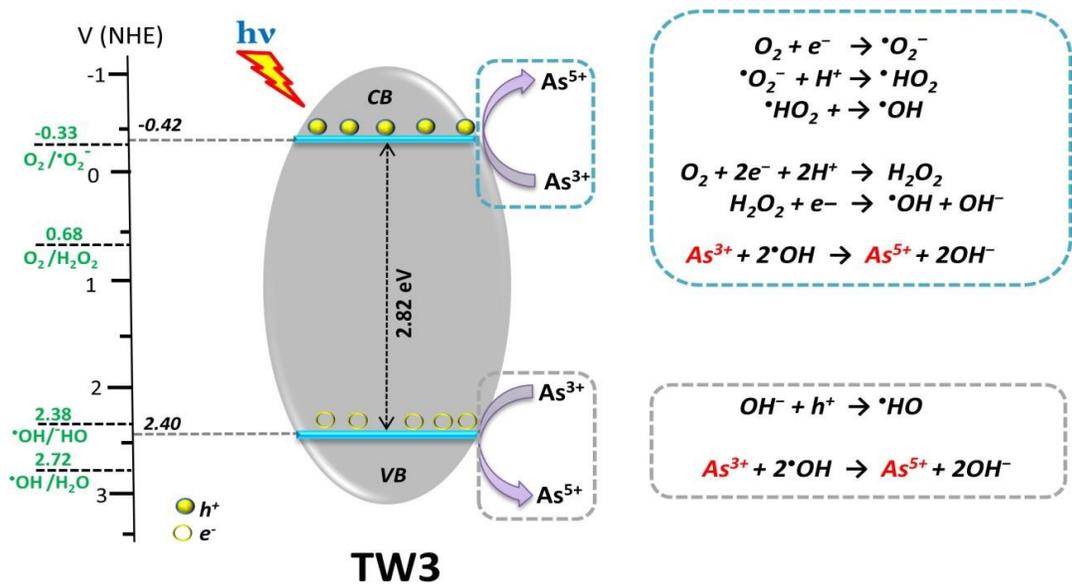


Figura 39. Mecanismo propuesto para la oxidación fotocatalítica de As(III) por el fotocatalizador TW3 bajo irradiación de luz UV.

Capítulo V: Conclusiones

5.1 Producción de Hidrógeno

Mediante el proceso sol-gel se logró el acoplamiento de materiales compuestos de TiO_2 con diferentes contenidos al 3, 5 y 10% Ga_2O_3 en peso. Se utilizó además, la fase β del Ga_2O_3 , la cual ha sido reportada como la más eficiente fotocatalíticamente en comparación con sus polimorfos, con el propósito de analizar sus distintas propiedades en la reacción de producción de H_2 .

Los materiales compuestos TGa presentaron una mayor eficiencia fotocatalítica en la producción de hidrógeno comparados con los materiales de referencia TiO_2 y Ga_2O_3 . Esta mejora puede relacionarse a tamaños de cristalito menores, los cuales oscilaron entre los 14-9 nm. Así mismo, presentaron un aumento del área superficial específica en todos los materiales. Se observó además, una disminución del valor de la banda de energía prohibida conforme aumentó la concentración de Ga_2O_3 , lo cual se pudo relacionar con las transiciones debidas a los niveles de defectos observados en los espectros PL de todos los materiales TGa.

En esta investigación se logró encontrar que la relación óptima para la producción de H_2 fue utilizando el material compuesto TGa5, con un tamaño de cristalito a 12 nm, área superficial de 100 g/cm^3 y un valor de ancho de banda prohibida de 3.0 eV. La disminución en el mecanismo de recombinación radiativa de este material se corroboró mediante el estudio de PL, donde se pudo observar que la banda a 421 nm, atribuida a la recombinación entre estados interfaciales ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), fue menor para el material TGa5 en comparación con los materiales TGa3 y TGa10. Lo cual indica que a esta concentración la reducción de las dimensiones y la mezcla de los cristallitos de TiO_2 y Ga_2O_3 promovió un acoplamiento ideal en la interface, así como la introducción de niveles que mejoraron tanto su absorción en el rango UV como el aprovechamiento de los pares fotogenerados, como se apreció en las tasas de producción de H_2 .

A pesar de presentar una mayor área superficial y menor tamaño de cristalito, un exceso de Ga_2O_3 en el material TGA10 posiblemente promovió la formación de aglomerados en la superficie del TiO_2 provocando una mayor recombinación radiativa y disminución de la transferencia de carga a la superficie, lo que ocasionó el decaimiento de la actividad fotocatalítica.

La tasa de evolución de H_2 en el material TGA5 alcanzó un máximo de $243 \mu\text{mol/h}$, aproximadamente ocho veces mayor que la del TiO_2 sol-gel. Este aumento en el rendimiento fotocatalítico del H_2 está relacionado con el efecto sinérgico positivo entre el Ga_2O_3 y el TiO_2 , ya que logró suprimir eficientemente la recombinación de pares ($e^- - h^+$), mejorar la transferencia de carga interfacial y proporcionar un mayor número de sitios de adsorción activos y centros de reacción fotocatalíticos. El uso de especies activas (agentes de sacrificio) como el metanol, mejoró adicionalmente la eficiencia de separación de carga para generar H_2 , debido a su acción como donador de e^- acelerando las reacciones de oxidación.

5.2 Oxidación fotocatalítica de As(III)

Los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel exhibieron una notable actividad hacia la oxidación fotocatalítica de arsenito bajo radiación UV. La baja concentración del WO_3 permitió la formación de materiales acoplados TW que favorecieron la cristalización de la fase anatasa en los polvos sintetizados. Esto permitió además que los materiales presentaran la formación de heterouniones y mejorarán sus propiedades ópticas y los procesos de transferencia de carga entre los óxidos.

A pesar de no poder observar la presencia de WO_3 en los materiales TW por rayos-X, la contribución de este óxido se logró evidenciar mediante los espectros UV-Vis, principalmente en los materiales TW3 y TW5, donde se observó el incremento en la absorción y un ligero corrimiento del borde de absorción hacia la región del visible. Por la similitud en los valores de tamaño de cristalito y área superficial en los materiales TW, se podría sugerir que no hay una relación directa con la eficiencia en el proceso de oxidación de As. Sin embargo, los resultados de

la caracterización óptica y electroquímica sí reflejaron una diferencia entre los materiales al momento de su evaluación en la reacción de oxidación. En el análisis comparativo de varias muestras activas, las eficiencias fotocatalíticas efectivas fueron las siguientes:



Como se logró observar, el material TW3 exhibió los mejores resultados tanto en oxidación de As(III) como en generación de especies de As(V), alcanzando una conversión máxima del 98%. La mejora fotocatalítica en el material TW3 se pudo atribuir a una mayor absorción en el rango del UV, así como la generación de estados energéticos más eficientes dentro del ancho de banda, lo que disminuyó la recombinación de los pares electrón-hueco. Por otro lado, a partir de los gráficos de Nyquist se encontró que el material TW3 fue el que presentaba una menor resistencia a los procesos de transferencia de carga, lo que benefició a que los electrones acumulados en la banda de conducción del TW3 pudieran ser empleados de manera más eficiente por moléculas de oxígeno para la generación de radicales superóxido y su posterior uso en la oxidación de As(III), como se planteó en el mecanismo propuesto. Mediante el gráfico de Mott-Schottky se encontró un valor N_d más alto con respecto a los demás materiales, lo que sugiere mayor generación de estados energéticos en las fronteras de grano entre los óxidos, lo cual beneficia directamente a las transferencias de carga en la interface (WO_3/TiO_2).

Mediante la estandarización del método azul de molibdeno se logró el análisis en la reacción de oxidación de As(III), lo que permitió evaluar la efectividad del tratamiento mediante el uso de una técnica accesible para cualquier laboratorio. Se encontró que el valor del pH inicial de la reacción debía llevarse a cabo principalmente a 7 ± 0.2 para obtener mejores rendimientos, así como mantener al sistema experimental anóxico, ya que el O_2 es una fuente importante de radicales utilizados para la oxidación del As(III). Los resultados obtenidos indican que las nanopartículas WO_3/TiO_2 pueden servir como un fotocatalizador capaz y

prometedor en la oxidación de aguas contaminadas con As, logrando una conversión completa de As(III) en solo 25 minutos, lo que significa el 50% menos de tiempo en comparación con lo reportado actualmente.

5.3 Perspectivas

Algunas actividades futuras planteadas son las siguientes:

- Estudio de nuevos polvos semiconductores mediante la adición de metales de transición en la matriz de TiO_2 , para su aplicación bajo luz UV o luz visible.
- Determinación de las principales especies reactivas en la reacción de oxidación de As(III) por medio de espectroscopia de fluorescencia.
- Estudio por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para corroborar el estado de oxidación de las especies antes y después de la reacción de oxidación de As(III).
- Realización de ciclos de reacción, para determinar el grado de eficiencia en los nanomateriales.
- Realizar el análisis de las especies de arsénico generadas bajo otras técnicas como HPLC o espectroscopia de absorción atómica, con el fin de identificar a intermediarios presentes durante la reacción.

Capítulo VI: Bibliografía

Capítulo VI: Bibliografía

- [1] G. Arriola-Garcia, E. Chen, W. De Luna, and M. Daniel, "A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability," *Energy*, vol. 217, no. 119384, p. 101016, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119384.
- [2] US Energy Information Administration (EIA), "International Energy Outlook 2017 Overview," *Int. Energy Outlook 2017*, vol. IEO2017, no. 2017, p. 143, 2017.
- [3] J. H. Montoya, L. C. Seitz, P. Chakthranont, A. Vojvodic, T. F. Jaramillo, and J. K. Nørskov, "Materials for solar fuels and chemicals," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 70-81, 2016, doi: 10.1038/nmat4778.
- [4] F. Dawood, M. Anda, and G. M. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 7, pp. 3847-3869, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [5] S. Choudhary *et al.*, "Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting - A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, pp. 18713-18730, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.028.
- [6] I. Vincent and D. Bessarabov, "Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. May, pp. 1690-1704, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.258.
- [7] J. Liu, X. Duan, Z. Yuan, Q. Liu, and Q. Tang, "Experimental study on the performance, combustion and emission characteristics of a high compression ratio heavy-duty spark-ignition engine fuelled with liquefied methane gas and hydrogen blend," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 124, pp. 585-594, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.067.
- [8] D. Parra, X. Zhang, C. Bauer, and M. K. Patel, "An integrated techno-economic and life cycle environmental assessment of power-to-gas systems," *Appl. Energy*, vol. 193, pp. 440-454, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.02.063.
- [9] S. A. Sherif, F. Barbir, and T. N. Veziroglu, "Wind energy and the hydrogen economy-review of the technology," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 647-660, 2005, doi: 10.1016/j.solener.2005.01.002.
- [10] R. Kumar, A. Kumar, and A. Pal, "An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.793.
- [11] A. A. Ismail and D. W. Bahnemann, "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 85-101, 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.04.037.
- [12] M. B. Shakoor *et al.*, "Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water," *Environ. Int.*, vol. 123, no. December 2018, pp. 567-579, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2018.12.049.
- [13] N. L. Wu and M. S. Lee, "Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.

-
- 29, no. 15, pp. 1601-1605, 2004, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.013.
- [14] C. H. Liao, C. W. Huang, and J. C. S. Wu, "Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting," *Catalysts*, vol. 2, no. 4, pp. 490-516, 2012, doi: 10.3390/catal2040490.
- [15] K. K. Patra, B. D. Bhuskute, and C. S. Gopinath, "Possibly scalable solar hydrogen generation with quasi-artificial leaf approach," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1-9, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06849-x.
- [16] D. Guerrero-Araque and P. Acevedo-Peña, "SnO₂-TiO₂ structures and the effect of CuO, CoO metal oxide on photocatalytic hydrogen production," *JJ Chem Technol Biotechnol*, vol. 28, no. 3, pp. 303-325, 2007, doi: 10.1002/j.
- [17] S. Ghosh and A. P. Das, "Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review," *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 97, no. 5, pp. 491-514, 2015, doi: 10.1080/02772248.2015.1052204.
- [18] C. Janáky, K. Rajeshwar, N. R. De Tacconi, W. Chanmanee, and M. N. Huda, "Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation," *Catal. Today*, vol. 199, no. 1, pp. 53-64, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.07.020.
- [19] N. M. Gupta, "Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. July, pp. 585-601, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.086.
- [20] M. Alarcón, L. Leal, I. Martín, S. Miranda, and A. Benavides, *Arsénico en Agua: presencia, cuantificación analítica y mitigación*, vol. 2. 2013.
- [21] garcia salcedo José Javier, olivas meza Guillermina, H. serrano Maria Concepcion, sanmiguel salazar maria francisca, and gonzalez diaz Nancy, "Alteraciones electroneuromiográficas en pacientes con hidroarsenicismo crónico regional endémico en la Comarca Lagunera," *Rev. Mex. Med. Física y Rehabil.*, vol. 15, no. 3-4, pp. 75-78, 2003.
- [22] M. I. Litter, M. A. Armienta, and S. S. Farías, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. 2009.
- [23] T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay, and I. Azni, "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview," *Desalination*, vol. 217, no. 1-3, pp. 139-166, 2007, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.015.
- [24] T. Xu, P. V. Kamat, and K. E. O'Shea, "Mechanistic evaluation of arsenite oxidation in TiO₂ assisted photocatalysis," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 40, pp. 9070-9075, 2005, doi: 10.1021/jp054021x.
- [25] J. Bundschuh, M. I. Litter, H. B. Nicolli, J. Hoinkis, and P. Bhattacharya, "Identifying occurrences of groundwater arsenic in Latin America: A continent-wide problem and challenge," *Arsen. Geosph. Hum. Dis. As 2010 - 3rd Int. Congr. Arsen. Environ.*, no. May 2014, pp. 512-516, 2010.
- [26] M. A. Ferguson, M. R. Hoffmann, and J. G. Hering, "TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 1880-1886, 2005, doi: 10.1021/es048795n.
- [27] H. Yang, W. Y. Lin, and K. Rajeshwar, "Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 123, no. 1-3, pp. 137-143,

-
- 1999, doi: 10.1016/S1010-6030(99)00052-0.
- [28] F. S. Zhang and H. Itoh, "Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent," *Chemosphere*, vol. 65, no. 1, pp. 125-131, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.027.
- [29] S. A. K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, and J. Zhang, "WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 3, pp. 906-915, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.11.065.
- [30] A. A. Ismail, I. Abdelfattah, A. Helal, S. A. Al-Sayari, L. Robben, and D. W. Bahnemann, "Ease synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance for photodegradation of herbicide imazapyr under visible light and UV illumination," *J. Hazard. Mater.*, vol. 307, pp. 43-54, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.041.
- [31] V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, A. Eliyas, and G. L. Puma, "Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 327, no. 1-2, pp. 51-57, 2010, doi: 10.1016/j.molcata.2010.05.012.
- [32] H. Shen, I. R. Ie, C. S. Yuan, and C. H. Hung, "The enhancement of photo-oxidation efficiency of elemental mercury by immobilized WO₃/TiO₂ at high temperatures," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 195, pp. 90-103, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.045.
- [33] J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, I. Poullos, and S. Sotiropoulos, "Enhanced photocatalytic activity of electrosynthesised tungsten trioxide-titanium dioxide bi-layer coatings under ultraviolet and visible light illumination," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 3, pp. 365-370, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.09.028.
- [34] A. Rampaul, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills, and N. Elliott, "Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts," *Polyhedron*, vol. 22, no. 1, pp. 35-44, 2003, doi: 10.1016/S0277-5387(02)01333-5.
- [35] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review," *Water Res.*, vol. 139, pp. 118-131, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042.
- [36] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 219, pp. 189-207, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
- [37] M. I. Litter, *Treatment of Chromium, Mercury, Lead, Uranium, and Arsenic in Water by Heterogeneous Photocatalysis*, First Edit., vol. 36, no. 09. Elsevier, 2009.
- [38] S. N. Ahmed and W. Haider, "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 34, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aac6ea.
- [39] S. Aoudj, N. Drouiche, and A. Khelifa, *Emerging contaminants remediation by heterogeneous photocatalysis*. Elsevier Inc., 2019.
- [40] Y. Qin, M. Hao, and Z. Li, *Metal-organic frameworks for photocatalysis*, vol.

-
31. 2020.
- [41] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, and C. Richter, "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 1, pp. 1-15, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00315-0.
- [42] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 24, pp. 16-42, 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [43] X. Li, J. Yu, and C. Jiang, *Principle and surface science of photocatalysis*, vol. 31. 2020.
- [44] B. Liu, X. Zhao, I. P. Parkin, and K. Nakata, *Charge carrier transfer in photocatalysis*, vol. 31. 2020.
- [45] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: physics and materials properties*, no. vol. 3. 2010.
- [46] J. P. Mckelvey, *Solid state and semiconductor physics*, vol. 66. 1996.
- [47] J. M. Fiore, *Semiconductor Devices: Theory and Application*. 2020.
- [48] F. Opoku, K. K. Govender, C. G. C. E. van Sittert, and P. P. Govender, "Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants," *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 1, no. 7, p. 1700006, 2017, doi: 10.1002/adsu.201700006.
- [49] I. Ali, M. Suhail, Z. A. Alothman, and A. Alwarthan, "Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 53, pp. 30125-30147, 2018, doi: 10.1039/c8ra06517a.
- [50] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, "Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 50, pp. 1-26, 2019, doi: 10.1002/adma.201901997.
- [51] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- [52] J. E. S. Haggerty *et al.*, "High-fraction brookite films from amorphous precursors," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1-11, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15364-y.
- [53] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy, "Electronic structure of anatase TiO₂ oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 6, pp. 2945-2951, 1994, doi: 10.1063/1.356190.
- [54] W. Guo, Y. Guo, H. Dong, and X. Zhou, "Tailoring the electronic structure of β -Ga₂O₃ by non-metal doping from hybrid density functional," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 5817-5825, 2015, doi: 10.1039/c4cp05637j.
- [55] B. Bayraktaroglu, "Assessment of Ga₂O₃ Technology," *APL Mater.*, pp. 1-95, 2017, doi: 10.1063/1.5054395.
- [56] M. Navarrete, S. Cipagauta-Díaz, and R. Gómez, "Ga₂O₃/TiO₂ semiconductors free of noble metals for the photocatalytic hydrogen production in a water/methanol mixture," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 94, no. 11, pp. 3457-3465, 2019, doi: 10.1002/jctb.5967.
- [57] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, and M. Sriyudthsak, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method," *Ceram. Int.*, vol.

-
- 33, no. 6, pp. 931-936, 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.02.007.
- [58] M. M. Momeni, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of titania nanotube arrays decorated with tungsten trioxide," *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 45, no. 11, pp. 2779-2783, 2016, doi: 10.1016/s1875-5372(17)30039-5.
- [59] C. C. Mardare and A. W. Hassel, "Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 216, no. 12, pp. 1-16, 2019, doi: 10.1002/pssa.201900047.
- [60] F. Riboni, L. G. Bettini, D. W. Bahnemann, and E. Selli, "WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides," *Catal. Today*, vol. 209, pp. 28-34, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.01.008.
- [61] N. A. Ramos-Delgado, L. Hinojosa-Reyes, I. L. Guzman-Mar, M. A. Gracia-Pinilla, and A. Hernández-Ramírez, "Synthesis by sol-gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide," *Catal. Today*, vol. 209, pp. 35-40, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.11.011.
- [62] G. R. Bamwenda and H. Arakawa, "Visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 210, no. 1-2, pp. 181-191, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00796-1.
- [63] N. Fajrina and M. Tahir, "A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 2, pp. 540-577, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
- [64] R. Li and C. Li, *Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts*, 1st ed., vol. 60. Elsevier Inc., 2017.
- [65] X. Zong and C. Li, *Photocatalytic water splitting on metal oxide-based semiconductor photocatalysts*, vol. 1. Elsevier Inc., 2018.
- [66] T. Hisatomi and K. Domen, "Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts," *Nat. Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 387-399, 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0242-6.
- [67] M. L. Chen, L. Y. Ma, and X. W. Chen, "New procedures for arsenic speciation: A review," *Talanta*, vol. 125, pp. 78-86, 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.02.037.
- [68] M. E. Morgada, I. K. Levy, V. Salomone, S. S. Farías, G. López, and M. I. Litter, "Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids," *Catal. Today*, vol. 143, no. 3-4, pp. 261-268, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.09.038.
- [69] C. S. Pérez Coll, C. Pabón-Reyes, J. M. Meichtry, and M. I. Litter, "Monitoring of toxicity of As(V) solutions by AMPHITOX test without and with treatment with zerovalent iron nanoparticles," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 60, no. January, pp. 138-145, 2018, doi: 10.1016/j.etap.2018.04.018.
- [70] W. Zhang *et al.*, "Enhanced removal of arsenite and arsenate by a multifunctional Fe-Ti-Mn composite oxide: Photooxidation, oxidation and adsorption," *Water Res.*, vol. 147, pp. 264-275, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.10.001.
- [71] J. Ma, M. K. Sengupta, D. Yuan, and P. K. Dasgupta, "Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-

-
- atomic spectrometric methods,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 831, pp. 1-23, 2014, doi: 10.1016/j.aca.2014.04.029.
- [72] Z. Gong, X. Lu, M. Ma, C. Watt, and X. C. Le, “Arsenic speciation analysis,” *Talanta*, vol. 58, no. 1, pp. 77-96, 2002, doi: 10.1016/S0039-9140(02)00258-8.
- [73] M. E. Pena, G. P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, and X. Meng, “Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide,” *Water Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 2327-2337, 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.04.006.
- [74] S. Dervin and S. C. Pillai, “An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels,” no. February, pp. 1-22, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-50144-4_1.
- [75] B. G. Rao, D. Mukherjee, and B. M. Reddy, *Novel approaches for preparation of nanoparticles*. Elsevier Inc., 2017.
- [76] R. D. Gonzalez, T. Lopez, and R. Gomez, “Sol-gel preparation of supported metal catalysts,” *Catal. Today*, vol. 35, no. 3, pp. 293-317, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00162-9.
- [77] C. Jeffrey Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.pdf*.
- [78] D. O’Hare, “Hydrothermal Synthesis,” *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pp. 3989-3992, 2001, doi: 10.1016/b0-08-043152-6/00701-4.
- [79] S. H. Feng and G. H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*. 2017.
- [80] V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, and J. C. Bollinger, “Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method,” *Talanta*, vol. 61, no. 3, pp. 267-276, 2003, doi: 10.1016/S0039-9140(03)00274-1.
- [81] A. N. Banerjee, S. W. Joo, and B. K. Min, “Photocatalytic degradation of organic dye by sol-gel-derived gallium-doped anatase titanium oxide nanoparticles for environmental remediation,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/201492.
- [82] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, and J. Rouquerol, “IUPAC Recommendations Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems,” *Stud. Surf. Sci. Catal. Anal. Chem. Amb. Chem.-Ing.-Tech. Holmen Appl. Catal. A Ind. Eng. Chem. Res. J. Van Doorn J. A. Moulijn, G. Djega-Mariadassou Appl. Catal*, vol. 37, no. 24, pp. 515-531, 1988.
- [83] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [84] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, and C. Trapalis, “Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 249, no. 1-2, pp. 135-142, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.01.003.
- [85] J. Zhang *et al.*, “Growth and spectral characterization of β -Ga₂O₃ single crystals,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 12, pp. 2448-2451, 2006, doi: 10.1016/j.jpcs.2006.06.025.
- [86] Y. Hou, L. Wu, X. Wang, Z. Ding, Z. Li, and X. Fu, “Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air,” *J. Catal.*, vol. 250, no. 1, pp. 12-18, 2007, doi:

-
- 10.1016/j.jcat.2007.05.012.
- [87] Q. Liu *et al.*, "Fabrication of Ag/AgBr/Ga₂O₃ heterojunction composite with efficient photocatalytic activity," *Mol. Catal.*, vol. 432, pp. 57-63, 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2017.02.021.
- [88] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, and G. Busca, "The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy," *Catal. Letters*, vol. 56, no. 1, pp. 29-33, 1998, doi: 10.1023/A:1019076121915.
- [89] Q. R. López González, "Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición .," pp. 1-165, 2011.
- [90] S. Kumar, V. Sharma, K. Bhattacharyya, and V. Krishnan, "N-doped ZnO-MoS₂ binary heterojunctions: The dual role of 2D MoS₂ in the enhancement of photostability and photocatalytic activity under visible light irradiation for tetracycline degradation," *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 6, pp. 1093-1106, 2017, doi: 10.1039/c6qm00274a.
- [91] Y. Min, G. He, Q. Xu, and Y. Chen, "Dual-functional MoS₂ sheet-modified CdS branch-like heterostructures with enhanced photostability and photocatalytic activity," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 8, pp. 2578-2584, 2014, doi: 10.1039/c3ta14240j.
- [92] W. Fan, Q. Zhang, and Y. Wang, "Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, pp. 2632-2649, 2013, doi: 10.1039/c2cp43524a.
- [93] P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, and S. Kaneco, "Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution using ZnO with simultaneous photodeposition of Cu," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 11840-11846, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.131.
- [94] D. K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, and S. Lettieri, "Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO₂," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 16, pp. 9011-9021, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00321.
- [95] N. D. Abazović, M. I. Čomor, M. D. Dramićanin, D. J. Jovanović, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljković, "Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25366-25370, 2006, doi: 10.1021/jp064454f.
- [96] S. Mathew *et al.*, "UV-visible photoluminescence of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method," *J. Fluoresc.*, vol. 22, no. 6, pp. 1563-1569, 2012, doi: 10.1007/s10895-012-1096-3.
- [97] H. Wang, G. Yi, M. Tan, X. Zu, H. Luo, and X. Jiang, "Initial reactant controlled synthesis of double layered TiO₂ nanostructures and characterization of its spectra of absorption and photoluminescence," *Mater. Lett.*, vol. 148, pp. 5-8, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.02.011.
- [98] F. Riboni, M. V. Dozzi, M. C. Paganini, E. Giamello, and E. Selli, "Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ mixed oxides in formic acid oxidation," *Catal. Today*, vol. 287, pp. 176-181, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.12.031.

-
- [99] G. E. Cynthia Adriana, "Adsorción de compuestos clorados en sílices dopadas: Cu/SiO₂, Fe/SiO₂ y Ag/SiO₂ para aplicaciones ambientales," Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2019.
- [100] N. A. Ramos-Delgado, "Síntesis vía Sol-Gel y caracterización morfológica y estructural del fotocatalizador TiO₂ modificado con WO₃." 2012.
- [101] S. Cipagauta-Díaz, A. Estrella-González, and R. Gómez, "Heterojunction formation on InVO 4/N-TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity for reduction of 4-NP," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 89, no. March 2018, pp. 201-211, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.09.017.
- [102] F. Shi *et al.*, "Hydrothermal synthesis of mesoporous WO₃/TiO₂ powders with enhanced photocatalytic activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 1435-1441, 2015, doi: 10.1016/j.appt.2015.07.019.
- [103] L. Fu, T. Xia, Y. Zheng, J. Yang, A. Wang, and Z. Wang, "Preparation of WO₃-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic property," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5903-5908, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.022.
- [104] A. Gomis-Berenguer, J. Iniesta, D. Fermín, and C. Ania, "Photoelectrochemical Response of WO₃/Nanoporous Carbon Anodes for Photocatalytic Water Oxidation," *C*, vol. 4, no. 3, p. 45, 2018, doi: 10.3390/c4030045.
- [105] J. Hu, L. Wang, P. Zhang, C. Liang, and G. Shao, "Construction of solid-state Z-scheme carbon-modified TiO₂/WO₃ nanofibers with enhanced photocatalytic hydrogen production," *J. Power Sources*, vol. 328, pp. 28-36, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.001.
- [106] A. M. Huerta-Flores, N. A. García-Gómez, S. M. De La Parra-Arciniega, and E. M. Sánchez, "Fabrication and characterization of a nanostructured TiO₂/In₂S₃-Sb₂S₃/CuSCN extremely thin absorber (eta) solar cell," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 8, pp. 1-11, 2016, doi: 10.1088/0268-1242/31/8/085011.
- [107] Ramírez-Ortega, D., Guerrero-Araque, D., Acevedo-Peña, P., Lartundo-Rojas, L., & Zanella, R. (2020). Effect of Pd and Cu co-catalyst on the charge carrier trapping, recombination and transfer during photocatalytic hydrogen evolution over WO₃-TiO₂ heterojunction. *Journal of Materials Science*, 55(35), 16641-16658. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05188-z>
- [108] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 10, pp. 517-568, 2002, doi: 10.1007/s12517-014-1763-6.
- [109] O. X. Leupin and S. J. Hug, "Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron," *Water Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 1729-1740, 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.02.012.
- [110] M. Bissen, M. M. Vieillard-Baron, A. J. Schindelin, and F. H. Frimmel, "TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples," *Chemosphere*, vol. 44, no. 4, pp. 751-757, 2001, doi: 10.1016/S0045-6535(00)00489-6.
- [111] J. C. J. Gude, L. C. Rietveld, and D. van Halem, "As(III) oxidation by MnO₂ during groundwater treatment," *Water Res.*, vol. 111, pp. 41-51, 2017, doi:

-
- 10.1016/j.watres.2016.12.041.
- [112] D. hyo Kim, G. hee Moon, M. S. Koo, H. il Kim, and W. Choi, "Spontaneous oxidation of arsenite on platinized TiO₂ through activating molecular oxygen under ambient aqueous condition," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 260, no. September 2019, p. 118146, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118146.
- [113] X. Chen, Y. Dai, T. Liu, J. Guo, X. Wang, and F. Li, "Magnetic core-shell carbon microspheres (CMSs)@ZnFe₂O₄/Ag₃PO₄ composite with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light irradiation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 409, pp. 198-206, 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2015.08.021.