



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES

**SÍNTESIS CONTROLADA DE SEMICONDUCTORES METAL-ÓXIDO
NANOESTRUCTURADOS Y SU EFECTO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
CONTAMINADAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA,
MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES

MAIBELIN CAROLINA ROSALES VERA

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
PAULO ARAYA FIGUEROA
RAÚL QUIJADA ABARCA
ALEJANDRO CABRERA OYARZÚN
DIEGO VENEGAS YASIGI
JUAN ESCRIG MURÚA

SANTIAGO DE CHILE
2020

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS
MATERIALES

POR: MAIBELIN ROSALES VERA

FECHA: ENERO 2020

PROF. GUÍA: FRANCISCO GRACIA CAROCA

SÍNTESIS CONTROLADA DE SEMICONDUCTORES METAL-ÓXIDO NANOESTRUCTURADOS Y SU EFECTO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En este trabajo de investigación se desarrolló una comprensión exhaustiva acerca del diseño y síntesis por vía hidrotermal de semiconductores nanoestructurados metal-óxido de TiO_2 y SnO_2 con morfologías y unidad dimensional controladas, abarcando nanoestructuras cero- (0D), uni- (1D), bi- (2D) y tri-dimensionales (3D). Se estudió la correlación entre el efecto de la variación en la dimensionalidad estructural sobre el comportamiento catalítico de estos materiales para foto-oxidar contaminantes de diferente naturaleza química (orgánicos e inorgánicos), evaluada a partir de sus capacidades para fotogenerar especies reactivas de oxígeno (ROS).

Los ROS generados fueron cuantificados a través de la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), mientras que la actividad fotocatalítica fue evaluada bajo condiciones de operación optimizadas para cada set de semiconductores metal-óxido. El naranja de metilo (NM) y la Rodamina B (RhB) fueron empleados como contaminantes orgánicos modelos, mientras que el arsénico (As), en su forma más tóxica de arsenito (H_3AsO_3^0) fue estudiado como contaminante inorgánico. Los resultados indicaron que estas reacciones de oxidación proceden preferencialmente a través de reacciones directas con los radicales $\cdot\text{OH}$, más que con el $\text{O}_2\cdot^-$ y el $^1\text{O}_2$.

El amplio barrido realizado en el estudio de evolución morfológica y dimensional de los diferentes materiales de TiO_2 y SnO_2 , proporcionó las bases para establecer una buena correlación lineal entre la velocidad de foto-oxidación de cada contaminante y la concentración de ROS generada, según la varía la dimensionalidad del material, demostrando que cuanto más alta es la generación de ROS, mayor es la actividad de oxidación del fotocatalizador. El incremento en el área superficial al disminuir el tamaño de partícula también se correlacionó positivamente con el aumento en la tasa de generación $\cdot\text{OH}$ y por ende con un aumento en la fotoactividad, como resultado de una mayor superficie total disponible para llevar a cabo las reacciones redox. La dimensionalidad y la morfología nanométrica del material afectan su estructura electrónica dirigiendo el camino de difusión de los pares electrón-hueco para evitar su recombinación, y modificando las posiciones de sus bandas de valencia y de conducción que definen la capacidad energética del material para producir un tipo específico de ROS. Adicionalmente, se ha sugerido que la presencia de defectos estructurales del tipo vacancias de oxígeno (VO) actúa como sitios activos que favorecen una mayor generación de ROS.

*A ti mami dedico cada uno de mis logros...
...por tu amor incondicional y tus inigualables esfuerzos.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar doy gracias a Dios por dirigir mi camino y darme la oportunidad de convertir esta indescriptible etapa de doctorado en una de las más grandes experiencias de vida.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) a través de la Beca de Doctorado Nacional, Folio Nro. 21150520, y al proyecto FONDEF ID15I10086 por el financiamiento otorgado para el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A mi tutor Prof. Francisco Gracia, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección aportando sus conocimientos y orientación, gracias por su tiempo.

Quisiera agradecer a cada uno de los miembros de mi comisión evaluadora, Profesores Paulo Araya, Raúl Quijada, Alejandro Cabrera, Juan Escrig y Diego Venegas, a cada uno Gracias por sus acertados consejos, su disposición, y por todos sus aportes a este trabajo.

Agradezco al personal del Laboratorio de Magnetismo Molecular de la USACH y al Prof. Diego Venegas por el apoyo en todas las mediciones realizadas en su laboratorio.

Me gustaría agradecer al Prof. Rodrigo Espinoza por dedicar tiempo a enseñarme y transmitirme muchos de sus conocimientos, que me han permitido formarme en el mágico mundo de la Microscopía. Gracias por confiar en mi trabajo.

Andreína *GRACIAS* por toda tu ayuda y apoyo incondicional, tanto para la realización de mi tesis como personalmente. Por no permitir que tirase nunca la toalla. Existen personas llamadas Amigos y existes Tú. Un Gracias se queda corto.

A Bárbara quien se convirtió en un gran soporte durante este tiempo. Por su inmenso apoyo en todos los altos y bajos, por calmarme en esos momentos en lo que sentí que todo estaba fuera de control.

Un grand merci au Professeur Raynald Gauvin pour m'avoir permis de travailler dans ton laboratoires, leur soutien et sa disponibilité. À Stéphanie Bessette et Nicolas Brodusch pour leur aide, leur soutien et leur gentillesse lors de mon séjour à l'Université McGill. Merci Beaucoup.

No puedo olvidar a todos aquellos que hace un tiempo eran unos simples compañeros de doctorado y hoy se han convertido en grandes amigos José, Carlos, Dario, y especialmente a Joseba quien se encargó de darme mucho apoyo y ánimo en esos días intensos en el laboratorio.

A mi mamá, a quien no me alcanzará la vida entera para agradecerle todo lo que ha hecho y dado por mí. Porque gracias a ella soy quien soy, y he conseguido lo que tengo y lo que tendré. Gracias al Gordo, Maribel y Andrea por formar parte de este camino llamado Vida.

Finalmente me gustaría expresar un profundo agradecimiento a la persona que me apoyó con todo lo que tenía, que ha hecho todo lo que de él depende para que yo logre alcanzar esta meta, mi *Esposo*, mi compañero de vida, de sueños y de aventuras. Sin duda alguna, la persona que recorrería el mundo entero para que yo cumpla cada uno de mis sueños, *Gracias Mor*.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	ii
 CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE	 14
1.1. Antecedentes generales	16
1.1.1. Proceso de fotocatalisis.....	16
1.1.2. Materiales fotocatalíticos	17
1.1.2.1. Dióxido de Titanio - TiO_2	18
1.1.2.2. Dióxido de Estaño - SnO_2	19
1.1.3. Modificaciones del semiconductor	20
1.1.4. Semiconductores nanoestructurados	21
1.1.5. Diseño y obtención de semiconductores nanoestructurados.....	21
1.1.6. Clasificación de los nanomateriales: Dimensionalidad estructural y su comportamiento fotocatalítico	22
1.1.6.1. Degradación de contaminantes orgánicos.....	23
1.1.6.2. Foto-oxidación de contaminantes inorgánicos / Arsénico (As).....	24
1.1.7. Generación de especies reactivas de oxígeno por el semiconductor irradiado	26
 CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	 28
2.1. Hipótesis	28
2.2. Objetivo general.....	28
2.3. Objetivos específicos	28
 CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	 29
3.1. Etapa I: Síntesis de semiconductores nanoestructurados de TiO_2	29
3.1.1. Síntesis de nanoestructuras 0D de TiO_2	29
3.1.2. Síntesis de nanoestructuras 1D de TiO_2	29
3.1.3. Síntesis de nanoestructuras 2D de TiO_2	30
3.1.4. Síntesis de nanoestructuras 3D de TiO_2	30
3.2. Etapa II: Síntesis de semiconductores nanoestructurados de SnO_2	32
3.2.1. Síntesis de nanoestructuras 0D de SnO_2	32
3.2.2. Síntesis de nanoestructuras 1D de SnO_2	32
3.2.3. Síntesis de nanoestructuras 2D de SnO_2	33
3.2.4. Síntesis de nanoestructuras 3D de SnO_2	33
3.3. Etapa III: Caracterización de las muestras.....	34

3.3.1. Estructura, morfología y área superficial.....	34
3.3.2. Propiedades ópticas y electrónicas	35
3.3.3. Propiedades Fotoquímicas - Generación de ROS.....	35
3.3.3.1. Detección de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).....	36
3.3.3.2. Determinación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$)	36
3.4. Etapa IV: Pruebas fotocatalíticas.....	38
3.4.1. Contaminantes y reactor fotocatalítico empleado.....	38
3.4.2. Curvas de calibración de los contaminantes	39
3.4.2.1. Curva de calibración para los colorantes (naranja de metilo y rodaminaB)	39
3.4.2.2. Curva de calibración para la cuantificación de As (III)	39
3.4.2.3. Preparación del reactivo de color (azul de molibdeno)	40
3.4.3. Ensayos fotocatalíticos	42
3.4.3.1. Pruebas de adsorción en la oscuridad	42
3.4.3.2. Pruebas fotocatalíticas	42
CAPÍTULO 4. EFECTO DE LA MORFOLOGIA DE ESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES DE TiO_2 EN LA GENERACIÓN DE ROS Y SU ACTIVIDAD FOTOCATALITICA	43
4.1. Nanoestructuras 1D de TiO_2	43
4.2. Caracterización físico-química de las muestras.....	44
4.2.1. Análisis estructural y morfológico.....	44
4.2.2. Propiedades superficiales y ópticas de las nanoestructuras 1D de TiO_2	50
4.3. Caracterización fotoquímica. Determinación de especies reactivas de oxígeno	54
4.3.1. Determinación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) fotogenerados.....	54
4.3.2. Fotogeneración de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) en nanoestructuras 1D de TiO_2	55
4.4. Actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo	57
4.5. Conclusiones	60
CAPÍTULO 5. CORRELACIÓN ENTRE LA DIMENSIONALIDAD ESTRUCTURAL (0D, 1D, 2D Y 3D) DE SEMICONDUCTORES DE TiO_2, LA GENERACIÓN DE ROS Y LA CAPACIDAD FOTOCATALITICA	61
5.1. Nanoestructuras de TiO_2	61
5.2. Propiedades morfológicas y estructurales.....	62
5.2.1. Análisis morfológico.....	62
5.2.2. Propiedades estructurales.....	67
5.2.3. Mecanismo de formación de las nanoestructuras de TiO_2	68
5.3. Propiedades texturales y superficiales	69
5.4. Propiedades ópticas y electrónicas	72
5.5. Propiedades fotoquímicas. Determinación de especies reactivas de oxígeno	76
5.5.1. Determinación de radicales $\bullet\text{OH}$	76

5.5.2. Determinación y cuantificación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$).....	77
5.6. Pruebas fotocatalíticas	81
5.6.1. Degradación de contaminantes orgánicos: naranja de metilo y rodamina B	83
5.6.2. Ensayos fotocatalíticos. Foto-oxidación de As(III)	88
5.7. Correlación entre la dimensionalidad estructural del material, la actividad fotocatalítica y la generación de ROS	93
5.8. Conclusiones	97
CAPÍTULO 6. PREDICIENDO EL EFECTO DE LA DIMENSIONALIDAD ESTRUCTURAL DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS DE SnO_2 EN LA FOTOACTIVIDAD A TRAVÉS DE LA GENERACIÓN DE ROS.....	98
6.1. Nanoestructuras de SnO_2	98
6.2. Caracterización de las muestras	99
6.2.1. Propiedades morfológicas y estructurales.....	99
6.2.1.1 Propiedades morfológicas	100
6.2.1.2. Propiedades estructurales.....	104
6.2.1.3. Mecanismo de crecimiento de las estructuras basadas en SnO_2	105
6.2.2. Propiedades texturales y superficiales	106
6.2.3. Propiedades ópticas.....	108
6.3. Propiedades fotoquímicas	111
6.3.1. Determinación de radicales $\bullet\text{OH}$	111
6.3.2. Cuantificación del $^1\text{O}_2$ fotogenerado.....	112
6.4. Pruebas fotocatalíticas	114
6.4.1. Ensayos fotocatalíticos en la degradación de naranja de metilo.....	116
6.4.2. Ensayos fotocatalíticos en la oxidación de As(III)	118
6.5. Correlación entre la actividad fotocatalítica, la generación de ROS y la unidad dimensional de las estructuras de SnO_2	122
6.6. Conclusiones	124
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	126
BIBLIOGRAFÍA	128
APÉNDICES	137
Anexo A. Curvas de calibración para la cuantificación de especies reactivas de oxígeno.....	137
Anexo B. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de los contaminantes	138
Anexo C. Mecanismo de degradación del naranja de metilo.....	140
Anexo D. Caracterización de las nanopartículas 0D de TiO_2 (TNP-0D) post-reacción de la oxidación de As(III) y simultánea adsorción de As(V) por	142

Anexo E. Cinética de adsorción de As(III) sobre las nanopartículas 0D de SnO ₂	145
Anexo F. Correlación entre la actividad fotocatalítica, la generación de ROS y la unidad dimensional de las estructuras de SnO ₂	146
Anexo G. Productividad Científica.....	147
Publicaciones derivadas del proyecto de tesis doctoral	147
Publicaciones en libros o revistas derivadas de trabajos de colaboración	148
Participación en conferencias / charlas invitadas.....	148
Estadía de investigación doctoral.....	149
Otros.....	149

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Especies predominantes de arsénico para diferentes valores de pH [81].....	25
Tabla 2.	Condiciones de síntesis para nanoestructuras de TiO ₂	31
Tabla 3.	Condiciones de síntesis para nanoestructuras de SnO ₂	33
Tabla 4.	Contaminantes empleados en los ensayos de actividad fotocatalítica.....	38
Tabla 5.	Condiciones de síntesis para diferentes nanoestructuras 1D de TiO ₂	43
Tabla 6.	Resumen del área superficial específica BET y volumen total de poros para los precursores de TiO ₂ y nanomateriales 1D de TiO ₂ tratados hidrotérmicamente.....	50
Tabla 7.	Valores de energía de banda prohibida (E _{bg}) y rango del espectro de absorción de los precursores de TiO ₂ y las nanoestructuras sintetizadas.....	52
Tabla 8.	Constante aparente de velocidad y coeficientes de regresión lineal para la fotodegradación de NM empleando nanoestructuras 1D de TiO ₂	58
Tabla 9.	Nomenclatura de las nanoestructuras de TiO ₂ sintetizadas.....	66
Tabla 10.	Parámetros texturales de las nanoestructuras de TiO ₂ sintetizadas.....	70
Tabla 11.	Valores de energía de banda prohibida (band-gap) y máximos de absorción para las nanoestructuras sintetizadas.....	74
Tabla 12.	Valores estimados de BV y BC para las nanoestructuras de TiO ₂	80
Tabla 13.	Condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad fotocatalítica.....	82
Tabla 14.	Valores de la constante aparente de velocidad para la degradación de NM y RhB y concentración promedio de ROS fotogenerados por las nanoestructuras de TiO ₂	85
Tabla 15.	Constantes cinéticas calculadas para la foto-oxidación de As(III) y los coeficientes de correlación del ajuste cinético.....	90
Tabla 16.	Concentración promedio de ROS fotogenerados por las nanoestructuras de TiO ₂ bajo irradiación UV-Vis.....	95
Tabla 17.	Nomenclatura de las nanoestructuras de SnO ₂ sintetizadas.....	103
Tabla 18.	Parámetros texturales de las nanoestructuras de SnO ₂ sintetizadas.....	107
Tabla 19.	Valores de energía de banda prohibida (<i>band-gap</i>) y máximos de absorción para las nanoestructuras de SnO ₂ sintetizadas.....	109
Tabla 20.	Valores estimados de BV y BC para los semiconductores de SnO ₂	114
Tabla 21.	Condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad fotocatalítica.....	115
Tabla 22.	Constantes cinéticas calculadas para la degradación de NM y los coeficientes de correlación del ajuste cinético.....	117
Tabla 23.	Constantes cinéticas calculadas para la foto-oxidación de As(III), junto con los coeficientes de correlación de los ajustes cinéticos para los materiales 0D, 1D, 2D y 3D de SnO ₂	121

Tabla 24.	Concentración promedio de ROS fotogenerados por las nanoestructuras de SnO ₂ bajo irradiación UVA.....	123
------------------	---	-----

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Proceso de foto-excitación del semiconductor y generación de ROS [14].....	17
Figura 2.	Posición de bandas de energía y banda prohibida de varios semiconductores, y potenciales redox para la generación de ROS [24]	18
Figura 3.	Estrategias para mejorar la eficiencia del semiconductor	20
Figura 4.	Representación esquemática del protocolo de síntesis para las diferentes nanoestructuras de TiO ₂	31
Figura 5.	Esquema de reacción del método de hidroxilación del ácido tereftálico para cuantificar radicales •OH.....	36
Figura 6.	Esquema de mecanismo para determinación de ¹ O ₂ a través de prueba de histidina	37
Figura 7.	Reactor empleado en las pruebas fotoquímicas y fotocatalíticas	39
Figura 8.	Esquema secuencial para la medición de arsénico.....	41
Figura 9.	Imagen SEM precursores de TiO ₂ empleados en la síntesis hidrotermal de nanoestructuras 1D (A) TiO ₂ Anatasa, (B) TiO ₂ Rutilo	44
Figura 10.	Patrón DRX de precursores de TiO ₂ empleados en la síntesis hidrotermal de nanoestructuras 1D (• Anatasa, Δ Rutilo)	45
Figura 11.	Imágenes SEM y TEM de las nanoestructuras 1D de TiO ₂ sintetizadas hidrotérmicamente: (A,B) TNT, (C,D) TNF, (E,F) TNR y (G,H) TNW	48
Figura 12.	Patrón DRX nanoestructuras 1D de TiO ₂	49
Figura 13.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución del tamaño de poro para para nanoestructuras 1D de TiO ₂	51
Figura 14.	Energía de banda y espectros de reflectancia difusa UV-Vis (imagen insertada) para nanoestructuras 1D de TiO ₂	52
Figura 15.	Espectros de emisión de PL de las muestras sintetizadas excitadas a 254 nm.....	53
Figura 16.	Cuantificación de radicales •OH generados por las estructuras 1D de TiO ₂ .	55
Figura 17.	Cuantificación de ¹ O ₂ generado por las estructuras 1D de TiO ₂	56
Figura 18.	Esquema de foto-excitación de semiconductores 1D.....	57
Figura 19.	Cinéticas de degradación de NM y ajuste lineal para las nanoestructuras 1D de TiO ₂	58
Figura 20.	Correlación entre actividad fotocatalítica y ROS fotogenerados por las nanoestructuras 1D de TiO ₂ después de 60 minutos de irradiación.....	59
Figura 21.	Imagen (A) TEM, (B) SEM de nanopartículas sintetizadas de TiO ₂ , (C) distribución de tamaño de partículas.....	62
Figura 22.	Imagen (A) TEM, (B) SEM de nanotubos de TiO ₂	63
Figura 23.	(A) Imagen TEM, (B y C) Imágenes SEM de nanoláminas 2D de	

	TiO ₂	64
Figura 24.	Imágenes (A y C) TEM y (B y D) SEM de nanoflores 3D de TiO ₂	65
Figura 25.	Comparación de la dimensionalidad 0D, 1D, 2D y 3D de nanoestructuras de TiO ₂	66
Figura 26.	Patrón de XRD de las nanoestructuras de TiO ₂ sintetizadas (*Anatasa).....	67
Figura 27.	Patrón de XRD de los nanotubos sintetizados, sin calcinar (•(H,Na) ₂ Ti ₃ O ₇).....	69
Figura 28.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para las nanoestructuras de TiO ₂ ..	71
Figura 29.	Distribución de tamaño de poros de las nanoestructuras de TiO ₂	72
Figura 30.	Banda óptica de energía nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	73
Figura 31.	Espectros de PL excitados a 254 nm para las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	75
Figura 32.	Cuantificación de los radicales •OH fotogenerados por las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	77
Figura 33.	Cuantificación del ¹ O ₂ generado por las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	78
Figura 34.	Posiciones de energía de la BV y la BC para las nanoestructuras de TiO ₂ ...	80
Figura 35.	Estudio cinético para la degradación de (A) NM y (B) RhB empleando fotocatalizadores 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	83
Figura 36.	Ajuste lineal bajo irradiación de luz UV-Vis para la degradación de (A) NM y (B) RhB empleando fotocatalizadores 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	84
Figura 37.	Mecanismo de degradación del NM por los •OH.....	87
Figura 38.	(A) Estudio cinético para la foto-oxidación de As(III) bajo irradiación de luz UV-Vis, (B) Regresión lineal, empleando fotocatalizadores de TiO ₂ ...	89
Figura 39.	Esquema de adsorción de la especie As(III). Formación de complejo monodentado de arsenito en la superficie del TiO ₂	89
Figura 40.	Estudio cinético para la foto-oxidación de As(III) y simultánea fotogeneración de As(V) bajo irradiación de luz UV-Vis, empleando las estructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	91
Figura 41.	Relación entre la velocidad de foto-oxidación de NM, RhB y As(III) y la concentración de todos los ROS fotogenerados ([ROS]=[•OH]+[¹ O ₂]) para las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO ₂	96
Figura 42.	Imágenes (A) TEM, (B) SEM y, (C) distribución de tamaño de partículas de las nanopartículas de SnO ₂	100
Figura 43.	Imágenes (A,C) TEM, (B,D) SEM de nanoestructuras unidimensionales de SnO ₂	101
Figura 44.	Imágenes (A-C) TEM, (D) SEM de estructuras laminares de SnO ₂	102
Figura 45.	Imagen (A) TEM (B-C) SEM de arquitecturas tridimensionales de SnO ₂ ...	103
Figura 46.	Patrón de XRD de las nanoestructuras de SnO ₂ sintetizadas (*SnO ₂).....	104
Figura 47.	Ilustración esquemática de la evolución morfológica de las diferentes	

	nanoestructuras de SnO ₂	106
Figura 48.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para las nanoestructuras de SnO ₂ ...	108
Figura 49.	Estimación de valores de energía de banda óptica de estructuras de SnO ₂	109
Figura 50.	Espectros de PL con excitación a 254 nm para las estructuras de SnO ₂	110
Figura 51.	Cuantificación de los radicales •OH fotogenerados por las estructuras de SnO ₂ , bajo irradiación UVA	111
Figura 52.	Cuantificación del oxígeno singlete generado por las estructuras de SnO ₂ , bajo irradiación UVA.....	112
Figura 53.	Esquema de posiciones de energía de la BV y la BC para estructuras de SnO ₂	114
Figura 54.	(A) Evolución de la concentración de NM versus tiempo de irradiación, (B) Cinéticas de degradación de NM bajo irradiación UVA.....	117
Figura 55.	Estudio cinético de foto-oxidación de As(III), y simultánea generación de As(V) bajo irradiación UVA.....	119
Figura 56.	Ajuste cinético para la foto-oxidación de As(III) bajo irradiación UVA, empleando materiales 0D, 1D, 2D y 3D de SnO ₂	120
Figura 57.	Relación entre la velocidad de foto-oxidación de NM y As(III) y la concentración de •OH fotogenerado para las nanoestructuras de SnO ₂	123
Figura A1.	Curva de calibración del ácido 2-hidroxitereftálico para cuantificación de radicales •OH.....	137
Figura A2.	Curva de calibración de la N, N-p-nitrosodimetilanilina para cuantificación de ¹ O ₂ a través del test de histidina	137
Figura A3.	Curva de calibración para medición de la concentración de Naranja de Metilo	138
Figura A4.	Curva de calibración para la determinación de la concentración de Rodamina B.....	138
Figura A5.	Curva de calibración para medición de As _{Total} y As(V).....	139
Figura A6.	Cromatogramas de los productos formados en la degradación del NM	141
Figura A7.	Cinética de adsorción de As(V) (sin irradiación) sobre la superficie de las nanopartículas de TiO ₂	142
Figura A8.	Efecto del pH sobre el potencial zeta de las nanopartículas de TiO ₂	143
Figura A9.	Espectros de XPS de O 1s del fotocatalizador TNP-0D antes y después de la reacción foto-oxidación de As(III)	144
Figura A10.	Diagrama esquemático del mecanismo de adsorción de As(V) HAsO ₄ ²⁻ sobre la superficie de TNP-0D.....	144
Figura A11.	Cinética de adsorción en la oscuridad del As(III), con una Co de 1000 µg/L empleando SnNP-0D, con cargas de 0.4 y 0.2 g/L	145
Figura A12.	Relación entre la velocidad de foto-oxidación de NM y As(III) y la concentración de los ROS fotogenerados según la dimensionalidad del material de SnO ₂ (A) concentración total de ROS [ROS]=[•OH]+[¹ O ₂], (B) solo considerando [¹ O ₂]	146

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

La actual escasez de los recursos hídricos y los graves problemas de contaminación asociados a metales pesados tóxicos y metaloides, así como a contaminantes orgánicos se ha convertido en una de las más grandes preocupaciones para la salud humana y el medio ambiente; ya que estos iones metálicos no son biodegradables o biotransformables y, por lo tanto, una vez que éstos entran en contacto con el agua, ésta deja de ser apta para el consumo humano [1-3], haciendo que su eliminación a través de métodos de purificación eficientes sea una necesidad urgente. En particular el arsénico cuyo límite máximo de concentración permitido en agua para consumo es de 10 $\mu\text{g/L}$, establecido en el año 1993 por la Organización Mundial de la Salud (OMS), ha sido categorizado como carcinogénico para los humanos, y es un problema global que afecta a más de 200 millones de personas en el mundo (al menos 70 países afectados) que se encuentran expuestas a aguas subterráneas o superficiales contaminadas con este tóxico elemento tanto por su ingesta, como por consumo de alimentos contaminados [4].

Para dar solución a esta grave problemática de contaminación mundial, se han implementado una amplia gama de enfoques convencionales para tratar estas aguas [2, 5]. Sin embargo, en su mayoría, estos métodos son costosos, requieren de alto consumo de energía y reactivos químicos, y en ocasiones no son capaces de eliminar completamente los compuestos tóxicos presentes en el agua. En vista de esto, surgen los procesos avanzados de oxidación (PAO) como una tecnología eficiente para solventar estas necesidades. Dentro de ellos se encuentra la fotocatálisis heterogénea, una tecnología amigable con el medio ambiente que permite el uso de radiación solar como fuente primaria de energía [2, 6-8] para degradar y/u oxidar parcial o totalmente una gran variedad de contaminantes a través de reacciones de óxido-reducción [6, 7, 9].

En vista a lo anteriormente mencionado, recientemente al campo de investigación relacionado con la nanociencia y la nanotecnología se le ha dado gran importancia especialmente en el campo dirigido hacia el diseño y generación de nuevos materiales cuyas propiedades puedan adaptarse para tratar estos contaminantes eficientemente por fotocatálisis. Una familia importante de nanomateriales son los basados en óxidos metálicos, los cuales emergen como materiales prometedores para la remediación del agua, empleándolos como semiconductores fotoactivos en procesos de foto-remediación solar, como la fotocatálisis heterogénea [10-12]. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos nanomateriales metal-óxido con mayor afinidad, capacidad y selectividad por metales pesados y otros contaminantes orgánicos es un área activa de investigación emergente en el campo de la nanotecnología.

Los semiconductores son principalmente útiles como fotocatalizadores debido a su prometedora combinación de propiedades de absorción de luz, estructura electrónica, características de transporte de carga y tiempos de vida en el estado excitado. Un ajuste del tamaño y la forma de estos sólidos podrían mejorar su rendimiento como fotocatalizadores y ampliar el rango de aplicación de estos materiales. Adicionalmente, la mayoría de las propiedades estructurales, superficiales, ópticas y electrónicas del material han demostrado ser muy sensibles no sólo al tamaño, sino también a la forma que presentan las partículas, y aunque a la fecha no se ha estudiado a profundidad el efecto sobre las propiedades fotoquímicas, estas también podrían verse afectadas. Es por ello que un adecuado control sobre la arquitectura diseñada del material, incluyendo un control sobre su dimensionalidad estructural, permitiría aprovechar y diseñar a medida las propiedades que ofrecen estos materiales en la nanoescala.

Uno de los retos de la comunidad científica enfocada al estudio de esta área de investigación es encontrar materiales fotocatalíticos que posean una elevada actividad bajo luz solar. Por ello esta investigación de tesis doctoral busca profundizar en el conocimiento del efecto de un preciso control de la morfología de nanomateriales basados en TiO_2 y SnO_2 sobre sus parámetros estructurales, físico-químicos y especialmente, fotoquímicos a partir de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), que influyen en la eficiente oxidación fotocatalítica; para lo cual se seleccionaron contaminantes con diferentes estructuras químicas y mecanismos de oxidación bien diferenciados, incluyendo moléculas orgánicas e inorgánicas; con el objetivo de encontrar una relación entre esta capacidad de foto-oxidación, las propiedades fotoquímicas y la unidad dimensional que presenta cada material.

1.1. Antecedentes generales

1.1.1. Proceso de fotocátalisis

La fotocátalisis heterogénea se basa principalmente en el uso de materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores, entre los que se encuentran los óxidos metálicos y calcogenuros [2, 10-12]. Estos sólidos semiconductores se caracterizan por poseer una estructura electrónica de bandas, conformada por una banda de valencia (BV) llena de electrones y una banda de conducción (BC) vacía, las cuales están separadas por una brecha o energía de banda prohibida (E_{bg}). Esta estructura de bandas le permite al semiconductor generar pares electrón/hueco (e⁻/h⁺) cuando el sólido absorbe un fotón con energía $h\nu$ de igual o mayor valor que su E_{bg}, en este momento un e⁻ de la BV es excitado y promovido a la BC, dejando un h⁺ en la BV y un e⁻ excitado en la BC [2, 5, 9, 11, 13-15]. Los pares e⁻/h⁺ fotogenerados difunden hacia la superficie del sólido, donde ocurren diferentes reacciones de óxido-reducción para generar ROS. Aquí los e⁻ excitados reaccionan con oxígeno molecular para producir el anión superóxido (O₂^{•-}), y los h⁺ de la BV reaccionan con agua o grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie del material generando radicales hidroxilo (•OH), o con el anión superóxido fotogenerado para producir oxígeno singlete (¹O₂) [6-8], como puede ser observado en las ecuaciones (1)-(4) [15-17].



La generación de estos ROS es esencial para que el proceso fotocatalítico sea llevado a cabo, ya que estas especies de oxígeno presentan suficiente reactividad para entrar en contacto con los contaminantes a través de la interface sólido-líquido y proceder a su degradación u oxidación [8, 13, 17-20]. Por otro lado, es importante tener en consideración que en ausencia de agentes reductores u oxidantes adsorbidos en el sólido, los pares e⁻/h⁺ generados pueden recombinarse y el proceso fotocatalítico es inmediatamente inhibido [2, 5-8, 13, 21]. La Figura 1 representa un esquema que evidencia las principales reacciones de óxido-reducción involucradas en este proceso.

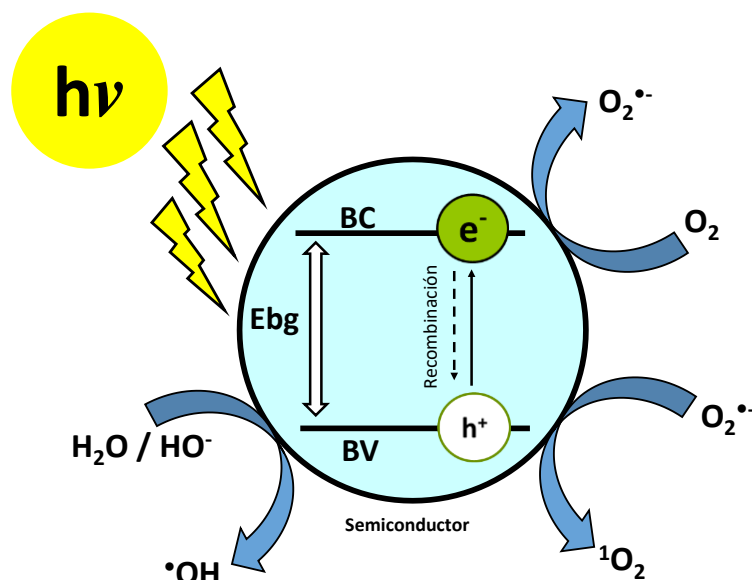


Figura 1. Proceso de foto-excitación del semiconductor y generación de ROS [14].

1.1.2. Materiales fotocatalíticos

En los procesos fotocatalíticos, el catalizador es un semiconductor con una energía de banda prohibida favorable para llevar a cabo las reacciones redox, donde principalmente son empleados óxidos o sulfuros metálicos. Entre los más comunes se encuentran: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnS y CdS [22]. El potencial de energía de la BV y de la BC definen el band-gap de interés para que la transferencia de los pares e^-/h^+ ocurra durante el proceso fotocatalítico. Adicionalmente, las posiciones relativas de las bandas de energía (BV y BC) deben estar adecuadamente posicionadas, ya que esto determina si las reacciones redox llevadas a cabo con los electrones y huecos para generar los diferentes tipos de ROS pueden ocurrir, otorgándole al material su capacidad fotocatalítica [13, 23].

El nivel de energía en la parte inferior de la BC, está relacionado con el potencial de reducción de los fotoelectrones, mientras que el nivel de energía en la parte superior de la BV determina la capacidad oxidante de los huecos, como se ilustra en la Figura 2, donde se ha representado la Ebg de varios semiconductores, las posiciones relativas de la BV y de la BC para distintos semiconductores, junto con los potenciales redox para generar algunas especies de oxígeno; cada valor refleja la capacidad del sistema para promover las reacciones de reducción y de oxidación; además, estos valores dados de Ebg dependen de las características electrónicas de cada material [23, 24].

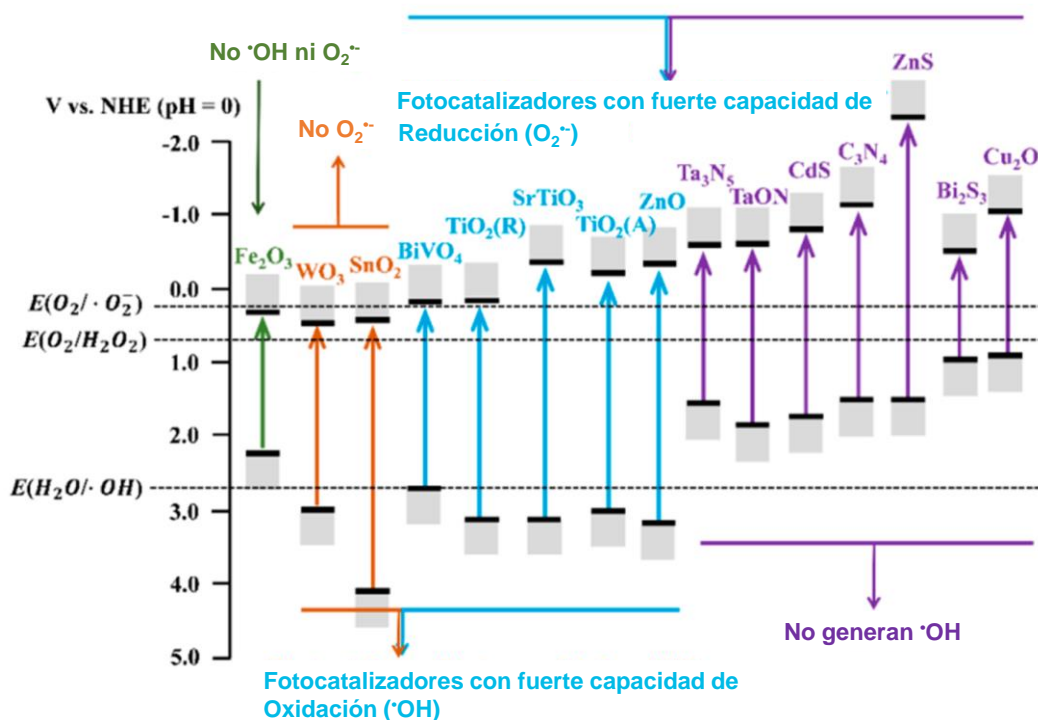


Figura 2. Posición de bandas de energía y banda prohibida de varios semiconductores, y potenciales redox para la generación de ROS [24].

Idealmente, un fotocatalizador debe ser química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, fácil de producir y usar, eficientemente activado por la luz solar, capaz de catalizar eficientemente reacciones, de bajo costo y sin riesgos para el medio ambiente o los humanos [23]. Sin embargo, como se verá más adelante, la actividad de un fotocatalizador está influenciada por distintos parámetros, como la estructura, el tamaño de partícula, las propiedades superficiales, las propiedades ópticas y electrónicas, el método de preparación, y las propiedades fotoquímicas que presente.

1.1.2.1. Dióxido de Titanio - TiO_2

Entre todos los semiconductores estudiados, el dióxido de titanio (TiO_2), también conocido como óxido de titanio (IV) o titania, ha sido el material estándar empleado para estudios de fotocatalisis, y está cerca de ser el fotocatalizador ideal, mostrando casi todas las propiedades mencionadas anteriormente. Las principales ventajas del TiO_2 son su buena actividad fotocatalítica ya que presenta capacidades tanto de oxidación como de reducción (los huecos fotogenerados por el TiO_2 son altamente oxidantes), presenta alta estabilidad física y química tanto en condiciones ácidas como básicas, es fotoestable, presenta baja toxicidad, alta resistencia a la fotocorrosión, elevada disponibilidad comercial y es de muy bajo costo [8, 23].

Es considerado como un semiconductor tipo n, y existe en diferentes formas alotrópicas, incluida la anatasa natural, el rutilo y la brookita, y una forma artificial (TiO₂-B), siendo anatasa la fase cristalina que presenta mayor eficiencia fotocatalítica, con una brecha de banda indirecta de 3.21 eV, que lo hace activo en el rango de luz UV [14, 19, 25]. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero tiene una densidad superficial más alta de sitios activos para reacciones de adsorción y catálisis. A pesar de que la anatasa presenta un intervalo de banda mayor que el rutilo (3.02eV) requiriendo mayor energía para activarse, su estructura de banda le permite tener niveles de energía más altos en relación con los potenciales redox para la generación de ROS [26, 27]. Adicionalmente, Luttrell, T. y colaboradores [27], demostraron que los portadores de carga excitados más profundamente en el bulto de TiO₂ anatasa, también contribuyen y participan en las reacciones superficiales, mientras que en el rutilo no sucede.

1.1.2.2. Dióxido de Estaño - SnO₂

El dióxido de estaño (SnO₂) es considerado también como un semiconductor tipo n, con un intervalo de banda directo de alrededor de 3.6 eV, presenta alta estabilidad, excelentes propiedades ópticas y eléctricas, y alta resistencia química en medios ácidos y alcalinos comparables al TiO₂, por lo que tiene gran potencial como fotocatalizador, lo que ha despertado un gran interés en ésta área [28-31]. A diferencia del TiO₂ este óxido presenta una sola fase estable principalmente del tipo rutilo (con estructura tetragonal) [32]. Puede considerarse como uno de los óxidos semiconductores más importantes y prometedores en la actualidad, ya que presenta propiedades que lo hacen útil para muchos campos de la ciencia y la tecnología, han sido empleados como sensores de gas [29], supercapacitores [33], en celdas solares [30], y en baterías de ion litio [34]. Dentro del ámbito científico, la búsqueda relacionada con un diseñar un semiconductor con capacidad de oxidación similar o superior al TiO₂, el SnO₂ ha surgido como un prometedor candidato, ya que su estructura de bandas lo posiciona en un nivel de energía con mayor poder oxidativo que el TiO₂, que lo hace altamente eficiente para reacciones de foto-oxidación, como se pudo apreciar en la Figura 2.

Sin embargo, tanto el SnO₂ como el TiO₂ presentan una estructura de bandas que los hace activos en el rango de luz UV, siendo esta la principal desventaja de ambos semiconductores, ya que su uso se ve restringido únicamente a un 4-5% del espectro solar, razón por la cual muchos estudios se han realizado con el propósito de mover su rango de absorción a la región visible del espectro [23, 32]. Otra gran desventaja que limita el uso de estos semiconductores, es que ambos presentan una baja área superficial y una elevada tasa de recombinación de los pares e⁻/h⁺, disminuyendo su efectividad fotocatalítica [13, 35, 36].

1.1.3. Modificaciones del semiconductor

Como fue mencionado, los sólidos semiconductores disponibles comercialmente tienden a tener una baja eficiencia fotocatalítica por la rápida recombinación de los pares e^-/h^+ , y una baja posibilidad de utilización bajo luz visible debido a su amplio band gap. Estas limitaciones han dirigido los nuevos esfuerzos en la búsqueda de mejorar la fotoeficiencia del TiO_2 y SnO_2 a través de un aumento de su rendimiento cuántico, es decir, un incremento de la relación entre el número de moléculas de contaminante degradadas y/u oxidadas y el número de fotones absorbidos. Para este fin, se han planteado diversas estrategias de modificación de estos semiconductores, que buscan mejorar sus propiedades físico-químicas, modificar la banda de energía óptica, promover la eficiente separación de los pares e^-/h^+ y, en consecuencia, mejorar sus propiedades fotoquímicas.

Para alcanzar una eficiente mejora en las propiedades mencionadas, se ha propuesto una serie de estrategias que incluyen el dopaje con metales y no metales [37-39], sensibilización del semiconductor [40], formación de una heterounión por acoplamiento de dos semiconductores [41, 42], adecuado diseño de estructura cristalina y las caras preferentemente expuestas [43, 44], inclusión o generación de defectos superficiales, especialmente vacancias de oxígeno (VO) [45-47], aumento del área superficial del semiconductor [14, 48] y disminución del tamaño de partícula a escala nanométrica [49, 50], a fin de desplazar el rango de absorción hacia el visible, aumentar el área superficial, disminuir la tasa de recombinación de e^-/h^+ , y aumentar la capacidad de generación de ROS. Todas estas estrategias son recogidas en la Figura 3.

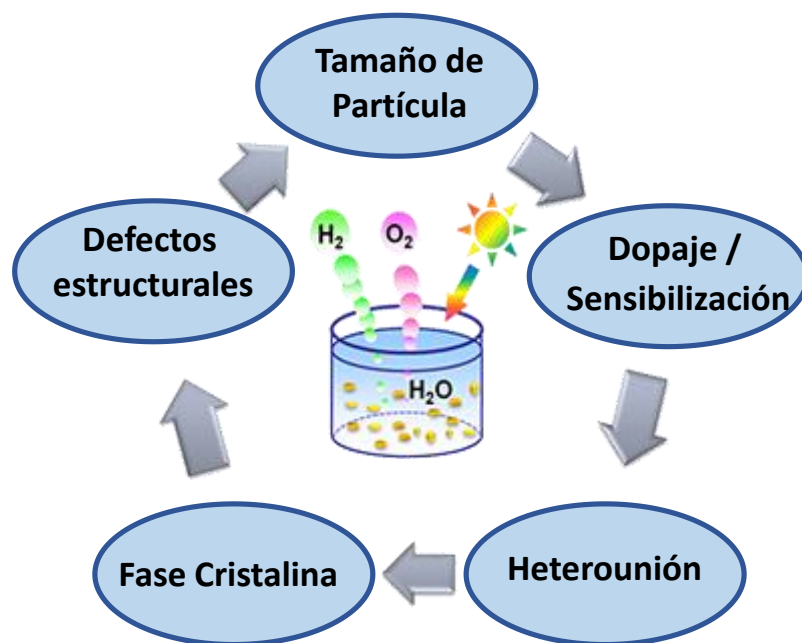


Figura 3. Estrategias para mejorar la eficiencia del semiconductor.

1.1.4. Semiconductores nanoestructurados

De las estrategias mencionadas, el empleo de semiconductores nanoestructurados ha sido fuente de atención en los últimos años, ya que muestra una considerable reducción de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados. Por razones estrictamente geométricas, al disminuir el tamaño de la partícula, una mayor cantidad de átomos estarán dispuestos en la superficie del material, aumentando consecuentemente su área superficial, lo que permite una mayor exposición de los sitios catalíticamente activos localizados en la superficie, y en presencia de agentes reductores/oxidantes adsorbidos en su superficie, una mayor cantidad de reacciones redox serán llevadas a cabo, generando una mayor cantidad de ROS, lo que incrementa la fotoactividad de estos nanomateriales [14, 48, 51], característica que convierte a los semiconductores nanoestructurados en sistemas muy atractivos desde el punto de vista fotocatalítico.

La disminución del tamaño de partícula a escala nanométrica es un parámetro que influye fuertemente en las características de los fotocatalizadores, ya que ésta reducción hace que estos materiales presenten cambios electrónicos en términos del número de niveles de energía, lo que implica que presenten un comportamiento electrónico y un potencial redox diferente. Además, las características físico-químicas del material, en su mayoría, se ven notoriamente mejoradas por la reducción del tamaño comparándolas con respecto al bulto. Es importante tener en consideración que las partículas a escala nanométrica tienden a agregarse, esta agregación podría influir en la adsorción de moléculas contaminantes, en la dispersión y absorción de la luz, y posiblemente dependiendo del tipo de confinamiento en la dinámica de difusión de los portadores de carga [9, 14, 21, 35].

Por otro lado, es importante tener en consideración que la correlación entre el tamaño de partícula y la actividad fotocatalítica no es tan simple, ya que las propiedades intrínsecas de un óxido metálico nanoestructurado están determinadas principalmente por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura. Se ha demostrado que las propiedades del material mencionadas anteriormente son muy sensibles no solo a la miniaturización del tamaño a escala nanométrica, sino también a la forma que estas partículas presenten [52, 53]. Curiosamente, la variación del tamaño y la forma de los materiales nanométricos tiene un fuerte control sobre el aumento de su actividad fotocatalítica.

1.1.5. Diseño y obtención de semiconductores nanoestructurados

La síntesis controlada de los semiconductores a escala nanométrica ha sido desarrollada por distintos métodos de síntesis, por ejemplo - métodos sol-gel, co-precipitación, métodos asistidos

con plantillas, métodos electroquímicos, solvothermal e hidrotérmico - [37, 54, 55]. Entre estos, el método hidrotérmico ha sido bastante prometedor para producir nanoestructuras de óxidos metálicos, debido a que ofrece numerosas ventajas frente a las otras opciones, tales como: alta reactividad, bajos requerimientos de energía, bajas temperaturas de síntesis, es simple, no emplea solventes nocivos, los polvos obtenidos se forman directamente de la solución, permite un buen control del tamaño y la forma de la partícula [56, 57].

La técnica hidrotérmica ha sido ampliamente estudiada y empleada en síntesis inorgánica durante muchos años. El término hidrotérmico generalmente se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizadores en condiciones de alta presión y temperatura para disolver y recrystalizar materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales. Adicionalmente, una característica distintiva de la síntesis hidrotérmica es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de los mineralizadores [56, 57].

El método hidrotérmico fue propuesto por Kasuga y colaboradores en 1998 [58], con el fin de obtener de forma controlada nanoestructuras tubulares de TiO_2 . Con el creciente auge de la investigación relacionada con la obtención de diferentes nanoestructuras de TiO_2 , diversos estudios se han propuesto para modificar el método reportado por Kasuga a fin de obtener por vía hidrotérmica una mayor diversidad de morfologías [52, 59, 60]. Por lo tanto, la correcta manipulación de las condiciones de síntesis permite controlar la morfología de las partículas, permitiendo la obtención precisa de distintos parámetros, especialmente estructurales y superficiales.

1.1.6. Clasificación de los nanomateriales: Dimensionalidad estructural y su comportamiento fotocatalítico

Adicionalmente, la influencia sobre las propiedades fotocatalíticas no viene dada solo por la morfología del material, sino que la dimensionalidad estructural del nanomaterial también afecta profundamente estas propiedades [61]. Esta dimensionalidad es clasificada según la naturaleza del confinamiento del material: cero- (0D), para aquellos sistemas confinados en las tres dimensiones, con formas casi esféricas, ejemplo, puntos cuánticos o nanodots, nanopartículas; uni- (1D) para sistemas confinados en dos de sus dimensiones, como nanotubos, nanohilos, nanobarras, nanovarillas; bi- (2D) para sistemas confinados en una dimensión, como nanopelículas, nanoláminas; y tri-dimensional (3D) para nanocubos, nanoflores y otras nanoarquitecturas tridimensionales [32, 37, 61]. Distintos trabajos llevados a cabo han revelado el efecto de este parámetro sobre su comportamiento fotocatalítico según el tipo de contaminante

empleado. Por lo tanto, la unidad dimensional (0D, 1D, 2D o 3D) se convierte en un factor crucial en la determinación de las propiedades fotocatalíticas de los nanomateriales [62].

1.1.6.1. Degradación de contaminantes orgánicos

Estudios realizados para evaluar la capacidad fotocatalítica de semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 en la degradación de colorantes, han mostrado mejoras significativas en su comportamiento fotocatalítico al compararlo con su contraparte micrométrica. En el caso de estructuras 0D como las nanopartículas, la mejora en sus propiedades fotocatalíticas es atribuida a las elevadas áreas superficiales que esta dimensionalidad presenta, promoviendo la efectiva separación de los pares e^-/h^+ , además estas nanoestructuras presentan mayor estabilidad termodinámica. Inclusive, algunos de estos estudios han mostrado disminución del Ebg corriendo su espectro de absorción al rango visible. Sin embargo, su tamaño nanométrico aumenta las fuerzas de Van der Waals en su superficie, haciendo que estos nanomateriales tiendan a aglomerarse, lo que podría reducir drásticamente el área de superficie accesible para el contacto interfacial sólido-contaminante, y disminuyendo la probabilidad de que las reacciones redox fotoinducidas sean llevadas a cabo [63-66]. Ejemplos de mejoras fotocatalíticas en la degradación de colorantes son los trabajos de Yuangpho, N. y Abdelkader E., [64, 67], quienes evaluaron la fotoeficiencia de nanopartículas de TiO_2 y SnO_2 respectivamente, al emplearlas como fotocatalizadores y compararlas con su contraparte micrométrica. Estos autores a través de un diseño controlado, lograron obtener nanopartículas de TiO_2 y SnO_2 con una capacidad de absorción de luz mejorada (hacia valores de energía más bajos), aumento en el área superficial y reducción en la tasa de recombinación de los portadores de carga, lo que condujo a un indiscutible aumento de la actividad fotocatalítica para degradar contaminantes orgánicos.

Por otra parte, nanoestructuras 1D también presentan altos rendimientos fotocatalíticos en la degradación de contaminantes orgánicos como los colorantes; en la mayoría de los estudios las estructuras 1D han mostrado actividades fotocatalíticas superiores a las nanoestructuras 0D, ya que presentan una menor tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ , dado a que estos pueden viajar libremente por toda la longitud del material, mejorando sus capacidades para llevar a cabo las reacciones redox superficiales. Además, este tipo de estructuras alargadas presentan altas áreas superficiales, y algunos de estos trabajos han mostrado que el E_g puede disminuir, con un cuidadoso diseño de la morfología y mayor longitud del material nanoestructurado [53, 68-72]. Es así como nanomateriales con morfologías 1D, los cuales están confinados en dos dimensiones, presentan propiedades electrónicas y ópticas dependientes de la relación de aspecto (longitud/diámetro), afectando su comportamiento fotocatalítico. Esto fue evidenciado en un reciente estudio reportado por Huang et al. [73], quienes compararon la actividad fotocatalítica de semiconductores nanoestructurados de TiO_2 con morfología 1D (nanotubos y nanobarras) y nanopartículas 0D. Los resultados mostraron una superior actividad fotocatalítica por los

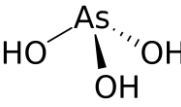
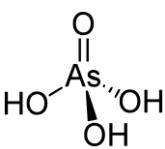
catalizadores con morfología 1D atribuida a una mayor área superficial, energía óptica con respuesta en el rango visible y superiores propiedades de difusión de los pares e^-/h^+ , esto último debido a la presencia de defectos estructurales del tipo VO, que ayudaron a acelerar la transferencia de electrones al medio, disminuyendo su tasa de recombinación, y al mismo tiempo aumentando su capacidad de generación de ROS.

Las estructuras 2D como nanoláminas presentan generalmente superficies lisas, aumentando su capacidad hidrofílica, además presentan una capacidad de adsorción elevada, promoviendo un mayor número de reacciones redox superficiales [74-76]. Lu, D., y coautores, en su reciente trabajo [77], lograron sintetizar satisfactoriamente nanoláminas de TiO_2 con altas áreas superficiales y mayor actividad fotocatalítica que la mostrada por el TiO_2 comercial, para degradar contaminantes orgánicos. Las nanoláminas mostraron alta capacidad de adsorción del contaminante lo que favoreció la generación de ROS, conduciendo a una mayor eficiencia fotocatalítica. Finalmente, las nanoarquitecturas 3D son generalmente formadas por la interconexión o agregados de nanoestructuras con otras dimensionalidades (0D, 1D y/o 2D). Las nanoestructuras 3D se caracterizan por presentar una alta movilidad de los pares e^-/h^+ , como resultado de su estructura interconectada; además, este tipo de estructuras interconectadas facilita la rápida difusión del contaminante a los sitios activos del semiconductor [28, 65, 78-80]. Malik et al. [79] demostraron que la síntesis de nanoarquitecturas 3D de SnO_2 con morfología tipo flor, compuesta por pétalos de láminas 2D dispuestos radialmente que salen del centro de la estructura de forma simétrica, ortorgan al material una alta área superficial, la cual fue responsable de proporcionar mayor cantidad de sitios activos promoviendo la generación de ROS, que mejoran la degradación del colorante, reduciendo los tiempos de reacción.

1.1.6.2. Foto-oxidación de contaminantes inorgánicos / Arsénico (As)

El arsénico es un metaloide altamente tóxico, cuya presencia en sistemas acuosos existe predominantemente en las formas inorgánicas de arsenito ($As(III)$) y arseniato ($As(V)$), siendo la especie de As (III) diez veces más tóxico y difícil de remover que el As(V), debido a su baja afinidad a varios adsorbentes y alta movilidad. Es por ello que los métodos comunes para la eliminación de As del agua requieren primero oxidar el $As(III)$ a $As(V)$, y en un segundo paso adsorber el $As(V)$ generado. Variaciones en el pH del medio modifica la especiación de As presente. La Tabla 1 muestra la variación de la especie de arsénico en el medio para diferentes rangos de pH; el conocimiento de este tipo de especiación es importante al momento de trabajar con este elemento en reacciones fotocatalíticas, ya que permitirá entender el comportamiento del sólido frente a él.

Tabla 1. Especies predominantes de arsénico para diferentes valores de pH [81].

	Estructura	pH	Especie de As
As(III)		2.0 - 7.67	H_3AsO_3^0
		7.67 - 9.2	H_3AsO_3^0
		9.2 - 10	H_2AsO_3^-
As(V)		2.0 - 6.97	H_2AsO_4^-
		6.97 - 10	HAsO_4^{2-}
		> 10	AsO_4^{3-}

Del mismo modo que en los trabajos de degradación de moléculas orgánicas, algunos estudios realizados para la foto-oxidación de arsénico han mostrado mejoras en las propiedades fotocatalíticas al emplear semiconductores nanoestructurados de TiO_2 como fotocatalizadores. Los informes reportados a la fecha abarcan algunos estudios con nanopartículas 0D [81-83], en los cuales la estructura nanométrica mejoró la capacidad de foto-oxidación del As(III) a As(V), cuando fue comparado con materiales comerciales de TiO_2 . Sin embargo, estas nanoestructuras 0D presentan una capacidad limitada para la adsorción del As(V) fotogenerado, razón por la cual, trabajos recientes han apostado al dopaje con hierro para mejorar su capacidad de adsorción hacia la especie de As(V), a través de la formación de complejos monodentados arsenicales con los grupos hidroxilos superficiales del material [84, 85]. Estos dopajes también han mostrado un corrimiento en el rango de absorción del material hacia el visible a partir de la disminución en su energía de banda prohibida. Otros estudios han planteado el acoplamiento de las nanoestructuras de TiO_2 con otros óxidos metálicos, a fin de disminuir la tasa de recombinación de los portadores de carga [4].

Con respecto a las otras dimensionalidades de TiO_2 , pocos estudios han sido llevados a cabo. Estructuras 1D tipo nanofibras dopadas con N mostraron capacidad de foto-oxidación de As(III) superior al TiO_2 comercial [86], atribuida a una disminución de su brecha de banda inducida por el dopaje in situ con N, y especialmente debido a que la fase cristalina de estas nanofibras estuvo conformada por una mezcla anatasa/rutilo, mejorando eficientemente la separación de los portadores de carga generados, obtenida a través de una inyección de e^- desde la BC del rutilo hacia la BC de la anatasa. Por otro lado, nanotubos 1D de TiO_2 fueron eficientemente usados como adsorbentes tanto para remover As(III) como As(V), presentando altas capacidades de adsorción para ambas especies. Sin embargo, la actividad fotocatalítica de los nanotubos no fue

evaluada [87]. Un estudio con nanoflores 3D de TiO_2 mostró una primera aproximación del comportamiento fotocatalítico de este tipo de arquitecturas 3D para oxidar As(III) . En este trabajo, el rendimiento fue mayor que el obtenido por nanopartículas [88], atribuido únicamente a efectos morfológicos. Por otra parte, es importante destacar que a la fecha no existen reportes sobre remoción de As por fotocátalisis empleando nanoestructuras de SnO_2 .

Si bien el efecto de los materiales nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 con diferentes morfologías ha sido bien estudiado en la fotodegradación de contaminantes orgánicos y existen algunos pocos trabajos en la foto-oxidación de As, a la fecha apenas se ha explorado una comparación entre las diferentes dimensionalidades 0D, 1D, 2D y 3D, sin alcanzar una completa correlación entre el efecto de la dimensionalidad estructural y sus potenciales fotocatalíticos. Yu y colaboradores [89], encontraron una relación entre las diferentes morfologías de nanoestructuras 0D, 1D y 2D como: nanopartículas, nanotubos y nanoláminas (nanotubos fragmentados) y las modificaciones en su estructura de banda, como consecuencia de los cambios en la morfología del material. Los autores indicaron que la transición de morfología desde nanopartículas a nanotubos y nanoláminas, resulta en un ensanchamiento de la brecha de banda como consecuencia de un aumento en los niveles de energía en la banda de conducción, por una mayor contribución de los estados $\text{Ti } 3d$; este aumento en el E_{bg} de los materiales 1D y 2D, condujo también a modificaciones en la posición de sus BC. Como resultado el mínimo de la BC para las nanoláminas es mayor que el de los nanotubos y este a su vez mayor que el de las nanopartículas, lo que indica que la capacidad de reducción de los electrones fotogenerados en la BC de las nanoláminas es más fuerte que las otras nanoestructuras, resultando en una separación eficiente de los portadores de carga fotogenerados y una actividad fotocatalítica mejorada.

Es así, como la unidad dimensional (0D, 1D, 2D o 3D) y la morfología del nanomaterial se convierten en factores cruciales para la determinación de las propiedades fotocatalíticas de los nanomateriales, por lo que la optimización de la eficiencia fotocatalítica requiere de un adecuado diseño de la morfología del fotocatalizador y su dimensionalidad estructural. Por lo tanto, la elección de un semiconductor estructuralmente controlado, con la dimensionalidad adecuada, nos permite aprovechar al máximo las propiedades únicas que ofrecen estos materiales.

1.1.7. Generación de especies reactivas de oxígeno por el semiconductor irradiado

Como se ha venido explicando, la actividad fotocatalítica no solo depende del contacto directo del fotocatalizador con el contaminante, sino también de la concentración de especies reactivas de oxígeno que pueden generarse en la superficie del material nanoestructurado. El comportamiento fotocatalítico de los materiales se ve afectado por una serie de propiedades que influyen en el proceso, entre estas se encuentran sus propiedades fotoquímicas, evaluadas a través

de la capacidad del material para fotogenerar ROS. algunos estudios se han enfocado en encontrar la relación entre la cantidad de ROS generadas y la fotoactividad [40, 86, 90].

La generación de ROS está influenciada directamente por los posibles mecanismos de transferencia de los portadores fotogenerados. Por lo tanto, una mayor formación de estas especies es inducida por una mayor cantidad de estados excitados según el comportamiento electrónico del material, y como fue mencionado anteriormente, esta estructura electrónica puede verse modificada por el tamaño y la forma del semiconductor nanoestructurado. Sin embargo, pocos trabajos se han enfocado en encontrar la relación entre la morfología de las nanoestructuras y la generación de ROS. En vista de esto, uno de los primeros resultados de esta tesis doctoral buscó correlacionar por primera vez el efecto de la morfología de un set de materiales 1D de TiO_2 con la generación de ROS y su actividad fotocatalítica [91], demostrando que existe un efecto sinérgico entre los tres parámetros. Por otra parte, la influencia de la dimensionalidad estructural en su capacidad para fotogenerar ROS ha sido ignorada a pesar de que se ha demostrado que es un parámetro crucial en los procesos fotocatalíticos.

Todas las propiedades presentadas por los semiconductores de TiO_2 y SnO_2 permiten inferir que es posible ofrecer a la comunidad científica una respuesta al actual vacío literario relacionado con el efecto que la variación de la dimensionalidad estructural del material puede ejercer sobre sus propiedades fotoquímicas y fotocatalíticas para la oxidación de diferentes contaminantes, especialmente para aquellos que son altamente tóxicos como el arsénico. Por lo tanto, se puede decir que la elección de un semiconductor estructuralmente controlado, con la dimensionalidad adecuada, nos permitirá aprovechar y diseñar las propiedades que ofrecen estos materiales en la nanoescala.

Por lo tanto, el interés de este trabajo se centra en diseñar y sintetizar nanoestructuras de TiO_2 y SnO_2 , con un control adecuado de su morfología y dimensionalidad estructural (0D, 1D, 2D y 3D), evaluar esta variación de la dimensionalidad en la capacidad para generar ROS y correlacionar este efecto con su comportamiento fotocatalítico frente a dos contaminantes distintos, incluyendo contaminantes orgánicos como los colorantes textiles, y la remoción de metaloides como el arsénico.

CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

La síntesis controlada de nanoestructuras de TiO_2 y SnO_2 con unidad dimensional específica (0D, 1D, 2D y 3D), podrían ser correlacionadas con sus comportamientos fotocatalíticos frente a contaminantes orgánicos (naranja de metilo) e inorgánicos (arsénico), a través de su capacidad para fotogenerar especies reactivas de oxígeno (ROS).

2.2. Objetivo general

Diseñar semiconductores nanoestructurados (0D, 1D, 2D y 3D) de TiO_2 y SnO_2 , y correlacionar el efecto de su dimensionalidad con la generación de especies reactivas de oxígeno, y su comportamiento fotocatalítico en la degradación de naranja de metilo y en la fotooxidación de arsénico.

2.3. Objetivos Específicos

1. Evaluar el efecto de las condiciones de síntesis en las características morfológicas, estructurales y ópticas, de los semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 obtenidos por el método hidrotermal.
2. Caracterizar los semiconductores nanoestructurados sintetizados de TiO_2 y SnO_2 por difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
3. Estudiar la formación de especies reactivas de oxígeno ($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$) en los semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 .
4. Estudiar el comportamiento fotocatalítico de los semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 , empleando naranja de metilo como colorante modelo.
5. Evaluar el comportamiento en la fotooxidación de arsénico, de los semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 .
6. Correlacionar el efecto de la unidad dimensional (0D, 1D, 2D y 3D) de semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 , en la mejora de su actividad fotocatalítica con los contaminantes estudiados.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Etapa I: Síntesis de semiconductores nanoestructurados de TiO_2

Con el objetivo de obtener materiales de TiO_2 con morfologías y unidad dimensional uniformes y definidas (nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D) fue adoptado el tratamiento hidrotermal como método de síntesis para llevar a cabo la obtención de los nanomateriales, basado en el método propuesto por Kasuga et al [58]. En este procedimiento se empleó como material precursor TiO_2 de tamaño micrométrico y con fase cristalina anatasa (Figuras 9 y 10), una base como agente mineralizante, y un ácido como agente neutralizante. En este sentido, el mineralizador acompañado de diferentes temperaturas y tiempos de reacción condujo el crecimiento de los cristales en direcciones específicas, por lo que cambios en estas condiciones permitió la obtención de distintas morfologías y unidad dimensional.

3.1.1. Síntesis de nanoestructuras 0D de TiO_2

La síntesis de nanopartículas 0D de TiO_2 fue realizada empleando el método hidrotermal, el cual consistió en añadir 1 mL de H_2SO_4 a un vaso precipitado que contiene 3 mL de isopropóxido de titanio. Bajo agitación magnética se añadió a la mezcla anterior agua desionizada y una solución acuosa de NaOH (2 M) para ajustar el pH a 3.5, hasta completar el 70% del volumen del reactor. Posteriormente, la mezcla fue transferida a un vaso de teflón de 200 mL, el cual se encontró contenido dentro de un reactor autoclave. La temperatura de reacción fue ajustada a 170 °C, y se mantuvo por 72 h. Después del tratamiento hidrotérmico el sólido se separó por centrifugación y fue lavado repetidas veces con agua destilada. El producto final fue centrifugado y secado a 80 °C por aproximadamente 15 h.

3.1.2. Síntesis de nanoestructuras 1D de TiO_2

La obtención de estructuras 1D fue lograda siguiendo el método hidrotermal de Kasuga et al. [58], para ello se realizaron modificaciones en la etapa de pretratamiento y en el proceso de neutralización. Los precursores empleados fueron TiO_2 comercial 100% anatasa y/o 100% rutilo, e hidróxido de sodio (NaOH) como agente mineralizador. Para llevar a cabo la síntesis, 2 g de TiO_2 fueron agregados a 140 mL de una solución acuosa de NaOH (10 M), luego la mezcla fue sonicada y posteriormente agitada magnéticamente. Seguidamente, la mezcla se transfirió a un vaso de teflón contenido dentro de un reactor autoclave y la temperatura fue ajustada en un rango entre 110 y 180 °C, y el reactor se mantuvo a la temperatura seleccionada por 72 h. Modificaciones en la temperatura de síntesis (entre 110 y 180 °C) y cambios en la fase cristalina del TiO_2 precursor (100% anatasa o rutilo), fueron realizadas para obtener diversas *nanoestructuras 1D* de TiO_2 , como será explicado en el apartado 4.2. Después del tratamiento

hidrotérmico el sólido fue separado por centrifugación y lavado con agua destilada y una solución diluida de HCl (0.1 M), hasta obtener pH neutro en la solución de lavado. El producto final se centrifugó y se secó a 80 °C por aproximadamente 15 h. Luego el sólido fue calcinado a 550°C por 4 h.

3.1.3. Síntesis de nanoestructuras 2D de TiO₂

Las nanoláminas de TiO₂ fueron sintetizadas a través del método hidrotermal [60], con modificaciones en la etapa de pretratamiento. Los precursores empleados fueron TiO₂ comercial (100% anatasa) e hidróxido de sodio (NaOH). Para la síntesis, 2 g de TiO₂ fueron agregados a 140 mL de una solución acuosa de NaOH (10 M), luego la mezcla fue sonicada y posteriormente agitada. Seguidamente, la mezcla fue transferida a un vaso de teflón contenido dentro de un reactor autoclave a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura por 4 h. Después del tratamiento hidrotérmico el sólido se separó por centrifugación y se lavó con agua destilada repetidamente hasta obtener un pH neutro en la solución de lavado, por último el sólido fue lavado con una solución diluida de HCl (0.01 M) y luego nuevamente con agua destilada. El producto final se centrifugó y se secó a 80 °C por aproximadamente 15 h.

3.1.4. Síntesis de nanoestructuras 3D de TiO₂

Las nanoestructuras 3D de TiO₂ se sintetizaron a través del método hidrotermal [60], con modificaciones en la etapa de pretratamiento. Los precursores empleados fueron TiO₂ comercial (100% Anatasa) e hidróxido de sodio (NaOH) como agente mineralizador. La síntesis de esta estructura se llevó a cabo por la incorporación de 2 g de TiO₂ a un vaso de precipitado que contenía 140 mL de una solución acuosa de NaOH 10 M, la mezcla anterior fue sonicada y posteriormente agitada magnéticamente. Seguidamente, la mezcla fue transferida a un vaso de teflón de 200 mL contenido dentro de un reactor autoclave, el cual fue colocado a 240 °C, manteniéndose a dicha temperatura por 45 min. Después del tratamiento hidrotermal, el sólido fue separado por centrifugación y lavado con agua destilada repetidamente hasta obtener un pH neutro en la solución de lavado. Por último, el sólido fue lavado con una solución diluida de HCl (0.01M) y luego nuevamente con agua destilada. El producto final se centrifugó y se secó a 80 °C por aproximadamente 15 h.

Es preciso señalar que todos los materiales sintetizados fueron sometidos a un tratamiento exhaustivo de lavado luego del tratamiento térmico de síntesis para garantizar la obtención de materiales sin restos de mineralizador. El protocolo de lavado desarrollado estuvo constituido por diversas etapas que incluyó un lavado repetido con agua destilada, y luego un tratamiento del sólido con una solución de ácido clorhídrico, induciendo un intercambio iónico entre los iones Na⁺ y H⁺ del ácido [92, 93] que influye en las morfologías obtenidas, y finalmente se realizaron

lavados continuos con agua destilada hasta alcanzar la completa neutralización de la superficie del sólido.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las condiciones de síntesis empleadas para las diferentes nanoestructuras de TiO_2 , mientras que en la Figura 4 se encuentra representado un esquema del protocolo de síntesis para la obtención de las diferentes dimensionalidades de las TiO_2 sintetizadas (1D, 2D y 3D).

Tabla 2. Condiciones de síntesis para nanoestructuras de TiO_2 .

Muestra	Mineralizador (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
0D	2	170	72
1D	10	110 - 180	72
2D	10	130	4
3D	10	240	0.75

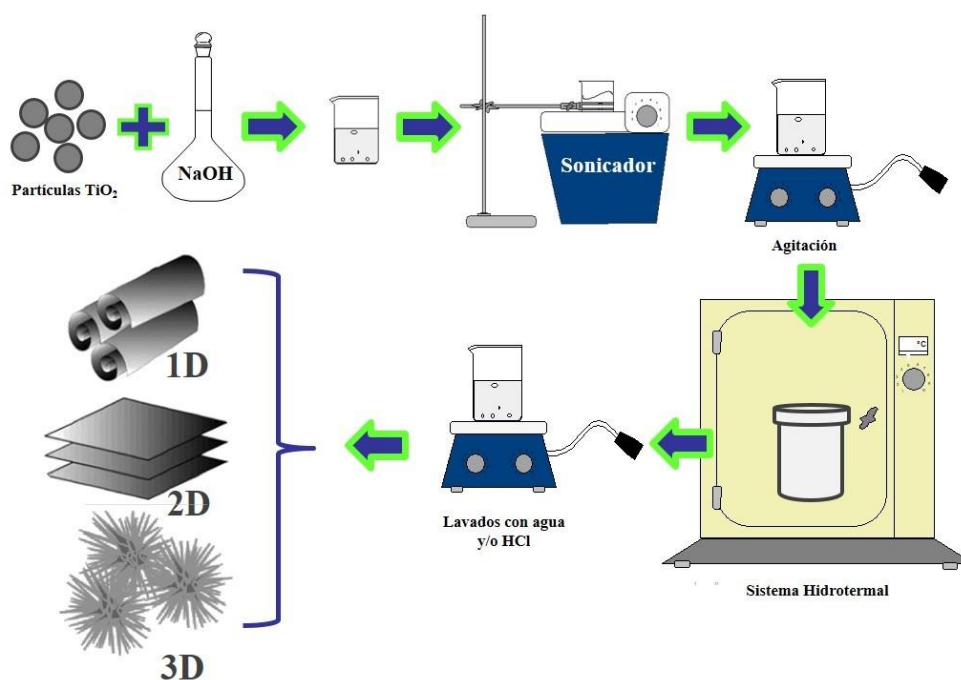


Figura 4. Representación esquemática del protocolo de síntesis para las diferentes nanoestructuras de TiO_2 .

3.2. Etapa II: Síntesis de semiconductores nanoestructurados de SnO₂

En esta etapa se describe la metodología empleada para la obtención de diferentes nanomateriales de SnO₂ con morfologías y unidad dimensional definida (estructuras OD, 1D, 2D y 3D), empleando para ello una ruta de síntesis hidrotermal. Al igual que para las síntesis de las nanoestructuras de TiO₂ este protocolo requiere de una base como agente mineralizador, mientras que el agente neutralizante empleado fue agua destilada. El empleo de un agente director fue imprescindible para obtener las diferentes morfologías. En este sentido, cambios en la concentración del agente mineralizador, y el tipo de agente director empleado, junto a variaciones en la temperatura y tiempos de reacción, conllevaron a cambios en la dimensionalidad del material de SnO₂ sintetizado.

3.2.1. Síntesis de nanoestructuras 0D de SnO₂

Para la síntesis de nanopartículas de SnO₂ se empleó SnCl₄·5H₂O y NaOH como precursor y mineralizador, respectivamente. 7 g de SnCl₄·5H₂O fueron dispersados en 140 mL de agua desionizada, la solución acuosa resultante fue agitada magnéticamente y se le añadió gota a gota una solución de NaOH 1M hasta obtener un pH de 10. La solución resultante fue transferida a un vaso de teflón de 200 mL contenido dentro de un reactor autoclave, y se mantuvo a una temperatura de 200 °C por 20 h. Después del tratamiento hidrotermal, el sólido se separó por centrifugación y fue lavado con agua destilada repetidamente. El producto final fue obtenido después de centrifugar y secar el sólido a 80 °C durante aproximadamente 15 h [94].

3.2.2. Síntesis de nanoestructuras 1D de SnO₂

La síntesis hidrotermal de la estructura 1D fue realizada empleando SnCl₄·5H₂O y NaOH como precursor y mineralizador, respectivamente. Para la obtención del material 2 g de SnCl₄·5H₂O fueron dispersados por sonicación en 50 mL de polietilenglicol (PEG) a 60 °C, luego bajo agitación magnética se añadió gota a gota una solución acuosa de NaOH 0.8 M hasta alcanzar un volumen de 80 mL. Inmediatamente, la mezcla fue transferida a un vaso de teflón de 200 mL contenido dentro de un reactor autoclave, y se colocó a 220 °C por 30 h. Después del tratamiento hidrotérmico, el sólido se separó por centrifugación y fue lavado con agua destilada y etanol. El sólido 1D fue conseguido después de centrifugar y secar el sólido a 80 °C durante aproximadamente 15 h [68].

3.2.3. Síntesis de nanoestructuras 2D de SnO₂

La síntesis de las nanoláminas de SnO₂ se llevó a cabo a través de una ruta hidrotermal [95], empleando SnCl₄.5H₂O y NaOH como precursor y mineralizador, respectivamente. La síntesis comenzó con la dispersión de 2.7 g de SnCl₄.5H₂O en una mezcla 3:1 de agua desionizada y etanol, el pH fue ajustado a 13 luego de añadir gota a gota y bajo agitación magnética una solución acuosa de NaOH 0.4 M. Luego la mezcla fue transferida a un vaso de teflón de 200 mL contenido dentro de un reactor autoclave, y se colocó a una temperatura de 180 °C por 12 h. Después del tratamiento hidrotérmico, el sólido fue separado por centrifugación y lavado con agua destilada y etanol. El producto final se obtuvo después de centrifugar y secar el sólido a 80 °C durante aproximadamente 15 h.

3.2.4. Síntesis de nanoestructuras 3D de SnO₂

La síntesis de arquitecturas 3D de SnO₂ fue conseguida luego de seguir el mismo protocolo descrito en el apartado 3.2.3, pero en este caso la sal de SnCl₄.5H₂O fue dispersada en una mezcla 1:1 de agua desionizada y etanol, el pH de la solución fue ajustado a 13 luego de agregar gota a gota una solución de NaOH 0.4 M. La solución resultante fue colocada en un reactor, el cual se mantuvo por 12 h a 180 °C. Posterior al tratamiento hidrotermal, el sólido se separó por centrifugación y se lavó con agua destilada y etanol. El material fue obtenido después de centrifugar y secar el sólido a 80 °C durante aproximadamente 15 h.

En la tabla mostrada a continuación se presenta un resumen de las condiciones de síntesis empleadas para la obtención de nanoestructuras de SnO₂.

Tabla 3. Condiciones de síntesis para nanoestructuras de SnO₂.

Muestra	Mineralizador (mol/L)	pH	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)
0D	1	10	200	20
1D	0.8	10	220	30
2D	0.4	13	180	12
3D	0.4	13	180	12

3.3. Etapa III: Caracterización de las muestras

Este apartado describe las técnicas de caracterización empleadas en el estudio estructural de todas las muestras de TiO_2 y SnO_2 sintetizadas, además del análisis en la evolución morfológica generada mediante las diferentes síntesis realizadas. De igual forma, se describen las técnicas que evalúan los cambios en las propiedades superficiales y ópticas de cada uno de los sólidos. Por otra parte, se presenta también el estudio realizado para evaluar las propiedades fotoquímicas de los materiales, el cual contempla la capacidad de cada uno de los sólidos sintetizados para generar ROS.

3.3.1. Estructura, morfología y área superficial

La estructura, morfología, tamaño de partículas y fase cristalina fueron determinadas mediante TEM, SEM y DRX. La microscopía electrónica de transmisión permitió obtener información estructural y morfológica de los sólidos. Para la realización del análisis, las muestras fueron preparadas en una suspensión de isopropanol depositada por goteo en una rejilla de cobre, y el análisis fue llevado a cabo en un HRTEM, Tecnai F20 FEG-S/TEM. Por otra parte, la técnica de SEM fue realizada en un equipo de emisión de campo Hitachi FEG-SEM SU8000 y SU8030, operados a bajo voltaje y sin ningún tipo de recubrimiento. Este análisis proporcionó información imprescindible sobre la morfología y topología de las muestras, permitiendo caracterizar el tamaño de partícula, el estado de agregación o la morfología de las mismas. Por otra parte, a través de DRX fue posible realizar la identificación y caracterización, cuantitativa y cualitativa, de las fases cristalinas presentes en la muestra empleando para ello un difractómetro de rayos-X Bruker D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ a temperatura ambiente. El instrumento fue operado a 40 kV y 30 mA.

El área superficial específica y la estructura porosa de las muestras fueron evaluadas mediante la técnica de adsorción-desorción de N_2 en un sorptómetro Quantachrome Nova 2000e. En este ensayo, cada muestra fue previamente desgasificada a 110 °C y a presión de vacío, para eliminar la presencia de gases adsorbidos. Luego del pretratamiento, se realizó la adsorción de N_2 a diferentes presiones y a una temperatura de 77,35 K. Para la determinación de la superficie específica (SBET) se empleó el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET), que relaciona el gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa del gas en el sólido [96]. Asimismo, para determinar la distribución de tamaño de poros y el volumen de poros se empleó el método basado en el modelo Barrett, Joyner y Halenda (BJH), que permite estimar el tamaño y volumen de poro a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

3.3.2. Propiedades ópticas y electrónicas

La energía de banda prohibida (E_{bg}) fue determinada por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Esta técnica permitió obtener información acerca de la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la absorción de energía en una región específica del espectro electromagnético para cada sólido. Los espectros fueron realizados a temperatura ambiente en el intervalo de 200-800 nm empleando un espectrofotómetro Lambda 1050 UV-Vis (Perkin Elmer). El E_{bg} de los nanomateriales se estimó mediante la función $F(R)$ de Kubelka-Munk, que está relacionada con la reflectancia difusa (R) de la muestra de acuerdo con la siguiente ecuación (5) [97]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5)$$

Los valores de E_{bg} se calcularon mediante la representación de $[F(R)h\nu]^n$ vs. energía ($h\nu$) en electrón voltios conocido como método Tauc, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón. La región lineal de la curva se extrapola a $[F(R)h\nu]^n = 0$, y el corte con la línea base corresponde al valor de energía del band gap.

Por otra parte, las transiciones electrónicas y los defectos estructurales, especialmente los relacionados con vacancias de oxígeno (VO), fueron medidos a través de espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer (LS-55) equipado con una lámpara de xenón, empleando una longitud de onda de excitación de 254 nm.

3.3.3. Propiedades Fotoquímicas - Generación de ROS

En los estudios de eliminación de contaminantes en fase acuosa empleando procesos avanzados de oxidación, la determinación y cuantificación de ROS se hace imprescindible, ya que estas especies son las que promueven las reacciones de óxido-reducción llevadas a cabo en la superficie del sólido. Por lo tanto, tener un mayor conocimiento no sólo de capacidad del sólido para generar estas especies, sino de la cantidad máxima que es posible generar por cada uno de ellos, es vital para una mejor comprensión del comportamiento fotocatalítico de cada material. En este estudio, la determinación de ROS fue realizada a través de la cuantificación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) y oxígeno singlete (1O_2).

3.3.3.1. Detección de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)

La detección y cuantificación de los radicales $\bullet\text{OH}$ en los materiales sintetizados fue realizada mediante espectroscopía de fluorescencia, a través del estudio de la reacción de hidroxilación del ácido tereftálico (AT), el cual reacciona con los radicales $\bullet\text{OH}$ producidos formando el ácido 2-hidroxitereftálico, que es estable y altamente fluorescente, mientras que el AT es prácticamente no fluorescente y, por lo tanto, no detectable. Este método de cuantificación presenta la ventaja de mostrar alta selectividad hacia un solo producto hidroxilado (ácido 2-hidroxitereftálico), como es mostrado el esquema de la reacción de la Figura 5 [98, 99].

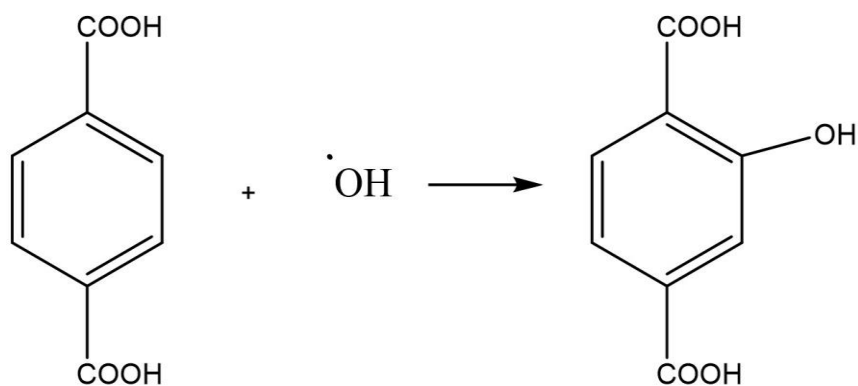


Figura 5. Esquema de reacción del método de hidroxilación del ácido tereftálico para cuantificar radicales $\bullet\text{OH}$.

Para llevar a cabo el estudio, se preparó una solución de AT (5×10^{-4} M) empleando una solución diluida de NaOH (2×10^{-3} M) como solvente, luego el material sintetizado fue dispersado en la solución de AT empleando una carga de 1 g/L. La mezcla fue agitada en la oscuridad durante 2 h y posteriormente irradiada en un foto-reactor, con la luz adecuada para cada material. A diferentes tiempos de irradiación se tomó una alícuota, ésta fue centrifugada y filtrada con membranas de 0.22 μm . El sobrenadante fue recogido y analizado por fluorescencia con una longitud de onda de excitación de 308 nm. Los espectros de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico se midieron en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS55 a una longitud de onda de emisión de 425 nm. La relación entre la señal de fluorescencia y los radicales $\bullet\text{OH}$ producidos se cuantificó mediante una curva de calibración realizada con el producto hidroxilado (ácido 2-hidroxitereftálico) a distintas concentraciones (ver Figura A1 del anexo A).

3.3.3.2. Determinación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$)

La generación y cuantificación de $^1\text{O}_2$ en cada uno de los materiales sintetizados fue también detectada fotoquímicamente, empleando una prueba de degradación específica de histidina en

fase heterogénea, como fue descrita en nuestros trabajos previos [40, 91]. En un reactor de cuarzo, se agregaron 32 mL de una solución acuosa de L-histidina (2×10^{-4} M) a 8 mL de solución de N, N-p-nitrosodimetilanilina (2×10^{-4} M) y una carga de fotocatalizador de 1g/L. La suspensión se agitó en la oscuridad durante 2 h. Luego cada material fue irradiado en un foto-reactor con la luz adecuada para cada uno. A intervalos regulares de tiempo durante la irradiación, diferentes alícuotas de la mezcla fueron tomadas y el sobrenadante fue separado por centrifugación. La generación de oxígeno singlete fue monitoreada por espectrofotometría utilizando un Perkin Elmer Lambda 11 UV-Vis, a través de la disminución de la banda característica de N, N-p-nitrosodimetilanilina a 440 nm. La reacción entre histidina y $^1\text{O}_2$ da lugar a la formación de un peróxido trans-anular, como se puede ver en el esquema de la Figura 6. La mezcla de histidina y N, N-p-nitrosodimetilanilina no puede causar por si sola la decoloración de este último, sin embargo, en presencia de la especie de oxígeno si es posible seguir la disminución en su concentración. La relación entre la señal de absorbancia y la concentración del $^1\text{O}_2$ producido se cuantificó mediante una curva de calibración a distintas concentraciones de N, N-p-nitrosodimetilanilina (ver Figura A2 del anexo A).

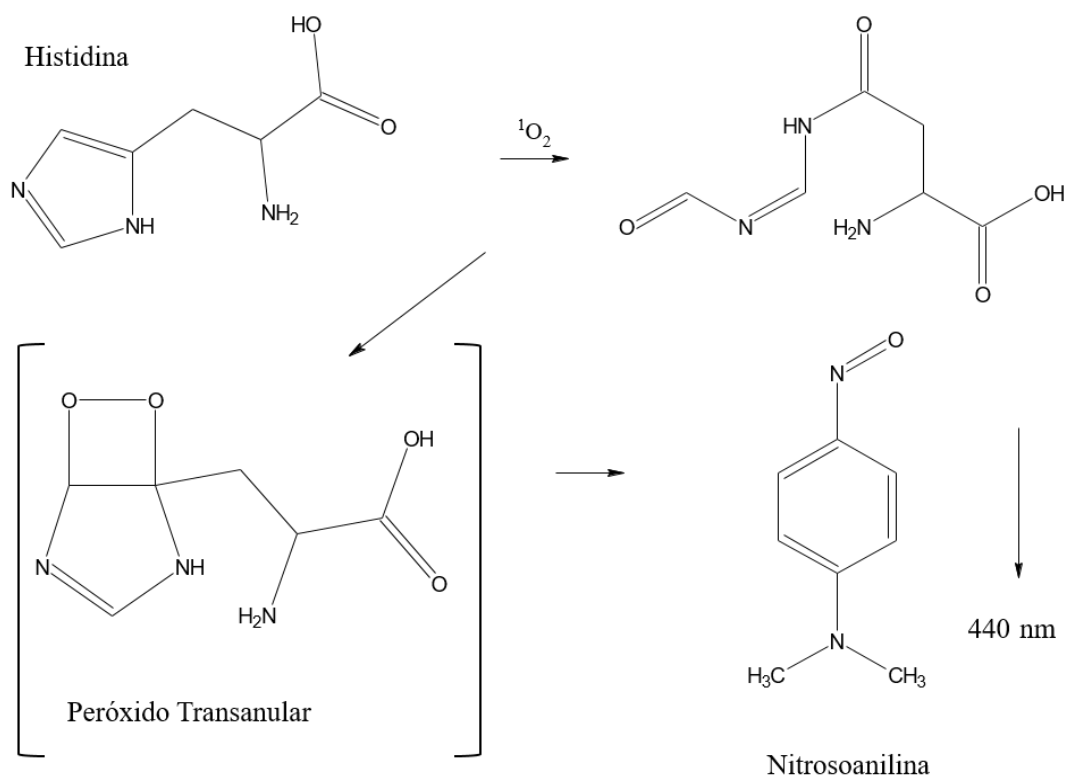


Figura 6. Esquema de mecanismo para determinación de $^1\text{O}_2$ a través de prueba de histidina.

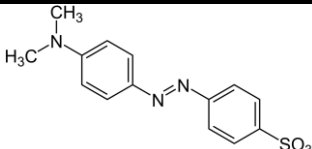
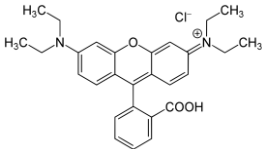
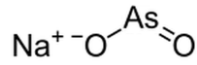
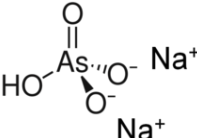
3.4. Etapa IV: Pruebas fotocatalíticas

En este apartado se describen los reactivos, reactor fotocatalítico, procedimientos y técnicas analíticas utilizadas en los diversos estudios llevados a cabo para evaluar el comportamiento fotocatalítico de cada uno de los materiales que comprende este trabajo de investigación.

3.4.1. Contaminantes y reactor fotocatalítico empleados

Los contaminantes estudiados en los ensayos de actividad fotocatalítica son detallados en la Tabla 4, donde se indica el reactivo, la fórmula y estructura química de los cuatro compuestos estudiados a lo largo de este trabajo.

Tabla 4. Contaminantes empleados en los ensayos de actividad fotocatalítica.

Reactivo	Fórmula Química	Estructura Química	Tipo de Experimento
Naranja de Metilo	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$		Degradación
Rodamina B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$		Degradación
Arsenito de Sodio	$NaAsO_2$		Foto-oxidación de As(III)
Arsenato de Sodio Heptahidratado	$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$		Adsorción de As(V) / Cuantificación de As(III)

En los ensayos experimentales se utilizó un reactor fotocatalítico LuzChem, que emplea 14 lámparas como fuente de irradiación artificial, las cuales pueden ser cambiadas para ajustar al rango espectral deseado. El reactor cuenta con un sistema de agitación magnético incorporado, además de un sistema de enfriamiento (ver Figura 7). En el sistema experimental empleado, se mantuvo la temperatura en el foto-reactor en un rango acotado, comprobándose que los valores se

encuentran cercanos a la temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), la cual está en el rango óptimo de temperaturas de operación del proceso fotocatalítico.



Figura 7. Reactor empleado en las pruebas fotoquímicas y fotocatalíticas.

3.4.2. Curvas de calibración de los contaminantes

Para determinar la variación en la concentración de cada uno de los contaminantes durante los ensayos fotocatalíticos, fue necesario realizar una curva de calibración para cada uno de ellos.

3.4.2.1. Curva de calibración para los colorantes (naranja de metilo y rodamina B)

Para realizar las curvas de calibración de estos contaminantes, se preparó un set de soluciones a distintas concentraciones entre 5 y 80 mg/L, luego mediante un espectrofotómetro (UV-Visible, Perkin Elmer Lambda 11), el espectro de absorbancia de cada solución fue medido, mostrando el máximo de absorción para el NM a $\sim 463\text{ nm}$ y para la RhB $\sim 555\text{ nm}$. Finalmente, se obtuvo una curva de calibración para cada uno que relaciona la absorbancia obtenida con la concentración del colorante (ver Figuras A3 y A4 del anexo B).

3.4.2.2. Curva de calibración para la cuantificación de As (III)

La cuantificación de la concentración de As(III) fue llevada a cabo empleando un método indirecto de medición, conocido como método colorimétrico de azul de molibdeno [4, 100]. Este

método colorimétrico envuelve la medición directa del As(V) generado (por oxidación del As(III) durante la reacción) y la medición de arsénico total $As_{(total)}$, el cual abarca la sumatoria de As(III) y As(V) presentes en la solución (ecuación 6). Luego por diferencia entre el $As_{(total)}$ y el As(V) fue obtenida la concentración de As(III), según la ecuación (6):

$$As_{Total} = As(III) + As(V) \quad (6)$$

$$As(III) = As_{Total} - As(V) \quad (7)$$

Este método consistió en los siguientes pasos generales:

- Determinación directa de As(V) presente en la solución, mediante la formación del complejo arseno-molibdato de coloración azul que absorbe ~ 880 nm.
- Determinación directa de As total como especie As(V) presente en la solución, mediante la oxidación del As(III) con permanganato de potasio y posterior formación del complejo arseno-molibdato de coloración azul.
- Determinación indirecta de As (III) presente en la solución, mediante la diferencia de las concentraciones de As total y As(V) determinadas (ecuación (7)).

3.4.2.3. Preparación del reactivo de color (azul de molibdeno)

El reactivo de color empleado para formar el complejo arseno-molibdato de coloración azul previamente reportado [100, 101], describe la mezcla de cuatro disoluciones A:B:C:D en proporciones 2:2:1:5, en el orden indicado. Las especificaciones de las disoluciones son señaladas a continuación:

Solución A - Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$; 10,8 %p/v).

Solución B – Heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$; 3 %p/v).

Solución C - Tartrato antimonio potasio ($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$; 0,56 %p/v).

Solución D - Ácido sulfúrico (H_2SO_4 ; 13,98 %p/v).

El reactivo de color debe ser preparado antes de realizar cada medición y es estable durante 3 horas a temperatura ambiente ($< 30\text{ }^{\circ}C$). Una optimización del método reportado fue realizada, incluyendo una modificación en la concentración del ácido agregado en la muestra y del agente

oxidante, así como en el tiempo de tratamiento con el agente oxidante. El esquema a continuación (Figura 8) presenta la secuencia de pasos realizados para llevar a cabo la medición de arsénico. Dos curvas de calibración fueron preparadas, una para el As(V) y otra para el arsénico total (As_(total)). Las curvas de calibración fueron seguidas bajo el esquema mostrado, en un rango de concentración desde 10 – 1000 µg/L y son presentadas en la Figura A5 del anexo B.

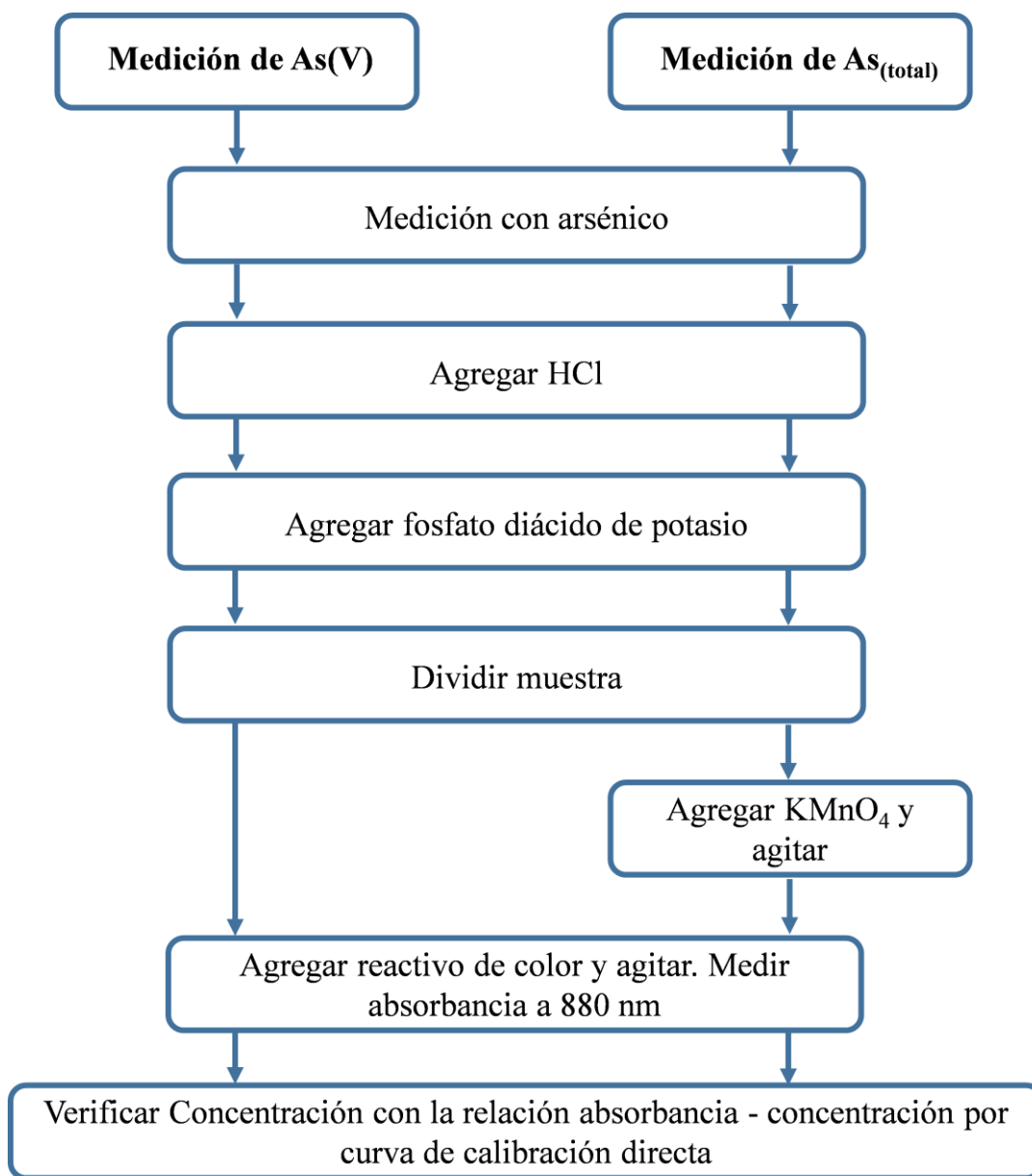


Figura 8. Esquema secuencial para la medición de arsénico.

3.4.3. Ensayos fotocatalíticos

En las medidas de fotoactividad, el catalizador en suspensión y el contaminante fueron mantenidos en agitación durante un periodo inicial sin irradiación, con el fin de evaluar la capacidad de adsorción del fotocatalizador con respecto al contaminante empleado (en oscuridad). Luego el sistema fue irradiado en el rango espectral deseado, tomándose muestras a distintos tiempos seleccionados de reacción, el fotocatalizador fue separado de la solución mediante centrifugación para su posterior análisis.

3.4.3.1. Pruebas de adsorción en la oscuridad

Antes de llevar a cabo los estudios fotocatalíticos, el primer paso fue la realización de una optimización de los parámetros de adsorción en la oscuridad, con la finalidad de obtener el tiempo de equilibrio de adsorción - desorción para cada uno de los sólidos. Dentro del foto-reactor (sin irradiación) se colocó un vaso precipitado con 200 mL de la solución con cada contaminante estudiado, a la cual se le añadió el fotocatalizador. Durante el transcurso del experimento se tomaron pequeñas alícuotas de la muestra por periodos de tiempo constantes hasta el tiempo final de la fase de adsorción, estas alícuotas fueron centrifugadas para separar la solución contaminante del sólido y luego medidas por el método explicado en el punto 3.4.2. según el contaminante usado para cada prueba.

3.4.3.2. Pruebas fotocatalíticas

Finalmente, una vez alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción en la oscuridad explicado en el apartado anterior, para llevar a cabo los estudios de actividad, las lámparas del foto-reactor fueron encendidas y se tomaron pequeñas alícuotas de la muestra por periodos de tiempo constantes hasta el final del experimento, estas alícuotas fueron centrifugadas para separar la solución del sólido. Posteriormente, fue realizada la identificación y seguimiento de la disminución en la concentración de los tres contaminantes, empleando un espectrofotómetro UV-visible (Perkin Elmer Lambda 11), evaluando la disminución de la concentración de los mismos a partir de la intensidad de la banda a ~ 463 nm y ~ 5 nm para el NM y la RhB, respectivamente, y a 880 nm para el As (según el método mostrado en la Figura 8). Finalmente, se midió la variación en la concentración de cada uno de los contaminantes en función del tiempo, con la radiación adecuada, utilizando las curvas de calibración preparadas según el caso.

CAPÍTULO 4. EFECTO DE LA MORFOLOGÍA DE ESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES DE TiO_2 EN LA GENERACIÓN DE ROS Y SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

En esta sección se analiza la evolución morfológica de nanoestructuras unidimensionales de TiO_2 crecidas por ruta hidrotermal bajo diferentes condiciones de síntesis, junto a los cambios asociados a la capacidad para generar ROS por cada morfología 1D, y su influencia en la actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo. Hasta el momento no existen trabajos previos que profundicen en el estudio sobre el efecto de las diferentes morfologías en la capacidad fotoquímica para la generación de ROS. Los escasos trabajos hallados, no logran explicar ni establecer una relación directa entre ambas variables, asociadas a su vez con el comportamiento fotocatalítico según varíe esta morfología 1D. Una mayor comprensión acerca de la relación existente entre los ROS que pueden ser generados por el material según su morfología, facilitará el estudio e identificación de las propiedades que afectan la capacidad fotocatalítica de nanoestructuras de TiO_2 .

En consecuencia, se ha realizado un estudio preliminar que permitió proponer una correlación entre la morfología 1D de nanomateriales de TiO_2 , la fotogeneración de ROS y las propiedades fotocatalíticas de cada material. Este análisis previo es imprescindible para procurar una correcta interpretación de los cambios reflejados en la cantidad de ROS fotogenerados por los materiales y su correlación con las diferentes dimensionalidades sintetizadas para los semiconductores nanoestructurados de TiO_2 y SnO_2 .

4.1. Nanoestructuras 1D de TiO_2

Diferentes nanoestructuras 1D fueron obtenidas al cambiar la fase cristalina del precursor de TiO_2 o variar la temperatura de síntesis, manteniendo las otras variables sin modificar, como puede apreciarse en la Tabla 5, siguiendo el protocolo de síntesis detallado en el apartado 3.1.2.

Tabla 5. Condiciones de síntesis para diferentes nanoestructuras 1D de TiO_2 .

Muestra	Morfología	Fase Cristalina del Precursor	[Mineralizador] mol/L	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
TNF-1D	nanotubos	TiO_2 Anatasa	10	130	72
TNF-1D	nanofibras	TiO_2 Rutilo	10	130	72
TNR-1D	nanobarras	TiO_2 Rutilo	10	110	72
TNW-1D	nanovarillas	TiO_2 Rutilo	10	180	72

4.2. Caracterización físico-química de las muestras

En este apartado se analizan y describen los distintos estudios de caracterización físico-química, de cada uno de las estructuras 1D obtenidas. El análisis de las propiedades morfológicas, estructurales, texturales, superficiales, ópticas y electrónicas de los materiales 1D sintetizados por método hidrotermal y sus respectivos precursores de TiO_2 son mostrados, los cuales permitieron establecer una correlación entre sus propiedades físico-químicas, fotoquímicas y fotocatalíticas.

4.2.1. Análisis estructural y morfológico

El estudio efectuado mediante microscopía electrónica y difracción de rayos X a las estructuras sintetizadas y sus respectivos precursores, tiene como objetivo analizar los cambios morfológicos y estructurales de los sólidos sintetizados, con respecto a sus precursores, y evaluar al mismo tiempo el efecto en las condiciones de síntesis, como la temperatura, en la morfología final obtenida. Deben resaltarse los importantes cambios morfológicos generados en los semiconductores de TiO_2 sintetizados.

Las imágenes SEM correspondientes de los precursores de TiO_2 son mostrados en la Figura 9. El material de partida de TiO_2 anatasa (Figura 9A) mostró partículas similares a esferas con tamaños que varían entre 80 y 250 nm de diámetro, mientras que el precursor de TiO_2 rutilo, mostrado en la Figura 9B, presentó partículas con morfología irregular y ligeramente alargadas, con tamaños que oscilan entre 100 y 450 nm.

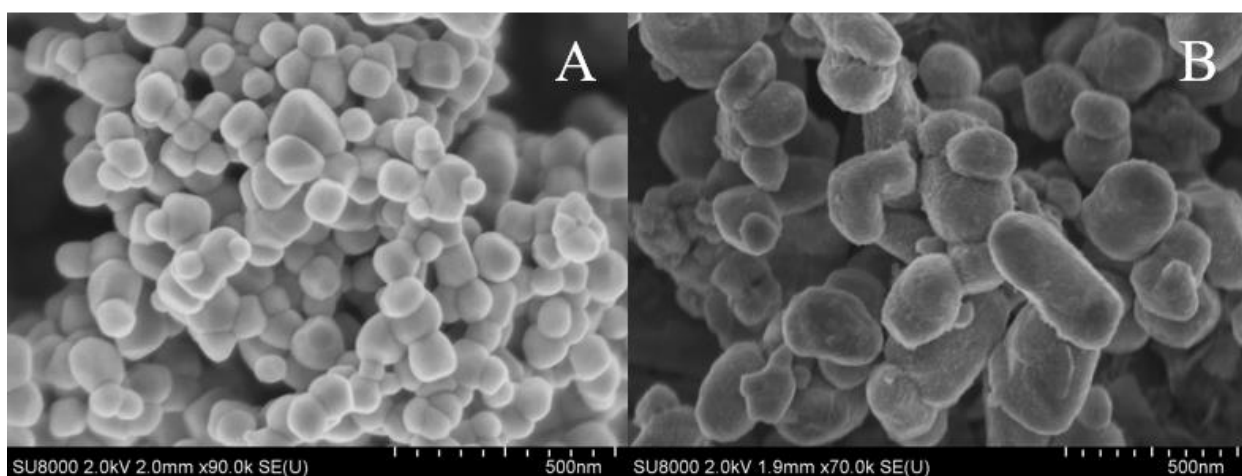


Figura 9. Imagen SEM precursores de TiO_2 empleados en la síntesis hidrotermal de nanoestructuras 1D (A) TiO_2 Anatasa, (B) TiO_2 Rutilo.

Los dos diferentes precursores de TiO_2 empleados presentaron fase cristalina 100 % anatasa y 100 % rutilo, como puede apreciarse en la Figura 10. Los principales picos de difracción de DRX señalados en cada uno de los patrones corresponden perfectamente a las fases cristalinas de TiO_2 anatasa y rutilo [102]. La presencia de ninguna otra fase cristalina fue observada en estos patrones.

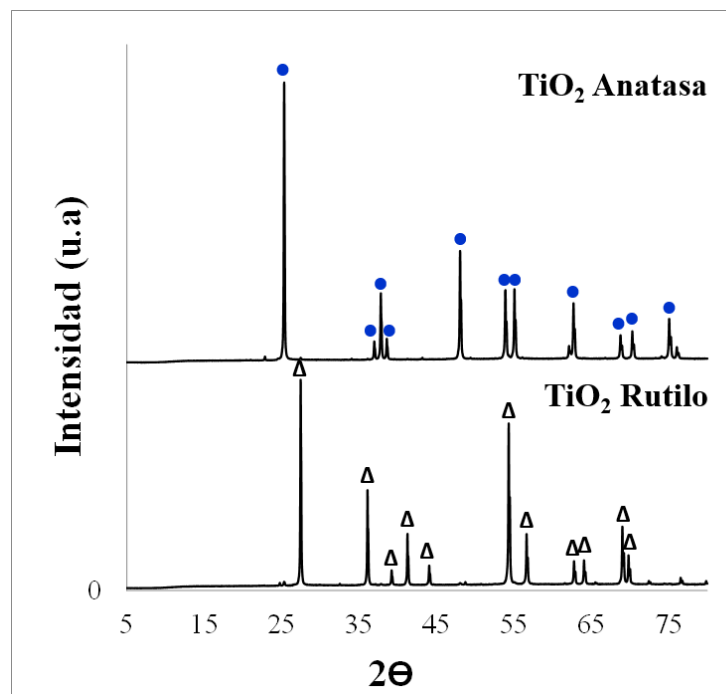


Figura 10. Patrón DRX de precursores de TiO_2 empleados en la síntesis hidrotermal de nanoestructuras 1D(● Anatasa, Δ Rutilo)

Por otra parte, las diferentes morfologías de las nanoestructuras sintetizadas se confirmaron mediante análisis TEM y SEM, como se aprecia en la Figura 11(A-H). Las microscopías mostradas en esta imagen demuestran que la reacción hidrotérmica llevada a cabo y los cambios realizados fueron eficientes para la correcta formación de estructuras unidimensionales, además, todos se encontraron orientados al azar. Como se observa, las muestras sintetizadas exhibieron diferentes morfologías 1D. La Figura 11(A-D) muestra los cambios morfológicos obtenidos luego de cambiar la fase cristalina del precursor empleado (TiO_2 anatasa o rutilo) y manteniendo para ambos casos la misma temperatura de reacción (130 °C). Un conjunto de nanotubos arreglados aleatoriamente fueron obtenidos cuando se empleó TiO_2 anatasa como precursor, como se observa en las imágenes TEM y SEM de la Figura 11(A-B). Estos sólidos presentaron una morfología nanotubular uniforme con paredes de multicapa, los cuales mostraron diámetros internos entre 3 y 4 nm, y diámetros externos de aproximadamente 8 nm, con extremos abiertos.

Estos sólidos fueron llamados TNT-1D, y presentaron una geometría característica, es decir, cilindros largos con una cavidad hueca que se extendió a través del eje longitudinal del tubo. En contraste cuando se empleó TiO_2 rutilo como precursor, los nanomateriales obtenidos consistieron de una morfología uniforme de fibras, llamados TNF-1D (Figura 11(C-D)), estas estructuras presentaron diámetros entre aproximadamente 10 y 120 nm, y a diferencia de los TNT-1D las nanofibras mostraron una morfología no hueca.

Por otro lado, los cambios aplicados a la temperatura de reacción empleando el mismo precursor de TiO_2 rutilo (ver Tabla 5) permitieron examinar otras evoluciones 1D en la morfología (Figura 11(E-H)). Los cambios adoptados a la temperatura de reacción en la síntesis hidrotérmica, con un aumento y disminución de la misma, tomando como referencia la temperatura inicial de 130 °C discutida anteriormente y reportada por Kasuga y colaboradores [58], promovió el crecimiento de nanoestructuras 1D no huecas. Cuando la temperatura de síntesis fue de 110 °C, se observó la formación de nanoestructuras con morfología en forma de barras, las cuales fueron llamadas TNR-1D, como se puede apreciar en la Figura 11(E-F), los cuales presentaron diámetros entre 15 y 50 nm y longitudes entre 50 y 200 nm. Finalmente, cuando la temperatura de síntesis fue aumentada a 180 °C, fueron obtenidas también estructuras no huecas tipo alambre llamadas nanocables (TNW-1D) mostradas en la Figura 11(G-H). Estas estructuras mostraron una amplia distribución de tamaño tanto en longitud como en diámetro, con un rango de diámetro entre 50 y 250 nm, con un largo de hasta 2 μm . En resumen, las nanoestructuras TNF-1D, TNR-1D y TNW-1D son estructuras 1D llenas (no huecas) que se diferencian entre sí principalmente por la longitud de las mismas, este conjunto de estructuras además, son más largas y gruesas que los TNT-1D.

Trabajos previos han revelado que el tratamiento hidrotérmico alcalino es un proceso controlado cinéticamente, en el que el control morfológico puede verse fuertemente afectado por la temperatura de reacción de reacción [103, 104]. En el presente estudio los resultados obtenidos para las muestras TNF-1D, TNR-1D y TNW-1D, muestran que, en efecto, la temperatura de síntesis afectó fuertemente la morfología obtenida. Estos resultados sugieren que la temperatura puede acelerar o desacelerar la reacción influyendo principalmente en la longitud de la estructura. Similares resultados fueron obtenidos por H. Lu y colaboradores [93], quienes observaron que aumentar o disminuir el tiempo de reacción, puede influir en una aceleración o desaceleración de la reacción, ya que a bajos tiempos de reacción lograron sintetizar nanoestructuras tubulares cortas, mientras que a tiempos prolongados de reacción consiguieron estructuras más largas, tipo nanocables.

Sin embargo, a partir de nuestros resultados se puede observar que las diferencias en las morfologías se produjeron no solo por los cambios establecidos en la temperatura de la reacción,

sino también por la variación en la fase cristalina del material de partida empleado, el cual afecta el producto de la reacción hidrotérmica entre el TiO_2 y el NaOH . Se ha reportado que independientemente de la fase cristalina del precursor de TiO_2 (anatasa, rutilo o brookita) a 130°C son formados únicamente nanotubos, mientras que la formación de nanofibras es favorecida a temperaturas más altas de reacción [103, 105]. No obstante, Dawson y colaboradores [106], indicaron que a la temperatura reportada de 130°C , la fase de rutilo no reacciona, mientras que a temperaturas más altas (170°C), reacciones hidrotermales con este precursor podrían formar nanoplatos y nanocintas. Particularmente, en contraste a lo reportado, en esta etapa de la investigación se ha demostrado que es posible obtener cambios morfológicos (por ejemplo, nanofibras o nanotubos) manteniendo la temperatura de reacción constante (130°C) y cambiando la fase cristalina del precursor empleado, en nuestro caso, rutilo o anatasa, hecho que no ha sido observado anteriormente por ningún grupo de investigación.

El cambio morfológico obtenido entre los TNF-1D y los TNT-1D por variación de la fase cristalina del precursor empleado, puede ser atribuido a la diferencia en la estructura cristalina y por ende los diferentes parámetros de red entre ambas fases, que para la anatasa son $a = b = 3.784 \text{ \AA}$ y $c = 9.515 \text{ \AA}$, siendo c es mucho más largo que a y b , mientras que en la estructura del rutilo $a = b = 4.585 \text{ \AA}$ y $c = 2.953 \text{ \AA}$, siendo c mucho más corto que a y b [107], debido a estas características cristalinas el polvo TiO_2 anatasa podría favorecer la formación de nanotubos; esto podría atribuirse al hecho de que durante la síntesis hidrotermal algunos de los enlaces Ti-O-Ti del TiO_2 precursor se rompen al reaccionar con la solución alcalina, y se forman enlaces de Ti-O-Na y Ti-OH , formando pequeñas láminas delgadas de titanatos. Posteriormente, mientras continúa el tratamiento hidrotermal, estas láminas de titanato se exfolian en nanohojas, y luego las nano-hojas se enrollan en nanotubos [108]. Sin embargo, a pesar de ello, las nanohojas podrían enrollarse en nanofibras cuando el precursor es TiO_2 rutilo, ya que esta estructura presenta una menor distancia atómica Ti-Ti y debido a sus parámetros de red es mucho más densa que la anatasa. Estas características podrían ser responsables de un engrosamiento de las láminas de titanato formadas y, por lo tanto, disminuye la separación entre las nanohojas de titanato que al ser enrolladas podrían formar nanofibras en lugar de nanotubos [109, 110].

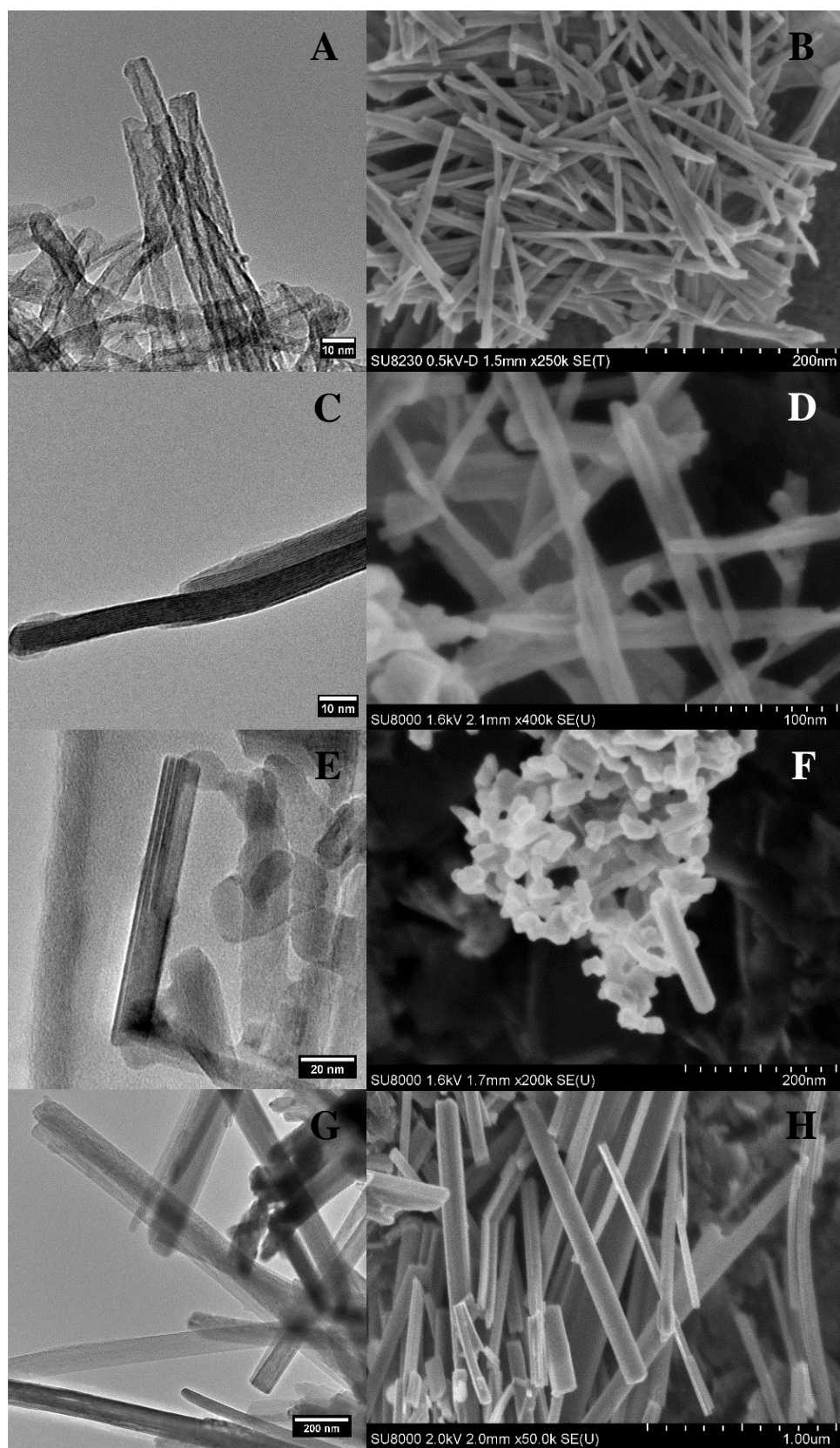


Figura 11. Imágenes SEM y TEM de las nanoestructuras 1D de TiO₂ sintetizadas hidrotérmicamente: (A, B) TNT-1D, (C, D) TNF-1D, (E, F) TNR-1D y (G, H) TNW-1D.

En orden de examinar los cambios estructurales en los sólidos obtenidos después del proceso hidrotérmal y la subsiguiente calcinación, se analizaron sus patrones de DRX, los cuales son mostrados en la Figura 12. En esta imagen se puede observar que las muestras de TNT-1D, TNF-1D y TNR-1D poseen una alta cristalinidad y se muestran mayoritariamente fase cristalina de TiO_2 anatasa, las señales en $2\theta \approx 25.2, 37.7, 48.1, 53.8, 55.1, 62.6, 68.7, 70.3$ y 75.1° fueron indexados a las familias de planos cristalinos: (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5), respectivamente, los cuales son asociados a la fase anatasa [102]. Sin embargo, pequeñas señales de rutilo fueron sugeridas que están presentes en las muestras TNF-1D y TNR-1D. Estos patrones de DRX indican que se produjeron eficientemente las transiciones de fase cristalina durante el tratamiento térmico a 550°C .

Por otro lado, el patrón DRX de la muestra TNW-1D indicó que se encuentra compuesta principalmente de trititanato, las principales señales a $2\theta \approx 24.4, 28.4, 44$ y 48° , corresponden a los planos de trititanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$): (1 1 0), (3 1 0), (2 0 4) y (0 2 0), respectivamente, de acuerdo con la tarjeta cristalográfica JCPDS 47-0561. Este resultado indica que el tratamiento térmico a 550°C fue insuficiente para inducir las transiciones de fase cristalina y, es necesario aplicar una mayor temperatura de calcinación.

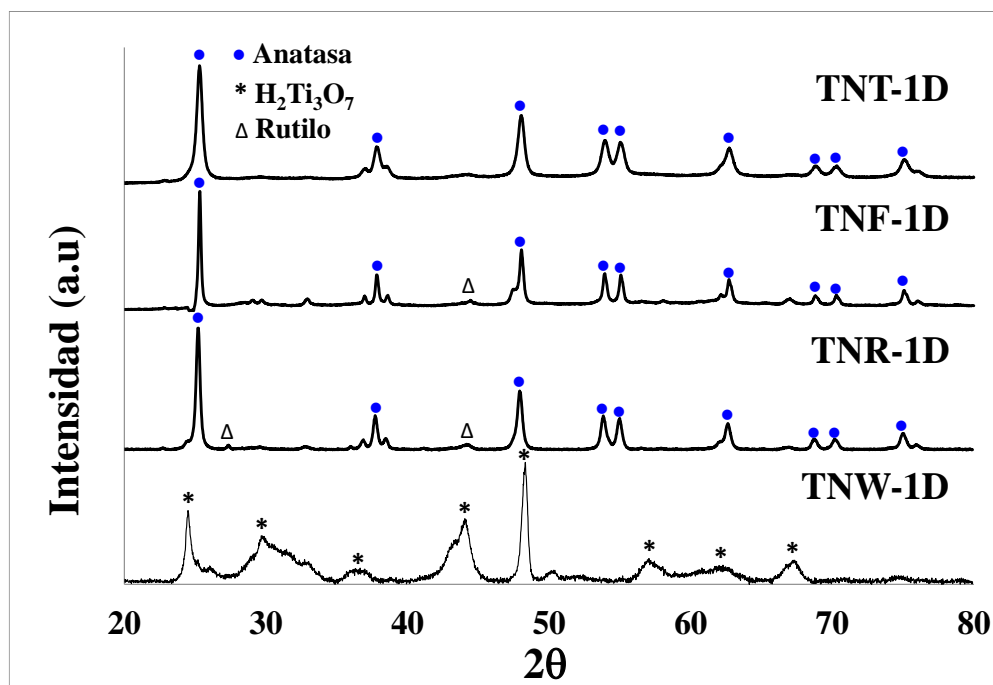


Figura 12. Patrón DRX nanoestructuras 1D de TiO_2 .

4.2.2. Propiedades superficiales y ópticas de las nanoestructuras 1D de TiO₂

La Tabla 6 muestra el área superficial específica y el volumen total de poros de todas las muestras obtenidas después de la síntesis hidrotérmica, así como sus respectivos precursores. Las áreas superficiales para los nanomateriales sintetizados mostraron el siguiente orden: TNF-1D > TNT-1D > TNR-1D > TNW-1D. En la tabla se puede observar que los materiales sintetizados presentaron un área superficial y volumen de poros más altos que sus precursores, este aumento ha sido atribuido al importante cambio morfológico que ocurrió debido a la eficiente transformación de los precursores con morfología esférica (como pudo apreciarse en la Figura 9) a nanoestructuras 1D luego de realizar la síntesis hidrotérmica, logrando obtener materiales con tamaños nanométricos, lo cual influyó directamente en el significativo aumento de su área superficial comparado con sus precursores. En contraste a estos resultados, el área superficial de la muestra TNW-1D no presentó un aumento significativo, lo cual puede ser debido a que, a diferencia de las otras nanoestructuras, esta muestra en particular no logró alcanzar un tamaño nanométrico durante su formación en el proceso hidrotérmico. Por otra parte, las nanofibras presentaron el mayor valor en área de superficie específica, posiblemente atribuido a la presencia de un mayor volumen de poros en la superficie de esta nanoestructura (ver Tabla 6).

Tabla 6. Resumen del área superficial específica BET y volumen total de poros para los precursores de TiO₂ y nanomateriales 1D de TiO₂ tratados hidrotérmicamente.

Muestra	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volumen de Poro (cm ³ .g ⁻¹)
TiO ₂ Anatasa	8.98	0.02
TiO ₂ Rutilo	12.17	0.03
TNT-1D	173.06	0.53
TNF-1D	227.69	1.11
TNR-1D	119.22	0.45
TNW-1D	17.52	0.06

La Figura 13 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los nanomateriales 1D sintetizados. Todas las nanoestructuras mostraron curvas de histéresis características, las cuales fueron clasificadas como isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [96] y revelaron la presencia de mesoporos (2-50 nm).

La distribución de tamaño de poros es mostrada en el recuadro que se encuentra insertado en la misma imagen. En esta figura insertada se pudo apreciar que la muestra TNT-1D presentó una distribución de tamaño de poro bimodal. Los poros pequeños (<10 nm) podrían estar asociados a los poros dentro del nanotubo, considerando que los tamaños de los poros son aproximadamente igual al diámetro interior de esta nanoestructura, como se observó en la Figura 11A de las imágenes TEM. Alternativamente, las muestras TNF-1D y TNR-1D exhibieron una clara desaparición de poros pequeños (<10 nm), confirmando que estos materiales son estructuras sólidas, es decir, no son huecas en su interior. Adicionalmente, los poros más grandes pueden ser atribuidos a los huecos formados debido la agregación de estas estructuras 1D [71]. El escaso volumen adsorbido en la muestra TNW-1D, puede deberse a la morfología más rígida presentada por este material.

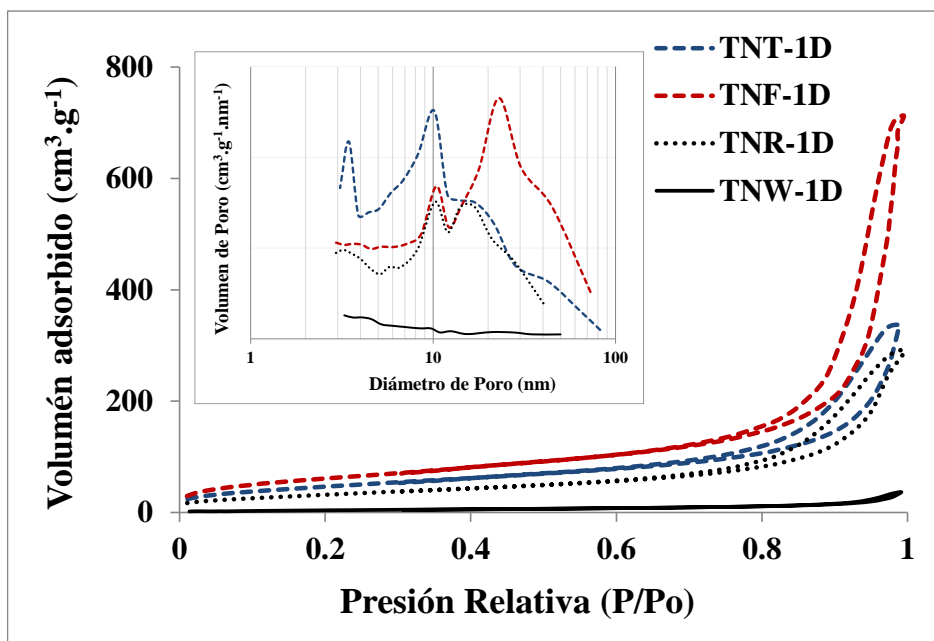


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución del tamaño de poro para nanoestructuras 1D de TiO_2 .

La Figura 14 muestra la energía de la banda óptica (E_{bg}) y los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las nanoestructuras sintetizadas. Los espectros de DRS (figura insertada) fueron empleados para determinar la estructura de banda de los materiales. Las líneas espectrales de todos los sólidos exhibieron solo una banda de absorción característica, que fue asignada a la transición intrínseca de la banda de valencia a la banda de conducción. El E_{bg} de los nanomateriales sintetizados se determinó mediante la función Kubelka-Munk $F(R)$, la cual está relacionada con la reflectancia difusa (R), como se mostró en la ecuación (5), y como fue

explicado en el apartado 3.3.2. Propiedades ópticas y electrónicas, los valores de Ebg se calcularon empleando el método de Tauc. El Ebg y los máximos de absorción calculados para todas las muestras, incluyendo los precursores son dados en la Tabla 7.

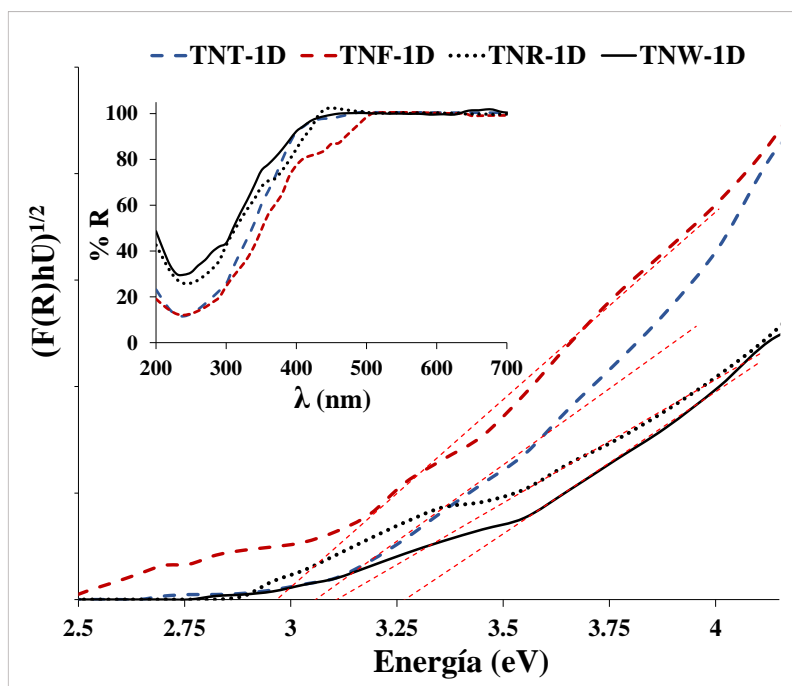


Figura 14. Energía de banda y espectros de reflectancia difusa UV-Vis (imagen insertada) para nanoestructuras 1D de TiO_2 .

Tabla 7. Valores de energía de banda prohibida (Ebg) y rango del espectro de absorción de los precursores de TiO_2 y las nanoestructuras sintetizadas.

Muestra	Ebg (eV)	Borde de Absorción (nm)
TiO_2 Anatasa	3.02	412
TiO_2 Rutilo	2.87	434
TNT-1D	3.06	406
TNF-1D	2.92	426
TNR-1D	3.11	399
TNW-1D	3.25	382

De acuerdo con la tabla anterior, el borde de absorción de las nanoestructuras se encuentra en la región de luz visible (426 nm para TNF-1D, 406 nm para TNT-1D y ~ 399 nm para TNR-1D), que corresponden a energías de intervalo de banda de aproximadamente 2.92, 3.06, y 3.11 eV, respectivamente. Sin embargo, TNW-1D presentó un borde de absorción en la región de luz ultravioleta cercano (~ 382 nm), que corresponde a una energía de banda prohibida de 3.25 eV. Como se puede observar en la tabla, aparece un incremento en el valor de Ebg para todos los nanomateriales en comparación con los precursores de TiO_2 . Este hecho puede atribuirse a las diferentes morfologías presentada por los materiales y especialmente a su disminución a escala nanométrica con respecto a los materiales de partida. Algunos trabajos han demostrado que el Ebg aumenta en los materiales nanoestructurados debido al efecto del confinamiento cuántico, corriendo todas las transiciones ópticas a energías más altas a medida que disminuyen las dimensiones de las nanoestructuras [102, 111].

La Figura 15 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia de cada una de nanoestructuras 1D excitadas a 254 nm. La emisiones observadas se encuentran en el rango visible, y se deben principalmente a los excitones auto-atrapados localizados en los octaedros de TiO_6 , a VO y a estados de superficie [20, 112, 113]. Entre estas emisiones características para materiales de TiO_2 , la presencia de vacantes de oxígeno (VO) es la fuente de emisión más aceptada y reportada para este semiconductor.

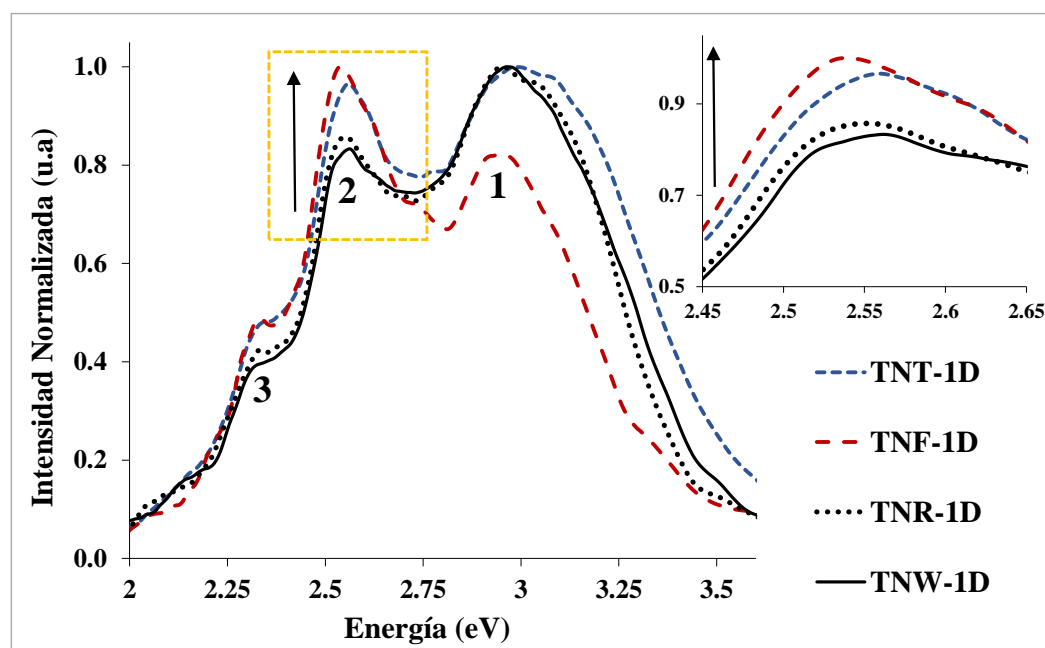


Figura 15. Espectros de emisión de PL de las muestras sintetizadas excitadas a 254 nm.

En los espectros de PL puede notarse que todas las nanoestructuras presentan centros de luminiscencia similares (tres señales de emisión). Una banda de emisión (señal 1) en el rango de 2.97 a 2.91 eV aproximadamente, y otras dos alrededor de 2.55 eV (señal 2) y 2.33 eV (señal 3). De acuerdo con la literatura, para todas las muestras las bandas de emisión en el azul de la señal 1, formadas en el rango espectral de 2.97 a 2.91 eV (418 a 426 nm) se originan por los excitones auto-atrapados, mientras que la emisión verde señal 2 a 486 nm y la señal 3 a 531 nm, se asignan a VO superficiales que se encuentran debajo de la banda de conducción [20, 112, 113]. Estas VO son defectos intrínsecos de la red de TiO₂ que forman niveles de energía intermedios dentro del intervalo de banda de TiO₂. Las VO superficiales actúan como trampas de electrones, afectando las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales y previniendo la recombinación e^-/h^+ , mejorando el comportamiento fotocatalítico del TiO₂ [73]. Además, se ha demostrado que la intensidad de la señal de PL está estrechamente relacionada con los defectos superficiales de los materiales [114]. Por lo tanto, mayores concentraciones de VO implican una señal PL de emisión más fuerte.

El recuadro insertado en la Figura 15 muestra que la intensidad de la fotoluminiscencia depende en gran medida de la morfología de las nanoestructuras 1D de TiO₂. Como puede observarse las cantidades de VO varían de la siguiente manera: TNF-1D > TNT-1D > TNR-1D > TNW-1D. Por lo tanto, TNF-1D presentó la mayor intensidad de PL de todos los materiales, lo que sugiere que esta muestra presenta una mayor concentración de VO con respecto a los otros nanomateriales, mientras que en la muestra TNW-1D la intensidad de PL disminuyó considerablemente, sugiriendo una menor cantidad de defectos.

4.3. Caracterización fotoquímica. Determinación de especies reactivas de oxígeno

4.3.1. Determinación de radicales hidroxilo (\bullet OH) fotogenerados

El efecto de la morfología de las nanoestructuras 1D de TiO₂ con respecto a la fotogeneración de radicales \bullet OH se examinó a través de la formación del ácido 2-hidroxitereftálico por la reacción de hidroxilación del AT con los \bullet OH fotogenerados bajo irradiación visible (Figura 5). La Figura 16 muestra la concentración de \bullet OH generados por cada material, en la figura se puede apreciar un aumento en la cantidad de radicales \bullet OH fotogenerados durante el tiempo de irradiación para todos los casos. Como se puede ver en la Figura 16, las concentraciones de los \bullet OH fotogenerados presentaron una tendencia similar a las mostradas por los sólidos con respecto a la cantidad de VO presentadas por las nanoestructuras 1D de TiO₂ (Figura 15, TNF-1D > TNT-1D > TNR-1D > TNW-1D); por lo tanto, se puede inferir que existe una correlación entre la generación de radicales \bullet OH y la cantidad de VO que se encuentran en dichas nanoestructuras dependiendo de la morfología del material. Se propone que los estados de VO pueden participar

en el proceso de fotoexcitación para mejorar la fotoproducción de radicales $\bullet\text{OH}$. En un trabajo teórico-experimental reportado por Schaub y colaboradores [115], los autores explicaron el efecto de las VO en la producción de $\bullet\text{OH}$, en el trabajo fue demostrado que las VO actúan como sitios activos para la disociación de agua, y las VO pueden ser ocupadas por moléculas de agua adsorbidas conduciendo a la formación de grupos ^-OH en la superficie del TiO_2 (ecuación (8)) [48]. Estos grupos hidroxilo generados en la superficie pueden luego reaccionar con los huecos fotogenerados para producir un mayor número de radicales $\bullet\text{OH}$, como se muestra en la ecuación (9). Por lo tanto, se sugiere que un aumento en la cantidad de VO influye en una mayor generación de radicales $\bullet\text{OH}$, lo que podría mejorar el rendimiento fotocatalítico de estos materiales.

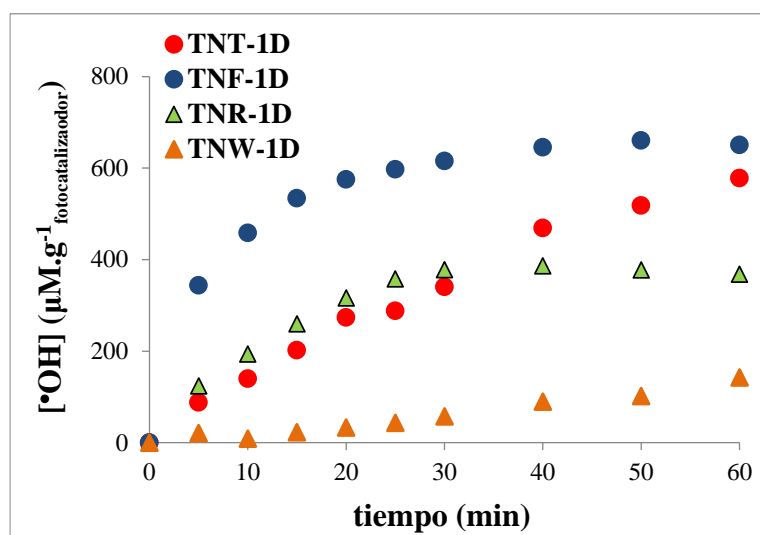


Figura 16. Cuantificación de radicales $\bullet\text{OH}$ generados por las estructuras 1D de TiO_2 .



4.3.2. Fotogeneración de oxígeno singlete en nanoestructuras 1D de TiO_2 .

El $^1\text{O}_2$ es también una especie activa de oxígeno considerado como un reactivo de oxidación fuerte y juega un papel importante en la foto-oxidación de compuestos orgánicos [15, 16]. La Figura 17 muestra la formación de $^1\text{O}_2$ en función del tiempo de irradiación para todos los

fotocatalizadores, como se aprecia en la figura al igual que lo observado con la tendencia en la generación de $\cdot\text{OH}$, las nanoestructuras con mayor cantidad de VO a su vez también exhiben un aumento en la formación de $^1\text{O}_2$, mostrando una tendencia similar para ambos parámetros. Estos resultados sugieren que la presencia de VO en nanomateriales unidimensionales de TiO_2 , puede ayudar a la formación de especies reactivas como $^1\text{O}_2$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ a través de la adsorción y reacción de especies de oxígeno en estos sitios de defectos, como ha sido propuesto recientemente por T. Jedsukontorn y colaboradores [45].

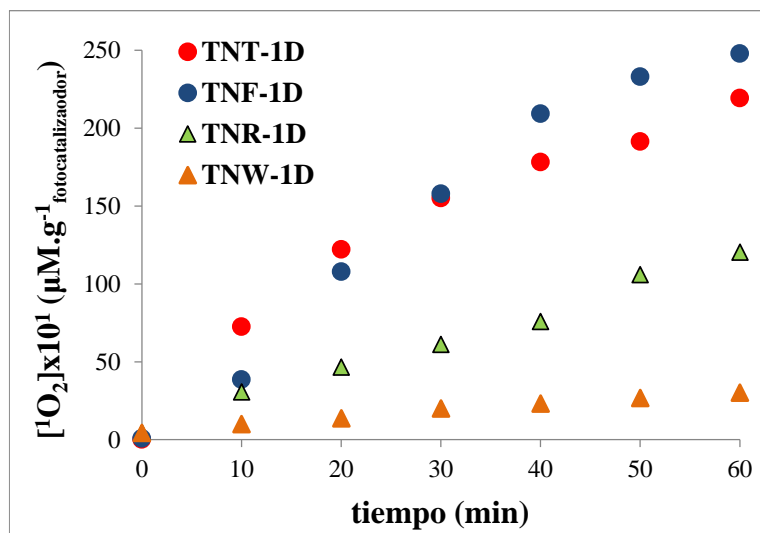


Figura 17. Cuantificación de $^1\text{O}_2$ generado por las estructuras 1D de TiO_2 .

Una mejor explicación para este efecto puede ser dado a través del proceso de fotoexcitación de semiconductores propuesto en el esquema de la Figura 18 [15, 17]. La presencia de VO superficiales facilita la adsorción de O_2 , mientras que los electrones libres ubicados en estos estados de VO pueden reducir el O_2 absorbido para producir simultáneamente $\text{O}_2^{\bullet-}$ [45, 112, 116]. Por otra parte, el $\text{O}_2^{\bullet-}$ producido puede ser oxidado por los huecos fotogenerados para formar $^1\text{O}_2$ a través de un mecanismo de transferencia de electrones (según las ecuaciones (4) y (10)) [15, 16, 117].



De acuerdo con la descripción anterior, una mayor concentración de ROS, incluyendo $^1\text{O}_2$ y $\cdot\text{OH}$ puede estar asociada a la cantidad de defectos de oxígeno como las VO presentes en la superficie de los sólidos, mostrando tendencias similares en todos los casos ($\text{TNF-1D} > \text{TNT-1D} > \text{TNR-1D} > \text{TNW-1D}$). Finalmente, los resultados revelaron que la generación de ROS depende en gran medida de la cantidad de VO en la superficie de los materiales, lo que a su vez está influenciado por la morfología de las nanoestructuras unidimensionales. Esto demuestra que las VO juegan un papel crucial en las reacciones fotoquímicas para diferentes morfologías.

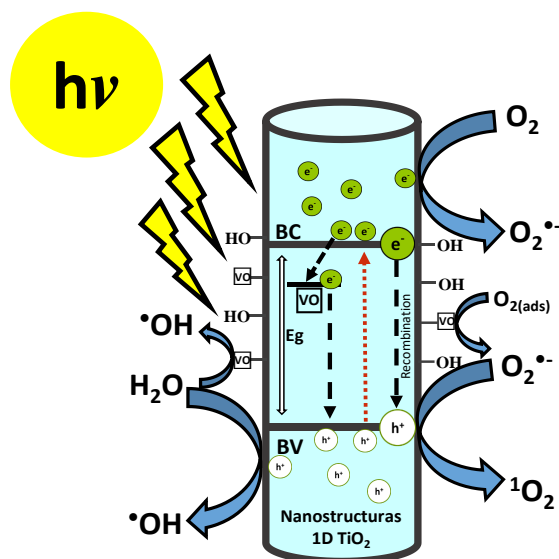


Figura 18. Esquema de foto-excitación de semiconductores 1D

4.4. Actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo

Las propiedades fotocatalíticas de las nanoestructuras unidimensionales fueron evaluadas en la degradación de NM después de 300 minutos de reacción bajo irradiación de luz visible (Figura 19A). Los ensayos de adsorción en la oscuridad del colorante sobre cada uno de los materiales previo a la irradiación, mostraron que luego de 1h bajo íntimo contacto del colorante y cada uno de los materiales muestra que la concentración de NM no disminuyó con el tiempo de reacción, debido a la falta de adsorción física de NM en la superficie de las nanoestructuras de TiO_2 . La concentración de MO disminuyó ligeramente después de 300 minutos de irradiación bajo luz visible para los cuatro fotocatalizadores: TNF-1D, TNT-1D, TNR-1D y TNW-1D, mostrando porcentajes de degradación de NM cercanos al 49%, 40%, 13% y 9%, respectivamente. TNW-1D presentó la actividad fotocatalítica más baja de los cuatro materiales 1D estudiados, posiblemente debido a la falta de cristalinidad de este material, ya que sólo mostró titanatos como fase

crystalina, la cual es una fase conocida por presentar baja capacidad fotoactiva para degradar especies orgánicas en solución [16].

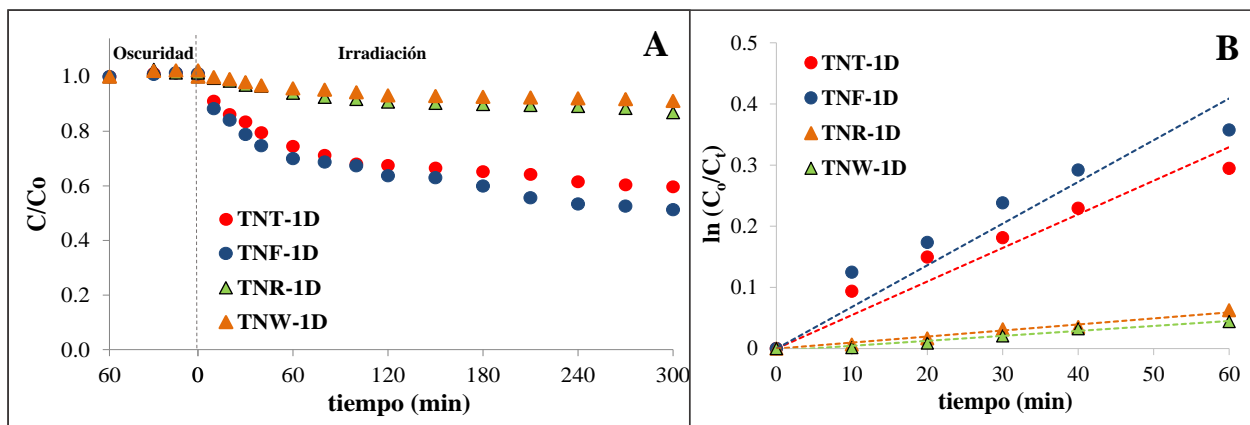


Figura 19. Cinéticas de degradación de NM y ajuste lineal para las nanoestructuras 1D de TiO_2 .

Las curvas cinéticas de la fotodegradación de NM se ajustaron a un modelo cinético de pseudo primer orden para los primeros 60 min de reacción (Figura 19B), a través de la siguiente ecuación dinámica de reacción:

$$\ln(C_0/C_t) = k_{app} \cdot t, \quad (11)$$

donde C_0 es la concentración inicial de la solución de NM, C_t es la concentración instantánea de la solución de NM en el tiempo de irradiación t , y k_{app} es la constante de velocidad aparente de degradación.

Tabla 8. Constante aparente de velocidad y coeficientes de regresión lineal para la fotodegradación de NM empleando nanoestructuras 1D de TiO_2 .

Muestra	k_{app} NM $\times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
TNT-1D	5.5	0.9127
TNF-1D	6.8	0.8921
TNR-1D	1.0	0.9792
TNW-1D	0.8	0.9694

La constante aparente de velocidad de pseudo primer orden y los coeficientes de regresión lineal son mostrados en la Tabla 8. Los valores arrojados presentaron diferencias significativas en la velocidad de degradación de NM entre los cuatro fotocatalizadores 1D evaluados para los primeros 60 min de reacción, ya que después de este tiempo el sistema comenzó a verse claramente inhibido, esto corresponde con los resultados obtenidos en la producción de ROS, los cuales muestran que el máximo de generación es alcanzado a los 60 min de irradiación. Los resultados mostrados confirman la influencia de la morfología 1D en la capacidad fotoactiva y fotoquímica de este tipo de materiales basados en TiO_2 , lo cual corresponde con lo reportado en la literatura acerca de la dependencia de la actividad fotocatalítica de los óxidos metálicos con sus propiedades morfológicas [37].

Como fue demostrado en el apartado 4.2 y 4.3 los cambios en la morfología de las estructuras con geometría 1D implican diferencias significativas en la cantidad de VO presentes en la superficie de cada una de ellas, así como en la concentración de los ROS fotogenerados, lo cual se ha observado que afecta directamente su comportamiento fotocatalítico. Por ejemplo, un mejor rendimiento fotocatalítico fue observado para la nanoestructura de TNF-1D, la cual a su vez mostró una mayor concentración de VO y una mayor capacidad para fotogenerar ROS. De acuerdo a estos resultados fue posible establecer una clara correlación entre la concentración de ROS fotogenerados y la actividad fotocatalítica para esta familia de materiales 1D, manteniendo la misma tendencia para cada parámetro ($\text{TNF-1D} > \text{TNT-1D} > \text{TNR-1D} > \text{TNW-1D}$), como se muestra en la Figura 20.

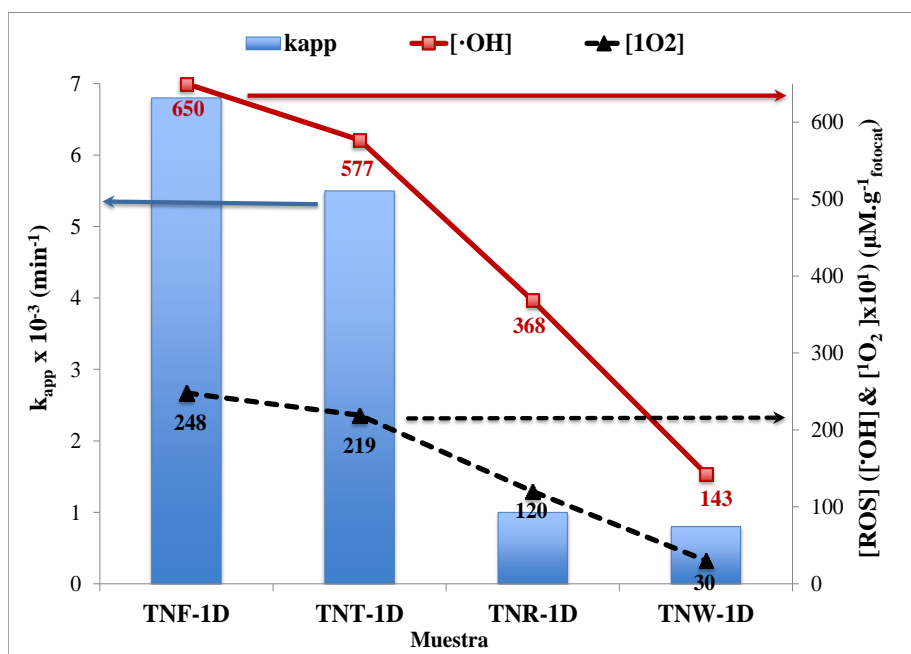


Figura 20. Correlación entre actividad fotocatalítica y ROS fotogenerados por las nanoestructuras 1D de TiO_2 después de 60 minutos de irradiación.

Finalmente, según el estudio realizado a esta familia de nanoestructuras 1D, es posible sugerir que los defectos estructurales del tipo vacancias de oxígeno juegan un papel vital en el comportamiento fotocatalítico de estos materiales de TiO_2 , ya que actúan como sitios activos que mejoran la producción de ROS y la actividad fotocatalítica. Estos resultados revelaron que la generación de ROS está íntimamente relacionada con la morfología del tipo de nanoestructura 1D de TiO_2 , lo que afecta significativamente la actividad fotocatalítica de este tipo de materiales.

4.5. Conclusiones

- Cuatro tipos de diferentes morfologías 1D de nanomateriales TiO_2 (nanotubos, nanofibras, nanobarras y nanovarillas) fueron sintetizados exitosamente vía hidrotérmica por variación de alguno de estos dos parámetros: la fase cristalina del precursor de TiO_2 (rutilo o anatasa) y la temperatura de reacción.
- Las propiedades estructurales del material precursor influye en la obtención de estructuras unidimensionales sólidas (por ejemplo, fibras) o huecas como los nanotubos.
- La generación de ROS está favorecida por la presencia de defectos superficiales del tipo vacancias de oxígeno, los cuales juegan un papel crucial en las reacciones fotoquímicas actuando como sitios activos que mejoran la producción de estas especies.
- La morfología de las nanoestructuras 1D de TiO_2 juega un papel clave tanto en la formación de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, como en la fotogeneración de ROS y, en consecuencia, en la mejora fotocatalítica del nanomaterial para la degradación del naranja de metilo.
- Una clara correlación fue establecida entre la concentración de ROS fotogenerados y la actividad fotocatalítica según el tipo de morfología 1D del material, presentando la misma tendencia para cada parámetro ($\text{TNF-1D} > \text{TNT-1D} > \text{TNR-1D} > \text{TNW-1D}$).

CAPÍTULO 5. CORRELACIÓN ENTRE LA DIMENSIONALIDAD ESTRUCTURAL (0D, 1D, 2D Y 3D) DE SEMICONDUCTORES DE TiO₂, LA GENERACIÓN DE ROS Y LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA

Este capítulo describe el eficiente diseño y obtención de nanoestructuras de TiO₂ con diferentes dimensionalidades estructurales incluyendo estructuras cero, uni, bi y tri-dimensionales, como nanopartículas, nanotubos, nanoláminas y nanoflores, respectivamente. Cambios en las condiciones de síntesis como concentración del mineralizador, temperatura y tiempos de reacción permitieron alcanzar por vía hidrotermal modificaciones morfológicas y dimensionales en dichos semiconductores de TiO₂. Este capítulo abarca no sólo el estudio de las propiedades morfológicas, también están incluidas las propiedades estructurales, texturales y ópticas. Además, para comparar la eficiencia de estos semiconductores en función de las modificaciones de los parámetros indicados según la dimensionalidad que presente el material, se evaluó la cantidad de ROS generado por cada uno de los sólidos sintetizados y su actividad fotocatalítica para la oxidación de tres diferentes moléculas con mecanismos de oxidación bien diferenciados. De esta forma, se seleccionaron dos moléculas orgánicas como contaminantes aromáticos modelos: el naranja de metilo y la rodamina B, con entornos químicos distintos aniónico y catiónico, respectivamente; y un contaminante inorgánico, un metaloide altamente tóxico el As en su especie de As(III) como arsenito.

En el capítulo 4 se mostró que la presencia de defectos superficiales de tipo VO podría influir en la capacidad de generación de ROS de los materiales. Además, fue demostrado que existe una clara relación entre la morfología de materiales 1D de TiO₂, la capacidad para fotogenerar ROS y la actividad fotocatalítica en la degradación de NM, mientras que el presente capítulo corrobora estos resultados para un set de materiales de TiO₂ con diferentes dimensionalidades estructurales: 0D, 1D, 2D y 3D. La concentración de los ROS fotogenerados incluyendo radicales •OH y ¹O₂ fue correlacionado exitosamente con la velocidad de degradación y foto-oxidación de los tres contaminantes mencionados, como resultado de los cambios en la dimensionalidad estructural. La íntima relación obtenida bajo las mismas condiciones experimentales, demuestra un comportamiento lineal entre el aumento de la fotoactividad y el aumento en la capacidad para producir ROS según varía la dimensionalidad del material basados en TiO₂.

5.1. Nanoestructuras de TiO₂

Los resultados presentados a continuación están basados en la síntesis hidrotermal de cuatro diferentes materiales de TiO₂ y un estudio de la evolución morfológica generada en estos sólidos a través de distintas variaciones en las condiciones de síntesis, como temperatura, tiempo y

concentración del agente mineralizador en el tratamiento hidrotérmal, lo cual permitió obtener partículas cristalinas de anatasa con morfologías homogéneas y específicas. Adicionalmente, se presenta la respectiva caracterización morfológica, estructural y superficial de cada una de las cuatro estructuras sintetizadas; un mayor conocimiento de estos cambios y de sus propiedades ópticas y electrónicas, permitió desarrollar una mejor comprensión del vínculo entre la generación de ROS y sus comportamientos fotocatalíticos.

5.2. Propiedades morfológicas y estructurales

5.2.1. Análisis morfológico

El estudio efectuado mediante TEM y SEM a las estructuras sintetizadas, tuvo como objetivo analizar los cambios morfológicos y estructurales de los cuatro semiconductores de TiO_2 obtenidos. Diversas modificaciones en las condiciones de síntesis, como concentración del agente mineralizador, temperatura y tiempo de reacción, permitieron que estos cambios fueran alcanzados. En las imágenes TEM y SEM mostradas en las Figuras 21-24, pueden apreciarse diferencias notables no sólo en la forma sino en la dimensionalidad estructural de los materiales sintetizados, logrando obtener satisfactoriamente estructuras del tipo 0D, 1D, 2D y 3D.

Inicialmente, la muestra cero-dimensional de TiO_2 sintetizada consiste en un polvo que está constituido únicamente por nanopartículas aglomeradas, de tamaño entre 3 y 20 nm, como puede observarse en la Figura 21A.

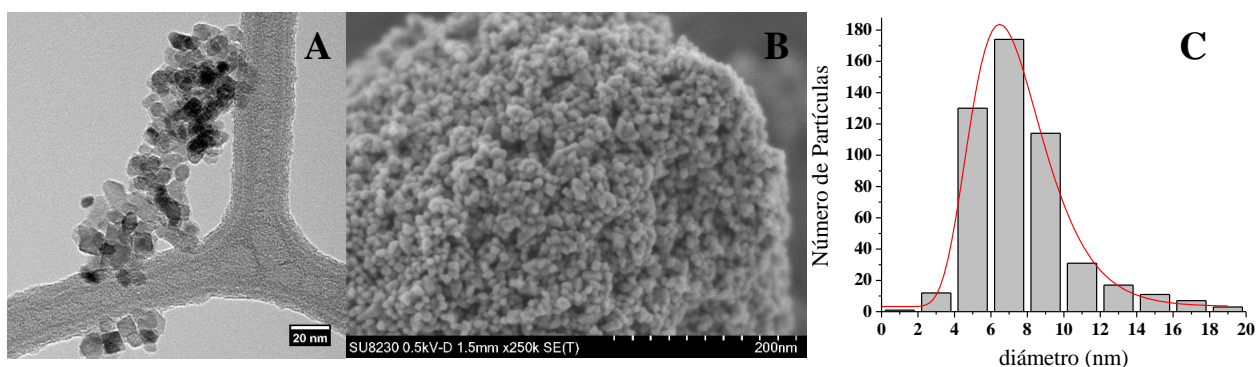


Figura 21. (A) Imagen TEM, (B) SEM de nanopartículas sintetizadas de TiO_2 , (C) distribución de tamaño de partículas.

La homogeneidad de la muestra es posible observarla en la imagen SEM de la Figura 21B, donde también es posible apreciar que muchas de las partículas presentan forma cuadrada. Esta muestra ha sido llamada TNP-0D. Por otro lado, se obtuvo el análisis de la distribución del diámetro de partículas a través del recuento de partículas de las correspondientes micrografías TEM. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 21C, donde se puede observar el histograma de distribución de tamaño medio de partícula de las TNP-0D, este análisis ha dado lugar a una distribución relativamente homogénea centrada en torno a partículas de ~5-9 nm, y algunos cristales de mayor tamaño de ~10-20 nm.

En las microscopías mostradas a continuación se puede apreciar la presencia de nanoestructuras tubulares huecas con diámetro externo de aproximadamente 10 nm y diámetro interno de 3 nm aproximadamente según la imagen TEM de la Figura 22A. La imagen SEM (Figura 22B) muestra nanoestructuras 1D uniformes y aleatoriamente distribuidas, sin una orientación específica, con longitudes de más de 200 nm. En esta imagen puede distinguirse una estructura geométrica unidimensional bien definida, conocida como nanotubos, los cuales han sido llamados TNT-1D.

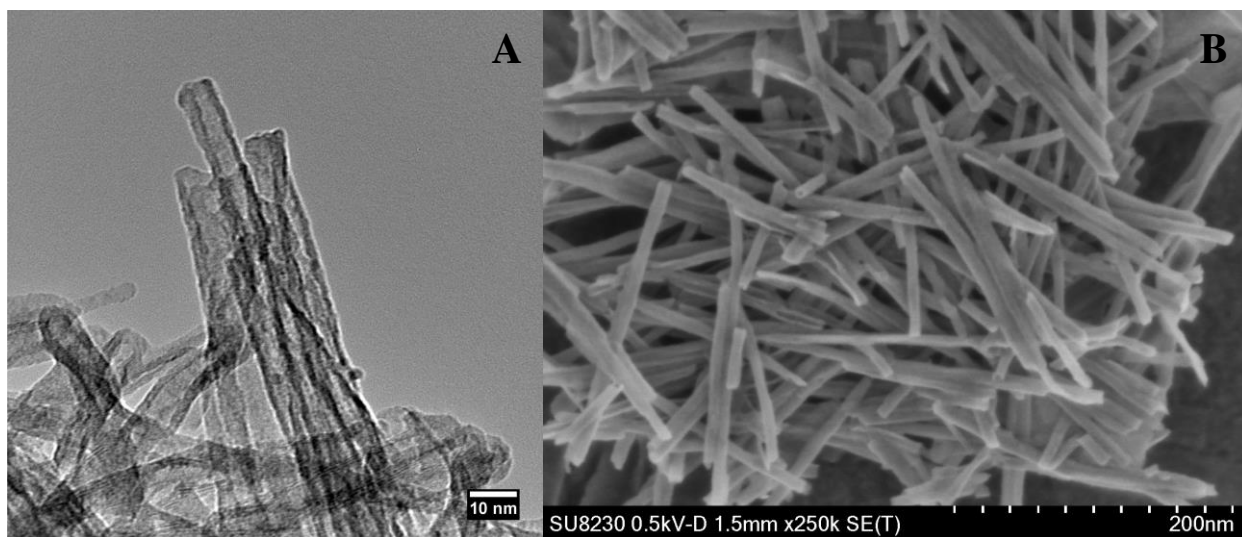


Figura 22. (A) Imagen TEM, (B) SEM de nanotubos de TiO_2

Por otra parte, la imagen TEM de la Figura 23A sugiere la presencia de estructuras bidimensionales (TNS-2D) tipo láminas, con dimensiones de aproximadamente entre 80 y 100 nm de largo. Las imágenes SEM (Figura 23B y Figura 23C) confirman la presencia de estructuras 2D. En estas imágenes es posible observar el crecimiento estratificado de dichas láminas, también

se puede evidenciar claramente la falta de homogeneidad de esta muestra y que estas estructuras no presentan una forma regular. En la Figura 23C pueden verse láminas partidas o de forma irregular, posiblemente debido a que durante los procesos de lavados realizados después de la síntesis, las láminas originalmente formadas fueron quebradas debido a la fuerza de la agitación magnética con la que fueron realizados dichos lavados.

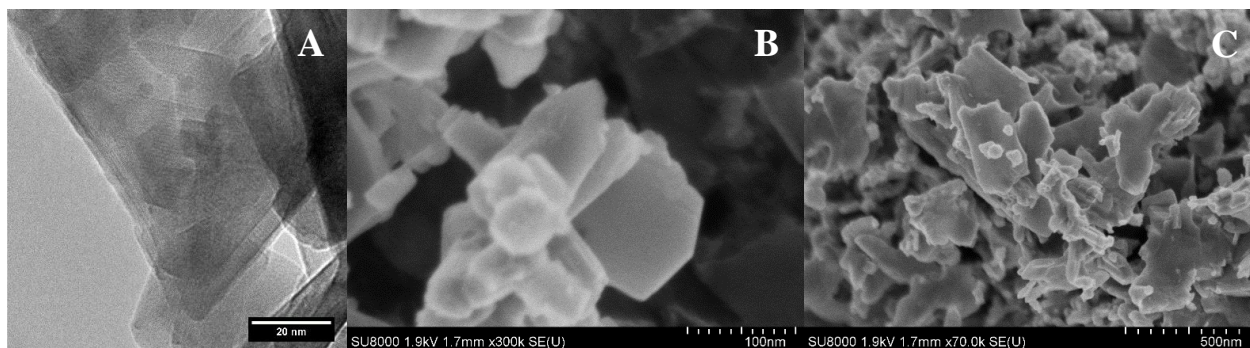


Figura 23. (A) Imagen TEM, (B y C) Imágenes SEM de nanoláminas 2D de TiO_2 .

En las imágenes TEM mostradas en la Figura 24 (A y C), es posible observar que después del tratamiento hidrotermal, partículas individuales de los titanatos inicialmente formados tienden a aglomerarse en partículas secundarias (aglomerados o cúmulos de una mezcla de nanotubos y láminas). Estos cúmulos o partículas secundarias de aproximadamente 100 nm de tamaño sugieren la existencia de partículas con algún tipo de estructura y morfología tridimensional, sin embargo, estas imágenes TEM no permitieron obtener una morfología precisa de dichas partículas. Esta morfología 3D fue confirmada por las imágenes SEM Figura 24 (B y D), en las cuales se observa claramente partículas policristalinas tridimensionales de forma esférica y tamaño homogéneamente distribuido. Estas partículas 3D fueron llamadas nanoflores (TNF-3D), ya que su forma es similar a una flor formada por láminas y nanotubos de TiO_2 orientados esféricamente de tal forma que dan lugar a esta estructura. Es conocido que las estructuras 3D son generalmente ensambladas a partir de otras nanoestructuras de baja dimensionalidad como 0D, 1D o 2D [118], como fue de igual forma obtenido en este material en particular.

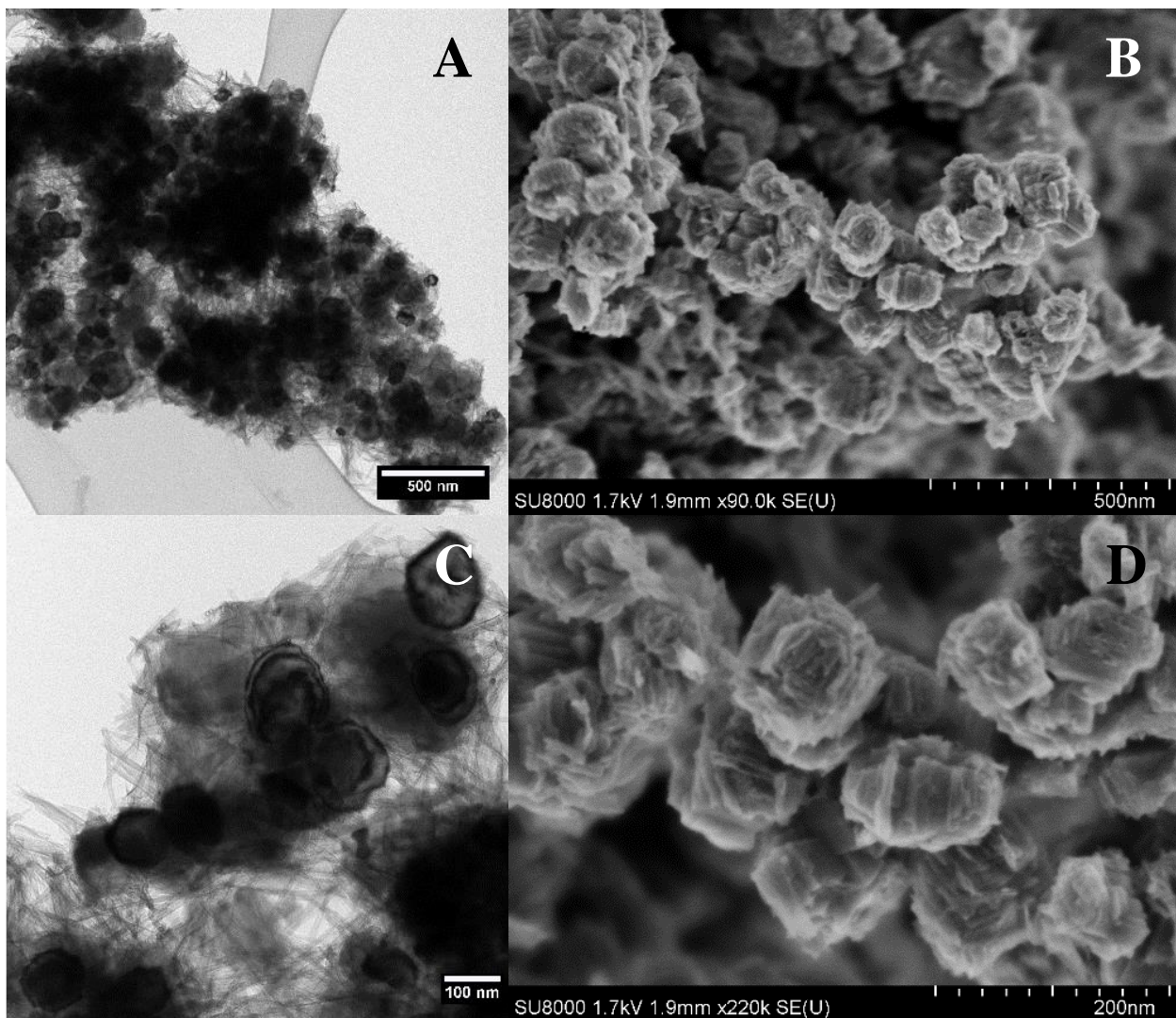


Figura 24. Imágenes (A y C) TEM y, (B y D) SEM de nanoflores 3D de TiO_2 .

Finalmente, el análisis morfológico de las imágenes TEM y SEM permite concluir que cuatro diferentes dimensionalidades de materiales basados en TiO_2 fueron eficientemente sintetizados. De los resultados obtenidos a través de las imágenes TEM y especialmente las imágenes SEM se corroboró los importantes cambios morfológicos generados en estos semiconductores, a partir de las modificaciones realizadas en las condiciones de síntesis durante el tratamiento hidrotérmal. La evolución morfológica mostrada en las microscopías indica que la morfología y la dimensionalidad estructural de estos nanomateriales está determinada por las condiciones del tratamiento hidrotérmico a las cuales fueron sometidos y además estos cambios en la unidad estructural están relacionados con la naturaleza del confinamiento que presenta cada material [32, 37, 61].

Los evidentes cambios obtenidos en la dimensión estructural de los materiales sintetizados podrían influir directamente en su comportamiento fotocatalítico, a través de posibles variaciones en sus propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas, según su morfología, como ha sido investigado por otros grupos [61]. En la Figura 25 se presenta una imagen comparativa de las cuatro diferentes dimensionalidades obtenidas en la que se puede ver las claras diferencias entre cada una de ellas.

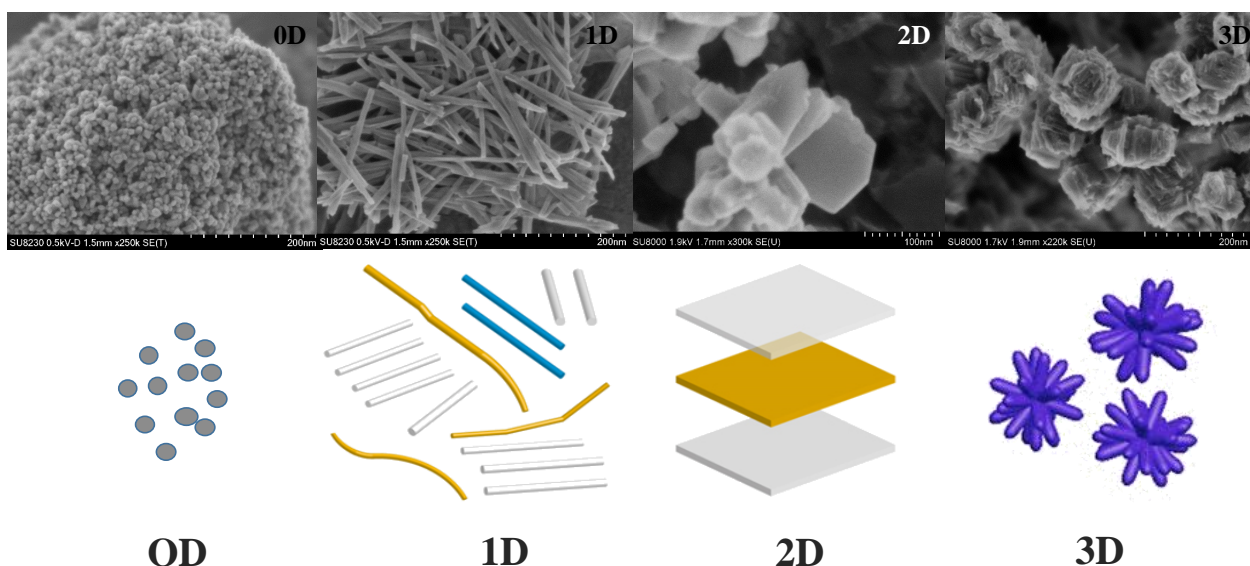


Figura 25. Comparación de la dimensionalidad 0D, 1D, 2D y 3D de nanoestructuras de TiO_2 .

A continuación, y para mayor claridad a la hora de seguir los resultados, en la Tabla 9 se detalla la nomenclatura de cada una de las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas en función de su dimensionalidad:

Tabla 9. Nomenclatura de las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas.

Muestra de TiO_2	Morfología	Nomenclatura
0D	nanopartículas	TNP-0D
1D	nanotubos	TNT-1D
2D	nanoláminas	TNS-2D
3D	nanoflores	TNF-3D

5.2.2. Propiedades estructurales

La estructura cristalina del TiO_2 depende de muchos factores como, por ejemplo, del método de preparación o de la temperatura de calcinación aplicada durante el tratamiento del sólido amorfo. Por este motivo, se ha llevado a cabo el análisis estructural a través de DRX de las cuatro diferentes dimensionalidades de TiO_2 preparadas, a fin de obtener información acerca del grado de cristalinidad de los óxidos de titanio y la composición de las fases cristalinas, características que podrían influir determinantemente en la actividad fotocatalítica de cada uno de los sólidos, ya que ha sido demostrado que la fase cristalina de TiO_2 más activa para reacciones fotocatalíticas es la anatasa [19].

Los patrones de DRX de esta serie de muestras tratadas a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, indican que no existen cambios de fase cristalina para las cuatro diferentes morfologías obtenidas, es decir, las cuatro muestras presentaron la misma fase, como se aprecia en la Figura 26.

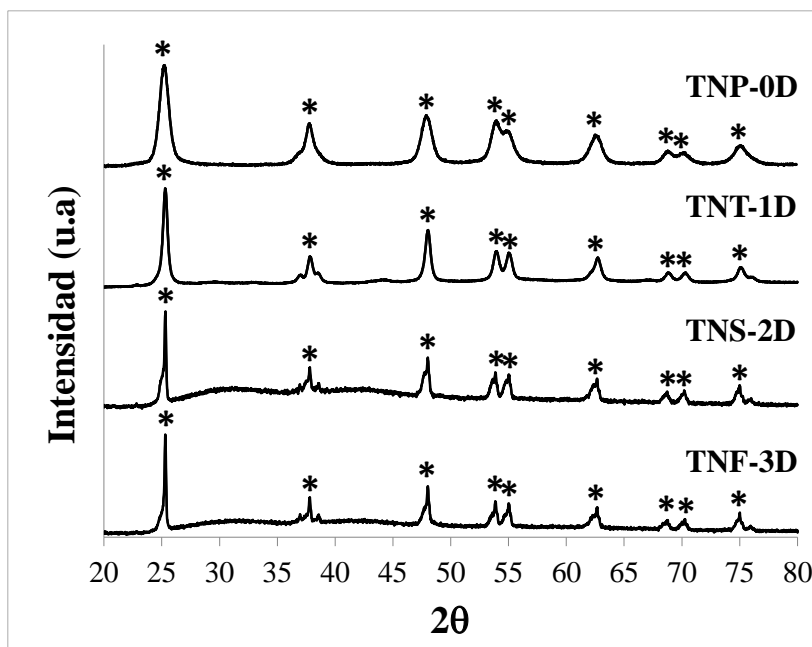


Figura 26. Patrón de XRD de las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas (*Anatasa)

Todas las muestras presentaron TiO_2 anatasa como única fase cristalina, la cual es caracterizada por presentar máximos de difracción en $2\theta = 25.2^\circ, 37.7^\circ, 48.1^\circ, 53.8^\circ, 55.1^\circ, 62.6^\circ, 68.7^\circ, 70.3^\circ$ y 75.1° , asociados a los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5),

(2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5), respectivamente, de acuerdo con trabajos previamente reportados [102, 119]. Particularmente, el patrón XRD para la muestra TNP-0D mostró un ensanchamiento de los picos de difracción, esto posiblemente debido a la disminución del tamaño de partícula cristalina de la muestra, lo cual ocasiona un ensanchamiento de los máximos de difracción, en concordancia con lo observado en las imágenes TEM. Adicionalmente, es importante señalar que en los patrones de difracción no fueron observadas señales de impurezas o presencia de otras fases cristalinas.

5.2.3. Mecanismo de formación de las nanoestructuras de TiO₂

El análisis morfológico y estructural investigado por SEM, TEM y XRD para las cuatro estructuras de TiO₂ sintetizadas permitió entender el mecanismo de formación de las mismas. Como se mostró en la Figura 9A, el material de partida TiO₂ anatasa son partículas esféricas con diámetros entre 80 y 250 nm que son transformadas completamente en estructuras de menor tamaño y diferentes morfologías. Después de los diferentes tiempos de reacción hidrotérmica mostrados en la Tabla 2 y como fue explicado en el apartado 4.2.1, algunos de los enlaces Ti-O-Ti del TiO₂ precursor se rompen al reaccionar con el NaOH concentrado, formando enlaces de Ti-O-Na y Ti-OH, esto da lugar a la formación de pequeñas láminas delgadas de titanatos compuestas por octaedros de TiO₆, mientras continúa el tratamiento hidrotérmico las láminas de titanato se exfolian en hojas, y según el tipo de lavado aplicado al final del tratamiento hidrotérmico estas hojas pueden ser enrolladas en nanotubos a través de un intercambio iónico entre los iones Na⁺ y los H⁺ de la solución ácida del lavado [108]; o pueden permanecer como láminas y hojas empleando menores tiempos de reacción y realizando cuidadosos lavados con agua, sin emplear solución ácida para evitar el enrollamiento de estas láminas. Las estructuras 3D fueron obtenidas a cortos tiempos de reacción (<1 h), en este caso específico el crecimiento de partículas policristalinas con estructura esférica como pudo verse en la imagen SEM (grandes cúmulos tridimensionales) puede estar atribuido a que este tipo de partículas, ya que requieren menos energía y presentan la forma de energía más estable, razón por la cual su formación requirió cortos tiempos y no está relacionado con el proceso de lavado [120].

La Figura 10 muestra el patrón de DRX del material de partida (TiO₂ anatasa). En la Figura 27 se presenta el patrón de difracción de los nanotubos (TNT-1D) antes de ser sometidos al tratamiento de calcinación a 550 °C, en esta imagen puede apreciarse el cambio producido en el material después de 72 h de reacción hidrotérmica, este nuevo patrón muestra que los picos de TiO₂ anatasa del precursor desaparecieron por completo. El patrón señala que los nanotubos previos al tratamiento térmico de calcinación están compuestos únicamente por trititanatos del tipo (H,Na)₂Ti₃O₇, caracterizados por la presencia de cuatro señales de difracción principales a $2\theta \approx 10^\circ$, 24.4° , 28.4° y 48° [93, 104]. Este resultado indica que el material de partida se ha

convertido en una fase amorfa después de 72 h de reacción, lo cual corresponde con el mecanismo de formación explicado anteriormente.

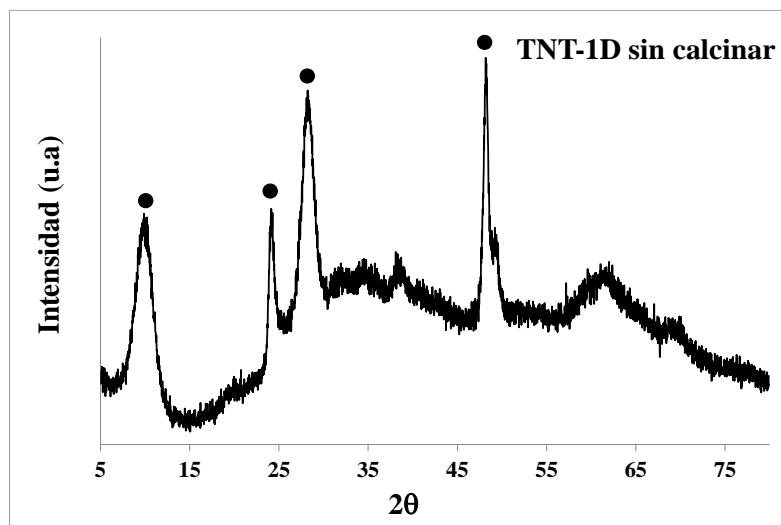


Figura 27. Patrón de XRD de los nanotubos sintetizados, sin calcinar (\bullet -(H,Na)₂Ti₃O₇).

5.3. Propiedades texturales y superficiales

Diversos estudios indican que el acceso de las distintas moléculas contaminantes a la superficie del TiO₂ viene fundamentalmente gobernado por sus propiedades texturales, ya que la presencia de poros y la mayor proporción de superficie expuesta deberían hacer que las moléculas contaminantes sean más accesibles a los sitios activos del semiconductor, para que las reacciones de óxido-reducción sean luego llevadas a cabo, evitando de esta forma los posibles procesos de recombinación de los pares e^-/h^+ [14, 48], es por ello que un aumento en el área superficial de los materiales podría notoriamente mejorar sus capacidades fotocatalíticas.

Para el análisis e interpretación de las propiedades texturales de los nanomateriales preparados, se han tenido en cuenta los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, obteniendo partir de allí el área superficial específica de cada material, la cual fue estimada por medio de la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET), además se determinó el volumen total de poros (V_T) y la distribución completa de tamaño de poros. En la Tabla 10 se encuentran resumidos los principales parámetros de estas propiedades texturales. Como puede observarse, la nanoestructura 1D muestra el mayor área superficial de todas las nanoestructuras, siendo el orden de aumento de área superficial como sigue: TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D >

TNS-2D. Es importante destacar que en todos los materiales preparados se logró un aumento significativo del área superficial al compararlos con el material precursor de TiO₂ anatasa, lo cual corrobora lo observado por microscopía electrónica acerca del alcance obtenido respecto a la reducción del tamaño de partícula luego del tratamiento hidrotermal, induciendo un aumento en el área superficial de estos materiales.

Tabla 10. Parámetros texturales de las nanoestructuras de TiO₂ sintetizadas.

Muestra	Area Superficial BET (m²/g)	Volumen de Poro (cm³/g)
TiO ₂ Anatasa	8.98	0.02
TNP-0D	135	0.21
TNT-1D	173	0.53
TNS-2D	23	0.05
TNF-3D	100	0.34

Así mismo, en la Figura 28 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de todas las nanoestructuras de TiO₂ sintetizadas, las cuales han dado lugar a isotermas tipo IV con presencia de histéresis en todos los casos, revelando la existencia de mesoporos (2-50 nm) según la clasificación de la IUPAC [96]. En la figura se aprecia que a altas presiones relativas se produce un aumento del volumen adsorbido, debido a que a altas presiones se produce en los mesoporos la formación de múltiples capas durante la adsorción, mientras que a presiones relativas bajas predomina la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas. Por otra parte, después de alcanzar la saturación se observa que el camino de desorción del adsorbato es diferente al de adsorción, produciendo una histéresis en todos los casos como fue mencionado.

Como pudo apreciarse en la imagen, la histéresis formada por las TNP-0D presenta diferencia en su forma con respecto a la de los otros tres materiales. Según la clasificación IUPAC la histéresis presentada por los TNT-1D, TNS-2D y TNF-3D corresponden a histéresis tipo H3, atribuida a poros formados por agregados de partículas, especialmente en forma de placa que dan lugar a poros en forma de hendidura [96]. Por otro lado, la histéresis mostrada por las TNP-0D corresponde a una del tipo H2, características de sólidos constituidos por aglomerados de partículas [96, 121], en este tipo de sólidos nanoestructurados parte de la porosidad es debida a los huecos formados entre los aglomerados de las partículas. Sin embargo, para estos sistemas del tipo H2 la distribución del tamaño y la forma de los poros no está bien definida, algunos trabajos

lo atribuyen a una diferencia entre el mecanismo de condensación y evaporación que ocurren en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos, conocidos comúnmente como poros cuerpo de botella [96].

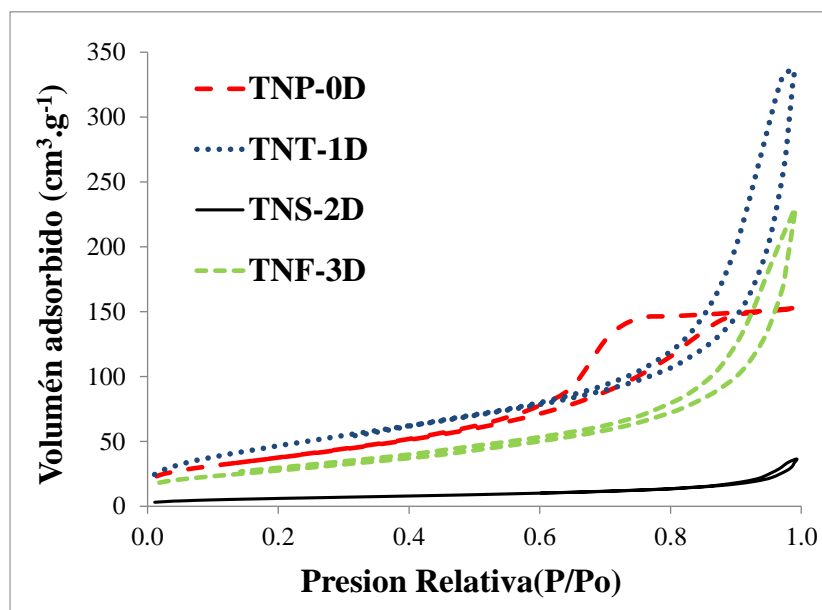


Figura 28. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las nanoestructuras de TiO_2 .

La distribución de tamaño de poros es señalada en la Figura 29, en esta imagen podemos destacar que la muestra TNT-1D exhibe una distribución de tamaño de poros bimodal, en la cual los poros más pequeños ~ 3 nm podrían corresponder a los poros dentro del nanotubo, considerando que este tamaño de poros es aproximadamente igual al diámetro interno de los tubos, como se mostró en la imagen TEM (Figura 22A); mientras que los poros más grandes (~ 20 nm) corresponde a los poros formados por los huecos o vacíos que se forman entre los agregados de los nanotubos, como fue observado por Conceição y colaboradores en su reciente trabajo [71]. Por otra parte, en la muestra TNP-0D se obtuvo una distribución de tamaño de poros homogénea y monomodal con un tamaño medio de mesoporo centrada alrededor de 12 nm, esta mesoporosidad es atribuida a la presencia de espacios intercristalinos debido a la agregación y aglomeración de estas nanopartículas [122]. Finalmente, la muestra TNS-2D presentó una amplia distribución de tamaño de poros entre los 20 y 100 nm, mientras que la muestra TNF-3D exhibió una distribución de tamaño de poro trimodal, presentando poros muy pequeños ~ 4 nm y poros más grandes en ~ 40 y 90 nm, que se pueden atribuir a los vacíos en la agregación de estas partículas, y los más pequeños por el hueco interno de los nanotubos que también componen esta muestra.

Los cambios observados en el diámetro promedio de los poros pueden ser causados por variaciones en las agregaciones que se pueden formar entre las nanoestructuras, mientras que el aumento en el área superficial y mayor volumen de poros presentado por los TNT-1D con respecto a los otros materiales podría explicarse gracias a la estructura enrollada y hueca que presentan los tubos en comparación con las otras estructuras. Por otro lado, la baja área superficial obtenida en el sólidos TNS-2D, podría deberse a la estructura lisa y de gran grosor de estas láminas, lo cual limita su área superficial [106].

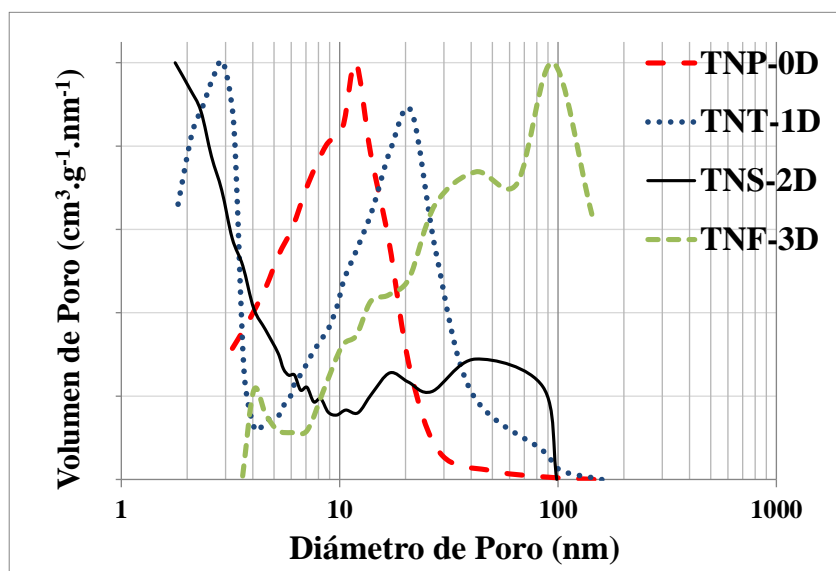


Figura 29. Distribución de tamaño de poros de las nanoestructuras de TiO_2 .

5.4. Propiedades ópticas y electrónicas

Las propiedades ópticas permiten determinar los posibles usos y aplicaciones de un semiconductor, en el caso del TiO_2 las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción permiten la absorción en la región UV-Vis del espectro electromagnético, hecho que ha potenciado el uso y la aplicación del TiO_2 en procesos de fotocatalisis heterogénea, razón por la cual, antes de la evaluación de las actividades fotocatalíticas, es crucial analizar las propiedades ópticas de estos materiales.

Los espectros DRS medidos en reflectancia presentan el conocido borde de absorción a partir del cual se puede determinar el intervalo de banda de los nanomateriales. Todas las curvas de absorción exhibieron una absorción intensa en el rango UV-Vis que corresponde a la transición

intrínseca desde la banda de valencia a la banda de conducción. La Figura 30 muestra las energías de banda óptica (E_{bg}) para los cuatro nanomateriales de TiO₂, determinados por el método de Tauc a través de la función Kubelka-Munk $F(R)$, como se explicó en el apartado 3.3.2. Propiedades ópticas y electrónicas. Los valores estimados de E_{bg} y los máximos de absorción asociados a estas transiciones para todas las muestras son presentados en la Tabla 11.

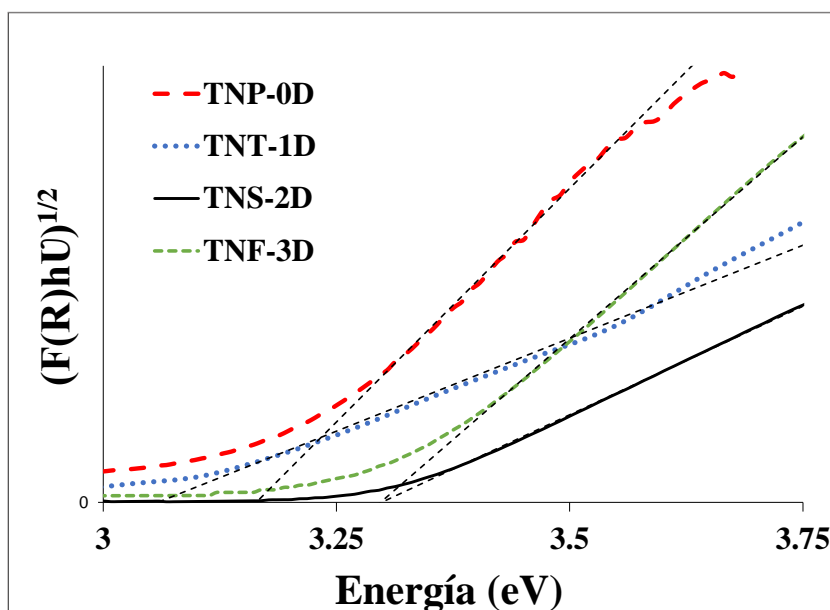


Figura 30. Banda óptica de energía nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO₂.

Como se puede notar en la tabla, el borde de absorción de la transición indirecta para todos los sólidos se encuentra sobre los 377 nm, y el band-gap por debajo de 3.3 eV. Para todos los casos se observa un desplazamiento de la banda de absorción hacia el rojo con respecto al material precursor de TiO₂ anatasa, es decir, se observa un desplazamiento de su banda máxima de absorción a energías más altas, y se aprecia también que la magnitud de este desplazamiento hacia el rojo varía para las diferentes nanoestructuras. Aquí, el desplazamiento hacia energías más altas, en comparación con el precursor, puede atribuirse al efecto de tamaño cuántico originado por la disminución del tamaño de cristalito, razón por la cual la energía requerida para crear el par electrón-hueco comienza a incrementar [111, 123]. Este efecto del confinamiento cuántico se observa claramente en las propiedades ópticas de las cuatro nanoestructuras de TiO₂, causando un cambio de sus transiciones ópticas a energías más altas a medida que disminuyen las dimensiones de las nanoestructuras.

Tabla 11. Valores de energía de banda prohibida (*band-gap*) y máximos de absorción para las nanoestructuras sintetizadas.

Muestra	Ebg (eV)	λ (nm)
TiO ₂ Anatasa	3.02	411
TNP-0D	3.16	393
TNT-1D	3.06	406
TNS-2D	3.30	377
TNF-3D	3.30	377

Según los resultados mostrados se evidencia que los valores de Ebg de las nanoestructuras variaron debido a sus diferentes morfologías, en este caso la reflectancia ha demostrado ser significativamente dependiente de la geometría de la superficie del material. Como se señala en la tabla, los TNT-1D presentaron un desplazamiento de la banda de absorción hacia la zona visible, dando lugar al menor valor de Ebg de los cuatro sólidos presentados (3.06 eV). Por otra parte, las nanoestructuras 2D y 3D mostraron los menores valores de absorción en el rango UV (378 nm) con un Ebg de 3.30 eV.

Otro aspecto fundamental a tomar en cuenta en la caracterización de este tipo de estructuras de óxidos metálicos es la posible existencia de defectos estructurales y/o superficiales, los cuales fueron verificados a través de espectros de emisión de PL. Como fue explicado en el capítulo 4, de todas las posibles señales de emisión en el rango visible para las estructuras de TiO₂, la señal de emisión más característica para este óxido es atribuida a la presencia de VO [20, 112, 113], y este hecho es demostrado en la Figura 31. En la imagen es resaltada la señal de emisión en el verde aproximadamente a 486 nm (2.55 eV) correspondiente a VO superficiales que se encuentran debajo de la banda de conducción, relacionadas con transiciones de electrones desde el nivel de energía del defecto a la banda de valencia del sólido [102]. La otra señal de emisión que aparece en los espectros en el rango de 2.97 a 2.91 eV, y a 2.33 eV, corresponde a los excitones auto-atrapados en el octaedro TiO₆.

En la imagen fue insertado un acercamiento de la región de 2.45-2.65 eV, en la cual es posible notar que existe diferencia en la intensidad de las señales de emisión para las cuatro estructuras, esta intensidad de los espectros de emisión de PL se encuentra estrechamente relacionada con los defectos superficiales del tipo VO que presentan los materiales, indicando que a mayor intensidad de señal de emisión mayor es el contenido de VO [112, 114]. Esto

permite sugerir una tendencia en la cantidad de VO presente en cada sólido, indicado de la siguiente manera: TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D. Como fue mencionado, las VO son un tipo de defecto intrínseco en semiconductores metal-óxido que presenta un efecto crítico en las propiedades electrónicas y fisicoquímicas, como son la estructura electrónica de banda y la absorción óptica, las cuales son beneficiosas para la separación efectiva y movilidad de los pares e^-/h^+ fotogenerados lo que podría favorecer las propiedades fotocatalíticas del material [71, 124, 125].

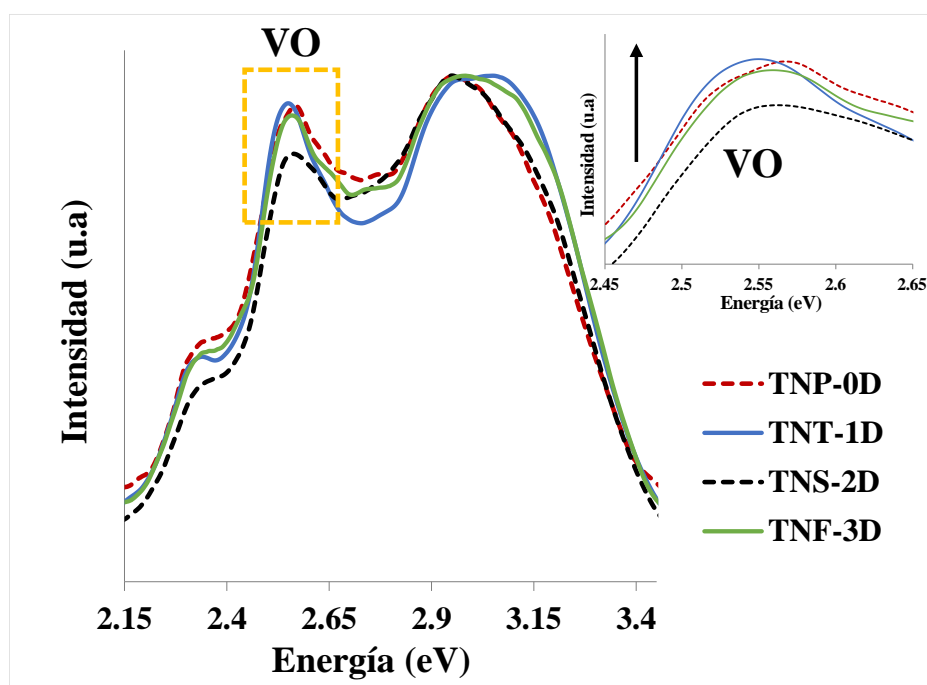


Figura 31. Espectros de PL excitados a 254 nm para las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 .

Por otro lado, es importante señalar que los defectos superficiales en nanoestructuras de TiO_2 como VO influyen también en la variación de la brecha de banda [126], por lo que la variación en los valores de E_{bg} , especialmente los menores valores observados para TNT-1D y TNP-0D de los cuatro materiales estudiados, puede atribuirse a la cantidad de defectos superficiales que presentan. Es posible que los defectos estructurales presentes en la red de estas nanoestructuras de TiO_2 desempeñen un papel importante en la modificación de su banda prohibida.

5.5. Propiedades fotoquímicas. Determinación de especies reactivas de oxígeno

Por otra parte, la actividad fotocatalítica no sólo depende de la cristalinidad, área superficial y/o tamaño del material, sino que también se encuentra estrechamente relacionada con la capacidad del material para generar ROS, ésta capacidad está influenciada a su vez por la propiedades físico-químicas del material. Diversos estudios han relacionado una mayor fotoactividad del material con una mayor cantidad de ROS fotogenerados por el sólido [17, 40, 127]. Sin embargo, en la literatura científica la mayoría de los estudios fotocatalíticos empleando sistemas nanoestructurados han centrado normalmente la atención en la propiedad fotocatalítica del material, dejando en un papel secundario la cuantificación de estas especies activas de oxígeno, aún bajo el conocimiento de que las propiedades fotocatalíticas se ven directamente afectadas por las características fotoquímicas del material a partir de la generación de ROS. En este contexto, las propiedades fotoquímicas de los nanomateriales sintetizados en este trabajo fueron estudiadas a través de la capacidad de cada uno de ellos para producir ROS como los radicales $\bullet\text{OH}$ y el $^1\text{O}_2$ al ser activados con el rango de luz adecuada.

Aunque algunos estudios han evaluado la capacidad de generación de ROS por varias nanoestructuras de metal-óxido, hasta donde se conoce poca investigación ha examinado el papel de la variación de la dimensionalidad estructural de estas nanoestructuras de metal-óxido en la generación de ROS. Una comprensión más profunda de ello ha permitido interpretar los mecanismos subyacentes de generación de ROS, predecir potencialmente la cantidad de ROS generados, su posible tendencia fotocatalítica y, finalmente, establecer una correlación entre estas variables.

5.5.1. Determinación de radicales $\bullet\text{OH}$

Como se mencionó en la metodología experimental en este trabajo de investigación la producción y cuantificación de radicales $\bullet\text{OH}$ fue evaluada empleando el método de hidroxilación del ácido tereftálico, como fue mostrado el esquema de reacción de la Figura 5. La energía de activación empleada para llevar a cabo la cuantificación de los $\bullet\text{OH}$ en los nanomateriales basados en TiO_2 fue en el rango UV-Vis, tomando como referencia los valores de Ebg mostrados en la Tabla 11.

La Figura 32 muestra la cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$ fotoproducidos luego de irradiar cada uno de los sólidos por 90 min. En la figura se observa el aumento de la concentración del producto hidroxilado indicando un aumento de la cantidad radicales de $\bullet\text{OH}$ según aumenta el tiempo de reacción. Sin embargo, en el caso específico de los TNT-1D la velocidad de formación del 2-

hidroxitereftalato comienza a disminuir luego de los primeros 60 min de irradiación, en la gráfica se observa que a partir de los 60 min de irradiación la generación de $\bullet\text{OH}$ comienza a hacerse constante. El gráfico indica que esta misma muestra 1D presenta la mayor concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ producidos, seguido por la muestra 0D, mientras que la muestra bidimensional generó la menor cantidad de esta especie de oxígeno.

La gran diferencia en la producción de $\bullet\text{OH}$ observada entre la estructura 1D y la 2D, es posiblemente atribuido a la geometría unidimensional del material, la cual favorece una menor velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ debido a la corta distancia para la difusión de los mismos a la superficie del sólido, promoviendo de esta forma la separación de e^-/h^+ . Esto ocurre a que tanto el transporte de electrones como el proceso de recombinación se ven afectados por una arquitectura nanométrica orientada [37, 54, 128]. Estos resultados han llevado a proponer que la capacidad para fotogenerar $\bullet\text{OH}$ en este tipo de materiales está determinada por la dimensionalidad estructural que estos presenten.

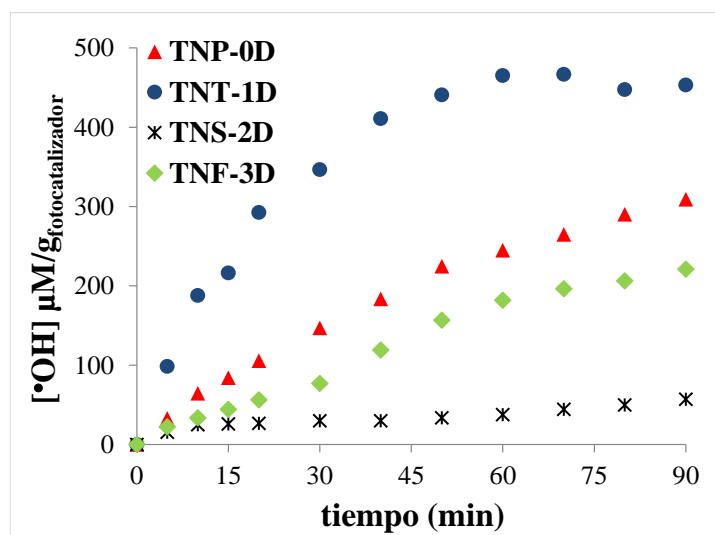


Figura 32. Cuantificación de los radicales $\bullet\text{OH}$ fotogenerados por las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2

5.5.2. Determinación y cuantificación de oxígeno singlete

El $^1\text{O}_2$ es una especie activa de oxígeno altamente reactiva debido a su estado excitado y, como fue demostrado en el capítulo anterior, juega un papel importante en los procesos de foto-

oxidación. Sin embargo, existen pocas investigaciones sobre las vías de reacciones iniciadas por el $^1\text{O}_2$, de allí la importancia de los resultados arrojados por esta investigación doctoral, en la cual no solo es estudiado y cuantificado esta especie de oxígeno, sino que también es correlacionado con las diferentes morfologías y estructura dimensional de los semiconductores de óxido de titanio. La cuantificación de $^1\text{O}_2$ obtenida a través del test de histidina reportado en nuestros recientes trabajos [40, 91], fue realizado empleando energía de activación en el rango UV-Vis, según los valores de E_{bg} presentados por los sólidos y es mostrada en la Figura 33.

En la imagen se destaca que los materiales con dimensionalidad 0D y 1D son los que arrojaron la mayor generación de $^1\text{O}_2$ luego de la irradiación. Es importante notar que para esta especie de $^1\text{O}_2$ se obtuvo un máximo en su concentración generada en un tiempo determinado de irradiación (aproximadamente entre los 20-25 min), tiempo a partir del cual la concentración de esta especie de oxígeno se hizo constante, al igual que fue observado en la gráfica de generación de $\bullet\text{OH}$. De estos resultados se evidencia que la cinética de aparición de ambas especies de oxígeno ocurre en tiempos relativamente cortos y, además, se puede inferir que los sólidos de TiO_2 presentan una capacidad máxima de generación de ROS que es alcanzada en un tiempo determinado, permaneciendo constante la concentración de ambas especies mientras transcurre la reacción.

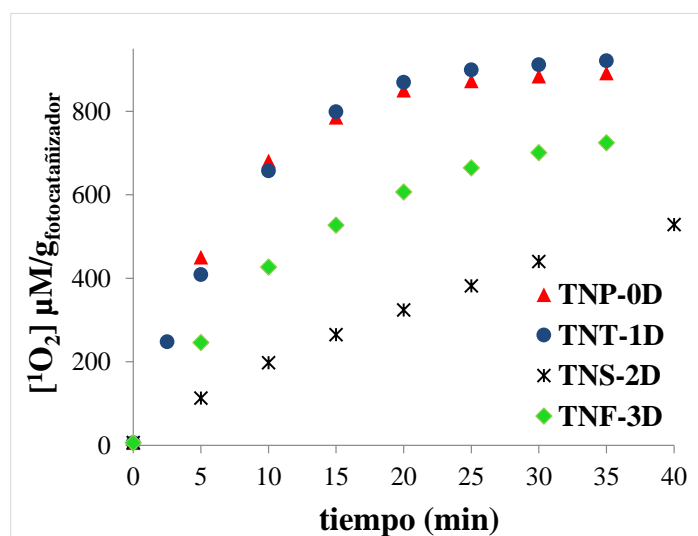


Figura 33. Cuantificación del $^1\text{O}_2$ generado por las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 .

Dado que las diferentes reacciones de óxido-reducción que ocurren en la superficie del semiconductor para producir las diferentes especies de oxígeno involucradas en los procesos fotocatalíticos, tales como: $\text{O}_2^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$ y $\bullet\text{OH}$, entre otros, requieren de cierta energía para ser producidos y a fin de dar una respuesta a la diferencia en la concentración de ROS obtenida por

cada nanoestructura de TiO₂ al ser irradiada, se usaron los valores de energía para el borde de la BV y de la BC para estas nanoestructuras, como se muestra en la Tabla 12. Por otro lado, la Figura 34 señala la relación entre los potenciales redox para la generación de algunos ROS y los bordes de energías de estos materiales.

Para estimar las energías de los bordes de la BV y la BC se empleó una relación empírica propuesta por Butler y Ginley [129], basada en la electronegatividad de los elementos que conforman el semiconductor en escala electroquímica. Los autores consideran la electronegatividad de un átomo como la media aritmética de la afinidad electrónica atómica y la energía de ionización. De aquí que la relación entre las energías del borde de la banda de conducción y la electronegatividad se puede expresar como:

$$E_{BC} = E_e - X + \frac{1}{2} E_{bg}, \quad (12)$$

$$E_{BV} = E_{bg} - E_{BC}, \quad (13)$$

donde E_{BC} es el potencial del borde de la banda de conducción, E_e es la energía de los electrones libres en la escala de hidrógeno (aproximadamente 4.5 eV), X es la electronegatividad del semiconductor, que es dada por la media geométrica de la electronegatividad de los átomos constituyentes, y E_{bg} representa la brecha de energía óptica del semiconductor [129, 130].

En la Figura 34 se puede ver que el potencial de borde E_{VB} calculado para las cuatro nanoestructuras de TiO₂ es más positivo que los potenciales redox estándar de H₂O/*OH (2.32 eV), lo que sugiere que estas estructuras son capaces de fotogenerar el radical *OH. Por otro lado, el potencial del borde de la BC para los cuatro materiales es lo suficientemente negativo para reducir la molécula de O₂ a O₂^{•-}, dado que el potencial electroquímico para la reducción de oxígeno es de -0.16 eV [131]. Estos resultados evidencian que a pesar de que la estructura electrónica de estos materiales está íntimamente relacionada con la capacidad de generación de ROS, la mayor influencia viene dada por la disposición de los pares e⁻/h⁺ según las diferentes morfologías y dimensionalidades del material.

Por otra parte, en el estudio recientemente reportado [91] y mostrado previamente en el capítulo 4, se concluyó que la generación de ROS es dependiente tanto de la morfología del material, como de los posibles defectos superficiales del tipo VO presentes en la muestra. Los resultados mostrados en esta investigación se corresponden con los arrojados en algunos trabajos previos, en los cuales se ha sugerido que la presencia de VO en los sólidos benefician la

formación de ROS como: $O_2^{\bullet-}$, 1O_2 y $\bullet OH$; a través de diferentes reacciones entre las VO y el H_2O y/o el O_2 disuelto o adsorbido en la superficie del material (ecuaciones (8)- (10)) [17, 115, 132].

Como se puede ver en ambas graficas de producción de ROS, la concentración de ROS fotogenerados presenta una clara tendencia: $TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D$, que a su vez coincide con la tendencia sugerida en el apartado anterior encontrada para la cantidad de VO en los cuatro sólidos, la cual relaciona la concentración de VO con la dimensionalidad de cada material. Por lo tanto, podemos sugerir que existe una correlación entre la producción de ROS y la cantidad de VO en las nanoestructuras de TiO_2 según la dimensionalidad estructural de cada material. La geometría unidimensional y enrollada de los nanotubos junto con otras de sus propiedades físico-químicas le ha conferido notables mejoras en sus características fotoquímicas evaluadas a través de la producción de ROS. Finalmente, se puede decir que las variaciones que ocurren en el material, según se modifica su estructura dimensional, afectan directamente sus propiedades fotoquímicas, lo cual indica que este efecto podría a su vez influir en su comportamiento fotocatalítico.

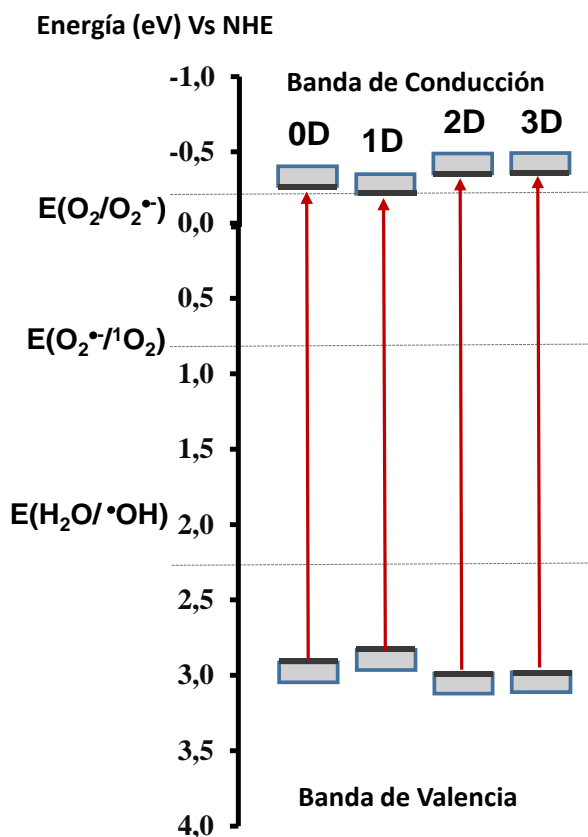


Tabla 12. Valores estimados de BV y BC para las nanoestructuras de TiO_2 .

Muestra	E_{BC}^0 (eV)	E_{BV}^0 (eV)
TNP-0D	-0.27	2.89
TNT-1D	-0.22	2.84
TNS-2D	-0.37	2.96
TNF-3D	-0.37	2.96

Figura 34. Posiciones de energía de la BV y la BC para las nanoestructuras de TiO_2 .

5.6. Pruebas fotocatalíticas

En este trabajo se propuso el empleo de la síntesis hidrotermal para producir nanoestructuras de TiO_2 con fase cristalina anatasa y cuatro diferentes dimensionalidades, con el objetivo de evaluar cómo afectan las distintas morfologías y unidad dimensional en la generación de ROS y a la actividad fotocatalítica. En este capítulo se ha puesto de manifiesto que modificaciones en las condiciones del método de síntesis, producen cambios muy relevantes en las propiedades morfológicas, superficiales y ópticas de los distintos fotocatalizadores. En este último apartado, se relacionan las propiedades discutidas en los apartados 5.2 y 5.3, referente a la caracterización físico-química, óptica y fotoquímica de las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas, con el estudio de la degradación fotocatalítica de dos contaminantes orgánicos con diferentes cargas superficiales el naranja de metilo (NM) y la rodamina B (RhB) y en la foto-oxidación de un contaminante inorgánico como el As(III) en su forma de arsenito.

La elección de los contaminantes orgánicos e inorgánicos para llevar a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica, ha sido propuesto a fin de determinar el comportamiento y la capacidad que presentan las distintas dimensionalidades frente a contaminantes con entornos químicos completamente diferentes, y de esta forma verificar si una misma tendencia en comportamiento fotocatalítico se mantiene, aún a pesar de que el tipo de contaminante sea cambiado. El NM y la RhB han sido escogidos como contaminantes orgánicos modelos por tratarse de moléculas comúnmente presentes en las aguas industriales textiles, y cuyos mecanismos de degradación han sido bien estudiados [133].

Por otro lado, se decidió trabajar con el arsénico (As) como contaminante inorgánico en su forma de arsenito (As(III)), ya que este peligroso y tóxico elemento clasificado como “carcinogénico”, se encuentra naturalmente presente tanto en aguas subterráneas, como en aguas superficiales de ríos de Chile, especialmente en la zona norte del país [3], que lo convierte en una problemática actual del país.

A fin de facilitar la comprensión de las condiciones experimentales seguidas, a continuación se muestra una tabla resumen de las condiciones de operación estándar definidas para los experimentos con cada contaminante.

Tabla 13. Condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad fotocatalítica.

Contaminante	Concentración Inicial	Carga de Fotocatalizador	pH	Temperatura (°C)	Tipo de Irradiación
NM	10 mg/L	1.0 g/L	7	25-30	Luz UVA-Vis
RhB	10 mg/L	1.0 g/L	7	25-30	Luz UVA-Vis
As(III)	1000 µg/L	0.4 g/L	7	25-30	Luz UVA-Vis

La selección de las cargas de fotocatalizador estuvo basada en investigaciones previas donde emplearon estos contaminantes en pruebas fotocatalíticas. De acuerdo a los resultados obtenidos en los trabajos reportados por J. Kaur, y colaboradores [127, 133], para las pruebas fotocatalíticas con colorantes se tomó como referencia una carga de fotocatalizador de 1.0 g/L, mientras que para estudios de foto-oxidación de arsénico, la bibliografía científica sugiere el uso de cargas menores con respecto a las empleadas en experimentos de degradación de contaminantes orgánicos. Esto puede ser debido a la diferencia en el tamaño de las moléculas contaminantes y en el mecanismo de oxidación de cada una de ellas [81, 85, 134]. Por tal motivo, se escogió una concentración de 0.4 g/L de TiO₂ para las pruebas de foto-oxidación de As(III). Es importante destacar la posibilidad de tener más sitios activos disponibles para la foto-oxidación de contaminantes empleando una mayor cantidad de fotocatalizador. Sin embargo, más allá de una cierta cantidad, la solución de reacción se vuelve turbia y posteriormente la penetración de luz a la superficie del fotocatalizador se ve limitada, lo que conduce a la inhibición de la reacción de fotocatalítica.

Con respecto a la selección de la concentración inicial más adecuada para las condiciones de operación estudiadas, se tomó como referencia los valores estándares de concentración de cada contaminante. En el caso del NM y RhB se eligió una concentración de 10 mg/L, según trabajos reportados con este colorante [133]. Mientras que para el arsénico, se tomó como referencia los valores reportados de concentración de As en aguas subterráneas de Chile, las cuales se encuentran en el orden de 470-770 µg/L [3]. Trabajos previamente reportados estudiaron un valor máximo en la concentración inicial de As(III) de 1000 µg/L [135], por tal motivo, éste último valor fue tomado como valor de referencia para la concentración inicial de trabajo en los experimentos de foto-oxidación de As(III).

Por otra parte, es importante destacar que el pH del medio es un parámetro importante en reacciones fotocatalíticas especialmente en los estudios con arsénico, ya que el valor del pH del

medio afecta la carga de la especie de arsénico presente en la solución [81, 134]. La Tabla 1 muestra la variación de la especie de arsénico en el medio para diferentes rangos de pH. Para el rango de pH entre 2.0 y 9.2 el As(III) existe principalmente como H_3AsO_3^0 (especie neutra) y la especie H_2AsO_3^- se vuelve dominante por encima de pH 9.2, mientras que el As(V) está presente en sus formas aniónicas a valores de pH de 2 a 10. El conocimiento de este tipo de especiación es importante al momento de trabajar con este elemento en reacciones fotocatalíticas, ya que permitirá entender el comportamiento del sólido frente a él, especialmente en el proceso de adsorción involucrado en este tipo de reacciones. El pH de trabajo seleccionado está relacionado con el caso específico de las aguas de los ríos de Chile contaminadas con As, que en su mayoría presentan un pH cercano a neutro.

5.6.1. Degradación de contaminantes orgánicos: naranja de metilo y rodamina B

Las cuatro estructuras de TiO_2 fueron investigadas como fotocatalizadores para la degradación NM y RhB. La Figura 35 muestra las curvas de degradación para ambos colorantes por las diferentes muestras, expresadas como la relación entre la concentración de colorante en un tiempo t y la concentración inicial para todo el tiempo de irradiación.

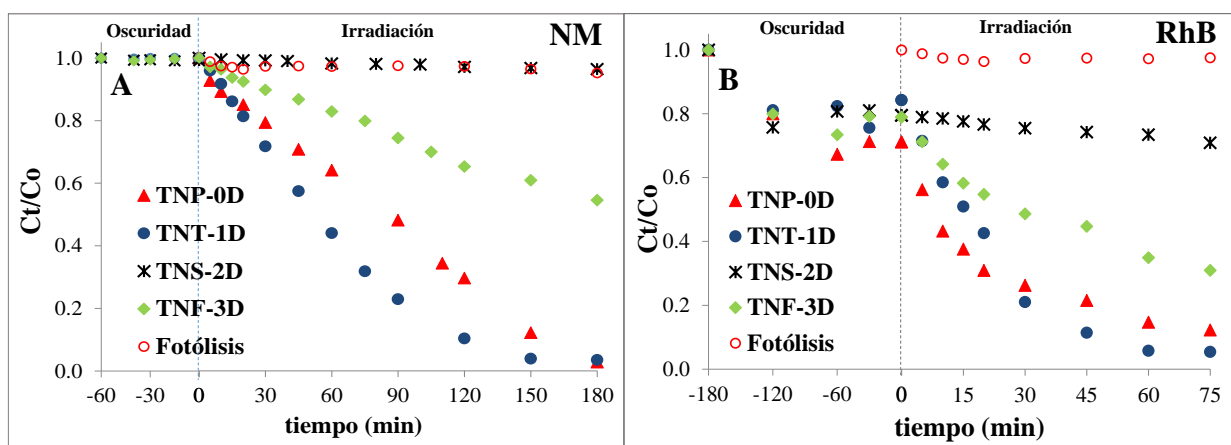


Figura 35. Estudio cinético para la degradación de (A) NM y (B) RhB empleando fotocatalizadores 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 .

Experimentos de fotólisis (con irradiación pero en ausencia de fotocatalizador) revelaron que la degradación de ambos colorantes es insignificante bajo iluminación UV-Vis. De igual forma, ensayos de capacidad de adsorción de los contaminantes en la superficie de los nanomateriales (experimento con fotocatalizador pero en ausencia de irradiación), son mostrados en la figura. En

la Figura 35A se aprecia que durante el período de oscuridad el NM no es adsorbido en la superficie de los sólidos, luego de estar en contacto los fotocatalizadores con el contaminante por 3 horas. Por otro lado, en la Figura 35B se puede apreciar que los cuatro fotocatalizadores presentan cierta capacidad de adsorción de la RhB (se observó una disminución entre un 25-30% en la concentración inicial del colorante, atribuido a su adsorción sobre el material), también se puede notar que luego de dos horas el equilibrio de adsorción-desorción de la RhB sobre los fotocatalizadores es alcanzado.

La afinidad en la adsorción de los semiconductores de TiO_2 y la RhB podría ser debida a interacciones electrostáticas entre los grupos ^-OH superficiales del TiO_2 y la carga positiva presentada por la RhB, mientras que la falta de adsorción con el NM es debida a la carga negativa que esta molécula presenta, promoviendo una repulsión electrostática entre la superficie del material y el NM. Los experimentos de fotólisis y de adsorción (sin irradiación) garantizan que la disminución en la concentración de los colorantes durante los experimentos fotocatalíticos es debida únicamente a las reacciones de óxido-reducción llevadas a cabo en la superficie de los materiales.

Luego de alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción en la oscuridad los materiales fueron irradiados, y la Figura 36 muestra las curvas de degradación para el NM y la RhB, presentadas como los logaritmos de la concentración normalizada del colorante dependiente del tiempo estimadas a través de la ecuación (11). Las curvas de regresión lineal fueron ajustadas a un modelo cinético de degradación de pseudo primer orden.

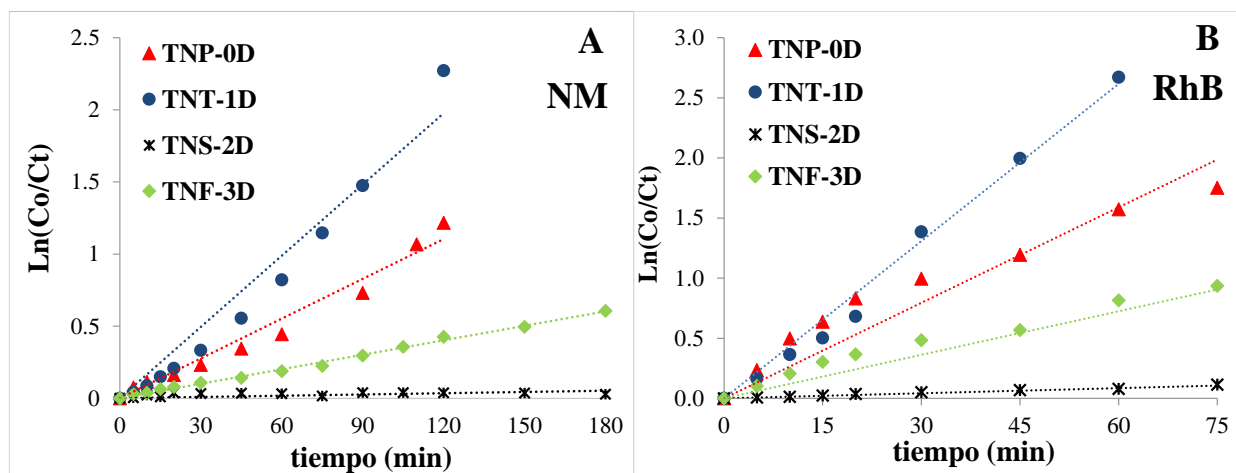


Figura 36. Ajuste lineal bajo irradiación de luz UV-Vis para la degradación de (A) NM y (B) RhB empleando fotocatalizadores 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 .

Los resultados mostrados en las Figuras 35 y 36 demuestran claramente una actividad de oxidación fotocatalítica sustancialmente mejorada por los nanotubos de TiO₂ para ambos contaminantes orgánicos, y el orden de aumento de fotoactividad es el siguiente: TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D, esta tendencia es la misma para ambos contaminantes. Se puede observar que después de 150 minutos de irradiación para el NM y 75 min de irradiación para la RhB prácticamente todo el colorante ha sido eliminado del medio de reacción por los TNT-1D.

A partir de la linealización de la ecuación (11), se han obtenido los valores de la constante aparente de velocidad (k_{app}) para la degradación de NM y RhB, a partir de los valores experimentales de concentración y tiempo. Los valores de k_{app} resultantes representan una buena aproximación de la velocidad de fotodegradación de estos contaminantes y se proporcionan en la Tabla 14 para todas las estructuras estudiadas. Los valores mostrados en la tabla demuestran que el valor de k_{app} para los TNT-1D es mayor que todos los otros fotocatalizadores, lo que confirma la alta actividad fotocatalítica de esta estructura unidimensional. Este comportamiento mejorado fotocatalítico se atribuye a la geometría alargada que presenta este material; además, la elevada área de superficie específica presentada es propicia para un adecuado contacto entre las moléculas orgánicas y los fotocatalizadores, y que las reacciones redox con los ROS sean llevadas a cabo eficientemente.

Tabla 14. Valores de la constante aparente de velocidad para la degradación de NM y RhB y concentración promedio de ROS fotogenerados por las nanoestructuras de TiO₂.

Muestra	$k_{app} \text{ NM}$ $\times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app} \text{ RhB}$ $\times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	R^2
TNP-0D	0.92	0.97	2.65	0.94
TNT-1D	1.65	0.97	4.36	0.99
TNS-2D	0.03	1.00	0.14	0.99
TNF-3D	0.33	0.97	1.21	0.98

Por otra parte, tomando como referencia los resultados obtenidos para TNT-1D, puede notarse en la tabla que la K_{app} para el colorante RhB es mucho mayor que la obtenida para el NM, este hecho puede estar asociado a la interacción electrostática de la superficie de los TNT-1D con el colorante cargado positivamente (RhB), gobernando un proceso de adsorción preferencial que facilita un alto grado de contacto entre el RhB y el fotocatalizador, que implica una mayor interacción entre los portadores de carga fotogenerados y las especies adsorbidas, conduciendo a una mayor producción de ROS, lo que podría mejorar la actividad fotocatalítica.

Los resultados obtenidos en la degradación de los colorantes son consistentes con estudios reportados en la literatura [53, 136, 137], en los cuales fue indicado que en las estructuras 1D también predomina una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes, comparados con nanoestructuras de otras unidades dimensionalidades. Estos trabajos argumentan varias razones para este comportamiento, siendo la geometría unidimensional y hueca de esta estructura la ventaja predominante. El largo camino de difusión que presentan las estructuras 1D facilita el transporte libre de los pares e^-/h^+ fotogenerados a lo largo de toda la longitud del material, mientras que el pequeño diámetro proporciona caminos de difusión más cortos en las paredes del tubo (2-3 nm) para el efectivo transporte de los portadores a la superficie [138]. Por otra parte, la morfología 1D presenta un número muy inferior de límites de grano con respecto a las otras dimensionalidades, lo cual también mejora su comportamiento fotocatalítico, ya que estos bordes de grano actúan como centros de recombinación de los pares e^-/h^+ [136].

Adicionalmente, es importante destacar que la tendencia fotocatalítica encontrada para la degradación de ambos contaminantes orgánicos (TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D) corresponde perfectamente con la capacidad que presentan estos materiales para generar ROS, tanto $\bullet OH$ como 1O_2 . El análisis de estos parámetros fotoquímicos indica que el progreso de las constantes de degradación se correlaciona bastante bien con la concentración de ROS fotogenerada por cada fotocatalizador normalizada por la masa de catalizador empleado. Es decir, a partir de estos resultados se puede concluir que a mayor generación de ROS mayor será también la eficiencia fotocatalítica del material, como fue mostrado por los nanotubos.

A pesar de la enorme controversia existente en la literatura acerca de cuál es la especie de oxígeno que lidera la oxidación de las moléculas orgánicas en este tipo de procesos, A. Fujishima, y colaboradores han indicado que los radicales $\bullet OH$ producidos por el material desempeñan un papel importante en el inicio de las reacciones de oxidación y son la vía de oxidación más predominante en la degradación de moléculas orgánicas [17]. Los resultados obtenidos en este trabajo corresponden bien con el reporte de A. Fujishima, y han permitido concluir que a pesar de que todas las especies de oxígeno generadas podrían intervenir en las reacciones de óxido-reducción, son los radicales $\bullet OH$ los que lideran las reacciones de oxidación para llevar a cabo la degradación de los colorantes. Este hecho fue evidenciado luego de determinar los principales productos intermediarios durante diferentes intervalos de tiempo y la posible ruta de degradación del NM mediante UHPLC-MS mostrada en la Figura 37.

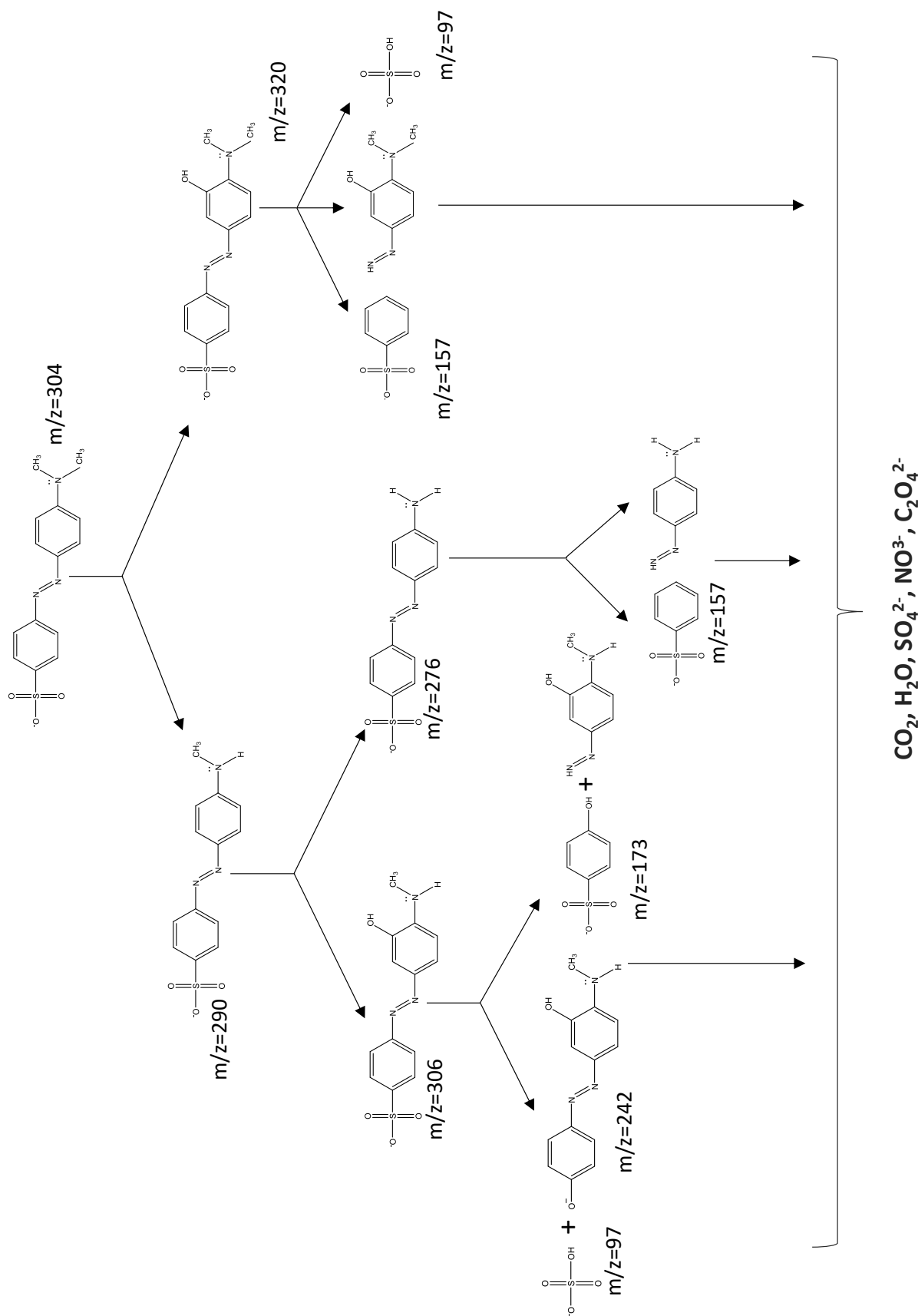


Figura 37. Mecanismo de degradación del NM por los $\cdot\text{OH}$.

La completa degradación del NM fue evidenciada. Luego de 180 minutos de reacción de foto-oxidación fue confirmado que todos los intermedios aromáticos fueron eliminados del medio con la correspondiente formación de productos inorgánicos como SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. La Figura A6 del anexo C reporta los cromatogramas monitoreados a 0, 15, 60, 90, 120 y 180 min de reacción (el agua fue también evaluada). Como se puede ver en los cromatogramas existe un número variable de productos presentes para los diferentes tiempos. El valor m/z del NM es 304, sin embargo, durante el análisis cromatográfico se pudo evidenciar la presencia de dos especies con mayor valor m/z que el NM, uno a m/z 320 y otro a 306, este aumento está relacionado con primeros productos de oxidación originados por el ataque de los $\bullet\text{OH}$, y se ve reflejado como un producto hidroxilado de los anillos aromáticos, como fue visto por otros autores, quienes también reportaron el mecanismo de degradación del NM [139, 140]. En base a los intermedios identificados se ha propuesto una ruta de degradación iniciada principalmente por los radicales $\bullet\text{OH}$.

La degradación de NM se inicia principalmente por el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$, con la consecuente hidroxilación de la molécula aromática y formando un producto intermediario con una señal a m/z de 320. El siguiente paso es la desmetilación del NM, esta fragmentación presenta una señal con un valor m/z de 290. Los pasos consecutivos están relacionados con el ataque al intermediario con m/z de 290, a través de la inserción de un grupo hidroxilo al mismo (m/z 306) y una nueva desmetilación mostrando una señal a m/z 276. En los siguientes pasos se puede suponer que están dados por ataques simultáneos de los radicales $\bullet\text{OH}$ a los productos intermediarios formados, acompañado de la desulfonación de las moléculas. Todos los intermedios fotoinducidos se descomponen aún más, hasta finalmente transformarse en ácidos minerales de cadena corta y pequeñas moléculas de H_2O y CO_2 .

5.6.2. Ensayos fotocatalíticos. Foto-oxidación de As(III)

Según los resultados anteriores, la eficiencia catalítica de los fotocatalizadores basados en TiO_2 para la degradación de las moléculas orgánicas modelo estudiadas depende principalmente de la dimensionalidad del material, la cual se encuentra directamente relacionada con la capacidad de generación de especies activas de oxígeno bajo irradiación. El rendimiento fotocatalítico en la oxidación de As(III) fue evaluada empleando las estructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 y, tanto su comportamiento cinético como la regresión lineal, son mostradas en la Figura 38.

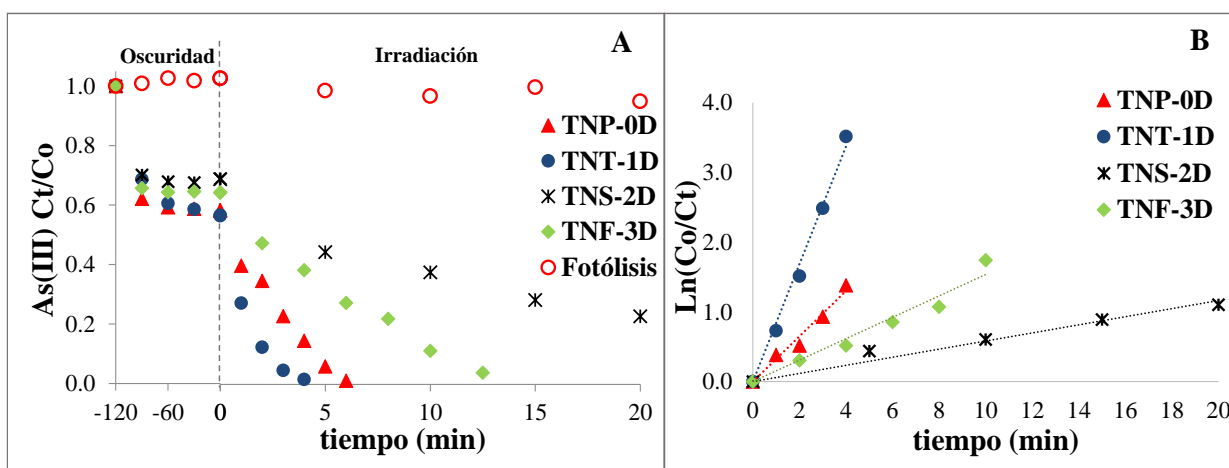


Figura 38. (A) Estudio cinético para la foto-oxidación de As(III) bajo irradiación de luz UV-Vis, (B) regresión lineal, empleando fotocatalizadores de TiO_2 .

La nula disminución en la concentración inicial de As(III) durante el ensayo de fotólisis confirmó que en ausencia de catalizador no existe actividad fotocatalítica, mientras que los ensayos de adsorción en la oscuridad revelaron que estas nanoestructuras de TiO_2 presentan una capacidad de adsorción para la especie neutra H_3AsO_3^0 de As(III) que oscila entre 35 y 47%, alcanzando el equilibrio de adsorción-desorción luego de 60 min. Esta capacidad de adsorción de la especie neutra de As(III) por estos nanomateriales de TiO_2 también ha sido observado en otro trabajo [81], los autores de este trabajo atribuyen la disminución de la concentración de As(III) durante el periodo de oscuridad a la formación de un complejo monodentado en la superficie del sólido entre los grupos hidroxilos superficiales del TiO_2 y la especie neutra de As(III), como es mostrado en la Figura 39.

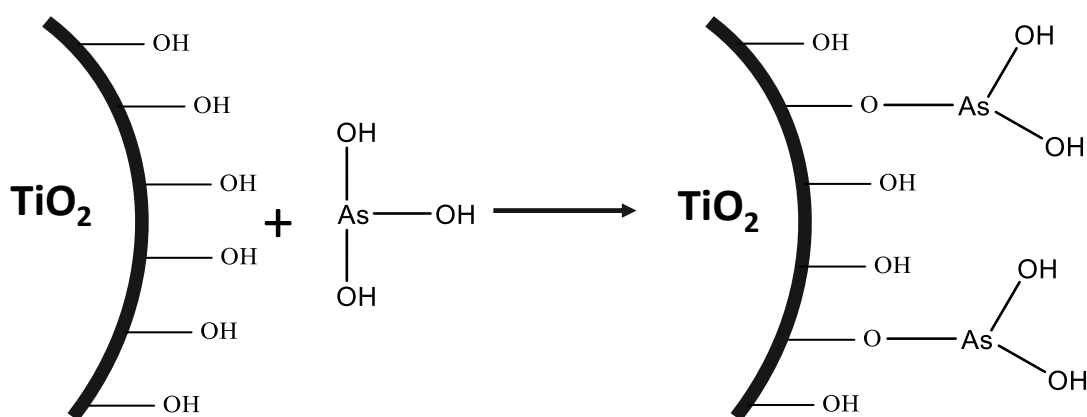


Figura 39. Esquema de adsorción de la especie As(III). Formación de complejo monodentado de arsenito en la superficie del TiO_2 .

Como pudo observarse en las curvas cinéticas de la Figura 38, el set de nanoestructuras de TiO_2 demostraron tener una elevada capacidad para foto-oxidar rápidamente el arsenito As (III) a arseniato As (V). La linealización fue ajustada a un modelo cinético de primer orden que permitió obtener una constante aparente de velocidad para la oxidación del As(III). En todos los casos los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente dando lugar a buenos coeficientes de correlación ($R^2 \geq 0.96$) (ver Tabla 15). En general, se observaron diferencias significativas en los resultados de foto-oxidación de este metaloide según varía la dimensionalidad de los materiales de TiO_2 , siendo nuevamente los TNT-1D el material que mostró la mayor conversión fotocatalítica, mientras que las TNS-2D dieron lugar a los menores valores de conversión.

Evidentemente las cuatro estructuras de TiO_2 mostraron notorias diferencias entre sí frente a su capacidad tanto para fotodegradar los colorantes, como para foto-oxidar el As(III). Finalmente, los resultados indican que la tendencia fotocatalítica para los tres contaminantes presenta comportamientos muy similares al comparar esta serie de fotocatalizadores, presentando la misma tendencia de eficiencia fotocatalítica en todos los casos: TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D; este hecho sugiere que ambos sistemas (contaminantes orgánicos e inorgánico) se ven influenciados por los mismos factores, principalmente morfológicos y dimensionales.

Tabla 15. Constantes cinéticas calculadas para la foto-oxidación de As(III) y los coeficientes de correlación del ajuste cinético.

Muestra	$k_{\text{app As(III)}} \times 10^{-1} (\text{min}^{-1})$	R^2
TNP-0D	3.24	0.97
TNT-1D	8.42	0.99
TNS-2D	0.58	0.96
TNF-3D	1.54	0.96

En resumen, es evidente que los nanotubos de TiO_2 muestran propiedades superiores de actividad fotocatalítica tanto para la degradación de los colorantes azoicos orgánicos investigados y para el proceso de foto-oxidación de la especie de As(III) en comparación con las otras tres dimensionalidades, siendo uno de los factores más críticos para un buen rendimiento catalítico la capacidad para fotogenerar ROS, lo cual fue también dominado por esta estructura 1D.

Como se mencionó en el apartado anterior, el superior comportamiento fotocatalítico y fotoquímico de esta estructura es atribuido a su geometría unidimensional alargada, mejorando la separación de los portadores de carga fotogenerados y facilitando el transporte de los mismos a lo largo de toda la longitud de la estructura, mientras que la geometría tubular proporciona caminos de difusión más cortos en las paredes del tubo (2-3 nm) para el efectivo transporte de los portadores a la superficie, evitando de esta forma su posible recombinación [138]. Queda claro, según los resultados, que la movilidad de los portadores de carga en este tipo de materiales parece ser dependiente de la dimensionalidad estructural que ellos presenten.

Adicionalmente, la Figura 40 muestra un estudio más detallado del comportamiento fotocatalítico en la oxidación del arsenito (As(III)) y simultánea generación del arseniato (As(V)) para las cuatro dimensionalidades de TiO_2 . En cada grafica se puede observar que a medida que avanza el tiempo de reacción, la concentración de As(III) decrece, mientras que la concentración de As(V) se incrementa; este comportamiento evidencia el eficaz proceso de foto-oxidación alcanzado.

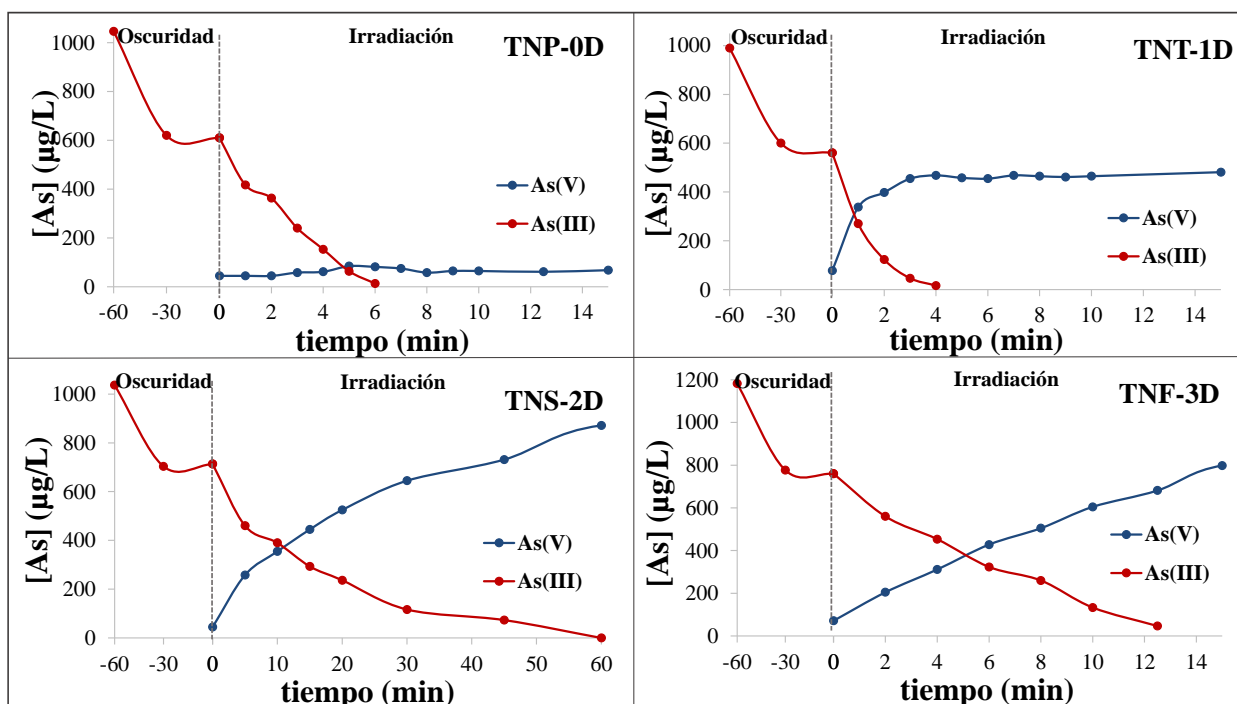


Figura 40. Estudio cinético para la foto-oxidación de As(III) y simultánea fotogeneración de As(V) bajo irradiación de luz UV-Vis, empleando las estructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 .

La misma figura señala que las estructuras 1D, 2D y 3D presentaron un comportamiento casi lineal en la desaparición del As(III) y simultánea aparición del As(V) . Mientras que la estructura

0D presentó una baja o casi nula concentración de As(V) durante todo el tiempo de irradiación. La principal razón para la reducción en la concentración de As(V) puede estar relacionado con la adsorción de esta especie en la superficie de las nanopartículas, demostrando un posible comportamiento bifuncional del material, es decir, las TNP-0D tienen capacidad para llevar a cabo la reacción de foto-oxidación del As(III), y simultáneamente adsorber en su superficie el As(V) fotoproducido. Diferentes estudios han mostrado que nanopartículas de TiO₂ dopadas con hierro presentan un comportamiento bifuncional similar al observado por las TNP-0D [84, 85]. Sin embargo, estos trabajos señalan que la bifuncionalidad del material es obtenida por la capacidad de foto-oxidación del semiconductor (TiO₂), mientras que el responsable del proceso de adsorción del As(V) es el hierro, a través de la formación de complejos bidentados entre arseniato y los grupos OH superficiales del sólido.

Mucha controversia existe a la fecha sobre la manera en que procede el mecanismo de adsorción de As(V) sobre la superficie del TiO₂. Este fenómeno ha tratado de ser explicado por diversos autores. Dutta et al. [141], argumentaron que el fenómeno de adsorción de esta especie en la superficie del TiO₂ está asociado a procesos de fisisorción por las elevadas áreas superficiales del semiconductor y por interacciones electrostáticas entre la superficie del TiO₂ y la especie de As(V) formada según el pH del medio. Sin embargo, otros estudios sugieren que el proceso de adsorción de la especie de As(V), es debido a la formación de un complejo entre la especie de As(V) y los OH superficiales del TiO₂ para formar Ti₂AsO₄⁻ [142, 143].

A fin de dar respuesta a la capacidad de adsorción presentada por las TNP-0D hacia la especie HAsO₄²⁻ de As(V) generada, se realizó un análisis de potencial zeta para evaluar la carga superficial del material al pH de trabajo (pH 7). El gráfico resultante es mostrado en la Figura A8 del anexo D, este resultado indica que la adsorción del As(V) no es debido a fuerzas electrostáticas entre el sólido y la especie HAsO₄²⁻, ya que al pH de trabajo tanto las nanopartículas como el la especie de As(V) presentan cargas superficiales negativa, contrastando lo reportado por Dutta et al. [141]. Por otra parte, se realizaron análisis de XPS analizados antes y después del proceso de foto-oxidación (mostrados en la Figura A9 del anexo D), los cuales ayudan a inferir que la adsorción del HAsO₄²⁻ sobre la superficie del material es llevada a cabo a través de la formación de un complejo superficial bidentado de arseniato, formado por el reemplazo de los grupos OH superficiales del TiO₂ por la especie de As. Un esquema de este mecanismo de adsorción es mostrado en la Figura A10 del apéndice D [144, 145].

En referencia al mecanismo que rige el proceso de foto-oxidación de As(III) a As(V), se ha propuesto que ocurre en pocas etapas, a diferencia de lo que ocurre en el mecanismo de degradación de colorantes, el cual acarrea una serie de pasos producto de la aparición de distintos intermedios aromáticos que compiten con el propio NM por los •OH en el medio de reacción

[133]. Esto explica la diferencia en las velocidades de oxidación para ambos tipos de contaminantes. Como fue visto anteriormente, la constante aparente de velocidad para la oxidación de As(III) es un orden de magnitud más alta que la alcanzada en la degradación de colorantes, atribuido a las pocas etapas involucradas en el mecanismo de oxidación del As(III) a As(V). Este proceso de foto-oxidación se ha propuesto que es iniciado por la presencia de los ROS en el medio de reacción, principalmente los radicales $\bullet\text{OH}$, e involucra la formación de una especie intermedia de As(IV), la cual es altamente inestable. Adicionalmente algunos estudios han indicado que el $\text{O}_2^{\bullet-}$ también podría participar en este tipo de reacciones de oxidación, como se muestra en las ecuaciones (14)-(16), sin embargo, estos mecanismos aún se encuentran en estudio [81, 146, 147].



Este mecanismo confirma la dependencia de la actividad fotocatalítica del material según varía su dimensionalidad estructural con la capacidad para generar ROS. Sin embargo, el mecanismo de foto-oxidación de arsenito es complejo, y los papeles del superóxido y del radical hidroxilo aún no se entienden claramente. Además, se necesitan evidencias experimentales más directas para la participación del superóxido y/o del radical hidroxilo en la oxidación de As (III). Sin embargo, los resultados indicaron claramente que la tendencia en la capacidad de foto-oxidación del contaminante inorgánico por estos cuatro materiales es directamente correlacionada con la cantidad de ROS fotoproducidos por estas estructuras: TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D.

5.7. Correlación entre la dimensionalidad estructural del material, la actividad fotocatalítica y la generación de ROS

A pesar de que diferentes estudios han explorado la capacidad de generación de ROS por varias nanoestructuras metal-óxido, hasta donde se conoce, poca investigación ha examinado el papel de la variación de la dimensionalidad estructural de nanoestructuras de metal-óxido, en la generación de ROS. Una comprensión más profunda en este aspecto nos permitiría interpretar los mecanismos subyacentes de generación de ROS, predecir potencialmente la cantidad de generación de ROS o la actividad fotocatalítica de diferentes nanoestructuras de óxido metálico

con diferentes dimensionalidades, y establecer una correlación entre estas variables. Por ejemplo, J. Yan y colaboradores estudiaron recientemente el efecto de la dimensionalidad de tres diferentes materiales de TiO₂ (nanopartículas (0D), nanotubos (1D) y nanoláminas (2D)) soportados en grafeno, sobre el comportamiento fotocatalítico para la degradación de un contaminante orgánico. Los resultados de este trabajo sugieren que la morfología y la dimensionalidad del nanomaterial tienen efectos sobre la producción de radicales •OH [148]. En contraste a los resultados mostrados en esta tesis doctoral, los autores no realizaron una cuantificación de estas especies de oxígeno que verifique tal efecto.

Los resultados discutidos en los apartados anteriores sobre de degradación de NM y RhB, y de foto-oxidación de As(III) mostraron que la actividad fotocatalítica está condicionada por el tipo de morfología y dimensionalidad que presenta el material. Al comparar las cinéticas de producción de ROS (•OH y ¹O₂) y los resultados fotocatalíticos, puede apreciarse que para los tres contaminantes la actividad fotocatalítica es directamente proporcional a la capacidad para generar ROS que presenta cada material. Estos estudios apuntan a una correlación entre la capacidad para generar ROS y el comportamiento fotocatalítico para tres diferentes contaminantes según la dimensionalidad del material nanoestructurado de TiO₂. Es importante resaltar que la tendencia observada en la actividad fotocatalítica para los tres contaminantes corresponde a su vez con la concentración de ROS producida por cada material (TNT-1D > TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D), sugiriendo que la dimensionalidad estructural del material influye directamente sobre la producción de ROS y, en consecuencia, sobre su capacidad fotoactiva.

La Tabla 16 resume las concentraciones molares promedio de los dos tipos de ROS cuantificados (•OH y ¹O₂) para las diferentes dimensionalidades de TiO₂, obtenidas a partir de la ecuación (17) en un tiempo T de exposición de 90 min [149]. Como se observa en la tabla la concentración promedio total de ROS determinada por la suma de las concentraciones de •OH y ¹O₂ siguió el siguiente orden: TNT-1D ≥ TNP-0D > TNF-3D > TNS-2D.

$$C = \frac{\int_0^T (C_t - C_0) dt}{T} \quad (17)$$

Tabla 16. Concentración promedio de ROS fotogenerados por las nanoestructuras de TiO₂ bajo irradiación UV-Vis.

Muestra	[[•]OH] (μM)	[¹O₂] (μM)	Total [ROS] (μM)
TNP-0D	12.05	22.02	34.07
TNT-1D	19.04	29.52	48.57
TNS-2D	2.18	12.61	14.79
TNF-3D	6.87	15.71	22.57

El completo estudio de generación de ROS y actividad fotocatalítica para un barrido de cuatro diferentes dimensionalidades, proporcionó las bases para establecer una correlación entre la dimensionalidad del material y sus propiedades fotoquímicas y fotocatalíticas, demostrando que cuanta más alta es la generación de ROS, mayor es la actividad de oxidación del fotocatalizador, según la dimensionalidad presente. La capacidad de generar ROS de las cuatro muestras fue distintivamente diferente, presentando el siguiente orden de reactividad: 1D > 0D > 3D > 2D, tendencia que a su vez correspondió con la actividad fotocatalítica mostrada por los materiales, para todos los contaminantes, como una función del tiempo de irradiación.

Por lo tanto, establecer una correlación cuantitativa entre la generación de ROS y el efecto fotocatalítico para las diferentes dimensionalidades es de gran utilidad para evaluar y predecir la potencia fotocatalítica de los nanomateriales. En relación a esto, las gráficas de la Figura 41 presentan la concentración total de ROS fotogenerada por cada material contra la velocidad de foto-oxidación ($\ln(C_0/C_t)$) de NM, RhB y As(III).

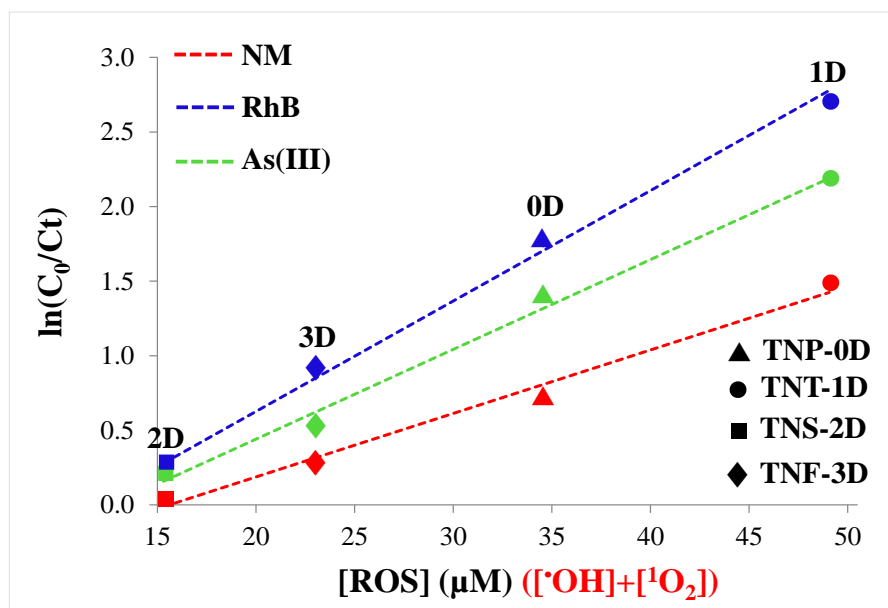


Figura 41. Relación entre la velocidad de foto-oxidación de NM, RhB y As(III) y la concentración de todos los ROS fotogenerados ($[ROS]=[•OH]+[¹O₂]$) para las nanoestructuras 0D, 1D, 2D y 3D de TiO_2 .

Según lo observado en las gráficas presentadas en la figura anterior, la velocidad de foto-oxidación aumenta monótonicamente con el aumento de la concentración promedio de ROS totales para el mismo tiempo t , presentando una relación lineal entre las variables. Esto permitió obtener una correlación lineal para los datos experimentales de cada contaminante con las cuatro dimensionalidades, a través de la ecuación de ajuste lineal (18):

$$Y = A + B * X \quad (18)$$

donde Y y X son $\ln(C_0/C_t)$ y las concentraciones totales promedio de ROS, con un R^2 de 0.99 para cada ajuste.

Finalmente, se puede señalar que la velocidad de foto-oxidación de NM un colorante aniónico, RhB un colorante catiónico y el arsenito un metaloide inorgánico pudo ser eficientemente correlacionada linealmente con la concentración total de ROS ($•OH + ¹O_2$) fotogenerados para cuatro diferentes dimensionalidades OD, 1D, 2D y 3D de nanomateriales basados en TiO_2 . Incluso para los tres contaminantes evaluados en este estudio, la velocidad de foto-oxidación es mayor para los nanomateriales que exhiben una mayor concentración de ROS fotogeneradas. Se puede concluir que la reactividad para las cuatro diferentes dimensionalidades frente a la oxidación de tres contaminantes con distintos entornos químicos es proporcional a la cinética de producción de ROS.

5.8. Conclusiones

- Los nanomateriales de TiO_2 con unidad dimensional específica OD, 1D, 2D y 3D se obtuvieron satisfactoriamente mediante el método hidrotérmico. La dimensionalidad estructural y la morfología fueron diseñados y controlados por optimización de la concentración de mineralizador, la temperatura y la duración del tratamiento hidrotérmico.
- Tiempos de reacción más cortos de reacción fueron apropiados para hacer crecer arquitecturas tridimensionales, mientras que estructuras 1D y 2D necesitaron tiempos de reacción más largos debido a una mayor estabilización requerida para convertir los titanatos en láminas.
- La capacidad de generación de ROS ($\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$) de los materiales influye directamente en su comportamiento fotocatalítico, especialmente se sugiere que los radicales $\cdot\text{OH}$, son la principal especie oxidante e iniciadora de las reacciones de oxidación.
- La foto-oxidación de contaminantes orgánicos y inorgánicos es altamente dependiente de la dimensionalidad estructural y la morfología de las muestras. La muestra 1D con morfología nanotubular exhibió una actividad superior para los tres diferentes contaminantes estudiados, atribuido a su geometría alargada que permite una mayor difusión de los pares e^-/h^+ a lo largo de la estructura, disminuyendo su recombinación y mejorando la producción de ROS.
- La evolución de las velocidades de foto-oxidación para los tres diferentes tipos de contaminantes se correlacionó linealmente ($R^2 = 0.99$) con la concentración promedio de ROS generada por cada material. La correlación relacionó con éxito las propiedades fotoquímicas y la actividad fotocatalítica de los materiales dependiente de su dimensionalidad.
- La nanoestructura OD mostró un comportamiento bifuncional para la remoción de As. El nanomaterial es capaz de foto-oxidar el As(III) del medio debido a la reacción con los ROS generados, y simultáneamente adsorber en su superficie el As(V) fotogenerado a través de la complejación del TiO_2 y el HAsO_4^{2-} .

CAPÍTULO 6. PREDICIENDO EL EFECTO DE LA DIMENSIONALIDAD ESTRUCTURAL DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS DE SnO₂ EN LA FOTOACTIVIDAD A TRAVÉS DE LA GENERACIÓN DE ROS

En los capítulos 4 y 5 se expuso la reactividad de una serie de materiales nanoestructurados de TiO₂, y pudo evidenciarse que algunos de ellos tienen una gran efectividad en la eliminación de gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, se puso de manifiesto que su reactividad está limitada por las características morfológicas, físico-químicas y especialmente las propiedades fotoquímicas del material. En el presente capítulo se ha profundizado en el estudio de otro semiconductor metal-óxido como lo es el SnO₂, el cual ha despertado gran interés científico por sus propiedades y las distintas áreas en las cuales puede ser aplicado. La elección de este semiconductor para desarrollar este capítulo de la tesis fue basado principalmente a que es un semiconductor cuyo borde superior de la banda de valencia presenta valores muchos más altos que los presentados por el TiO₂, y a pesar de requerir mucho mayor energía para su activación, también podría promover la mayor generación de radicales $\cdot\text{OH}$, la cual se ha demostrado a ser el principal agente oxidante en la degradación de colorantes y posiblemente en los procesos de oxidación de As.

Teniendo en cuenta los antecedentes indicados en el apartado anterior el objetivo principal abordado en este capítulo ha sido profundizar en el conocimiento del efecto de la dimensionalidad estructural de un set de materiales de SnO₂ sobre las propiedades fotoquímicas determinadas por la generación de $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$ y en la eficiencia de foto-oxidación de dos de las moléculas modelos estudiadas en el capítulo 5 (NM y el As(III)). Del mismo modo fue abordado el efecto de la dimensionalidad sobre los diferentes parámetros fisicoquímicos fundamentales del fotocatalizador como las propiedades morfológicas, estructurales, superficiales y ópticas. Para estudiar dichos efectos fueron diseñados y sintetizados vía hidrotermal cuatro materiales de SnO₂ con diferente unidad dimensional que van desde la 0D hasta las 3D, incluyendo nanopartículas 0D, nanobarras 1D, nanoláminas 2D y nanoflores 3D.

6.1. Nanoestructuras de SnO₂

Un conjunto de cuatro muestras SnO₂ con diferente unidad dimensional, crecidas por método hidrotermal han sido analizadas, y se ha evaluado la influencia de la concentración del agente mineralizador, la posible adición de un agente director, la temperatura y el tiempo de reacción en la evolución morfológica de estos materiales. Las características estructurales o nanoestructurales de estos materiales de SnO₂ determinan sus propiedades físicas y químicas como fotocatalizador,

lo que ayudo a definir las condiciones de operación estándar en las cuales poder llevar a cabo un estudio comparativo de las cuatro dimensionalidades diseñadas, esto ha permitido estudiar el papel que juega este parámetro en la eficiencia fotoquímica y fotocatalítica del proceso.

Numerosos estudios han demostrado que la actividad fotocatalítica es función de diversas propiedades físico-químicas las cuales han sido abordadas en este capítulo y en los anteriores. No obstante, el papel que juegan algunas de estas propiedades específicamente la generación de ROS y la dependencia que tiene con la dimensionalidad estructural del material sigue siendo una interrogante sobre el comportamiento fotocatalítico. En este sentido, este capítulo abarca la preparación y síntesis de materiales de SnO_2 a fin de ampliar el abanico de conocimiento en las propiedades mencionadas con otros semiconductores metal-óxido.

6.2. Caracterización de las muestras

Como ha sido discutido, el proceso fotocatalítico está gobernado por distintos parámetros que afectan a la velocidad de foto-oxidación. En esta sección se analizarán de manera independiente los parámetros intrínsecos al fotocatalizador, es decir, aquellos que están estrictamente relacionados con las propiedades físico-químicas de los materiales de SnO_2 .

En este sentido, este apartado analiza y describe los distintos estudios de caracterización químico-física de todos los fotocatalizadores sintetizados. El análisis de las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y superficiales de los materiales, permitirá determinar qué papel juegan dichas propiedades en el proceso de oxidación fotocatalítica con NM y As(III) a escala de laboratorio.

6.2.1. Propiedades morfológicas y estructurales

La morfología y estructura cristalina del SnO_2 depende de muchos factores, incluido el método de preparación y cada una de las variables modificadas durante su preparación. Por este motivo, se ha llevado a cabo el análisis morfológico, topológico y estructural a través de TEM, SEM y DRX de todos los fotocatalizadores preparados.

6.2.1.1 Propiedades morfológicas

Luego de haber optimizado el método de síntesis, a través de modificaciones en la concentración de precursor y del mineralizador, temperatura, tiempo de reacción y adición de un agente director, se logró la obtención de nanomateriales con cuatro dimensionalidades distintas: nanopartículas (0D), nanobarras (1D), nanoláminas (2D) y nanoflores (3D). La morfología y topología de estas cuatro dimensionalidades fue evidenciada por TEM y verificada por SEM.

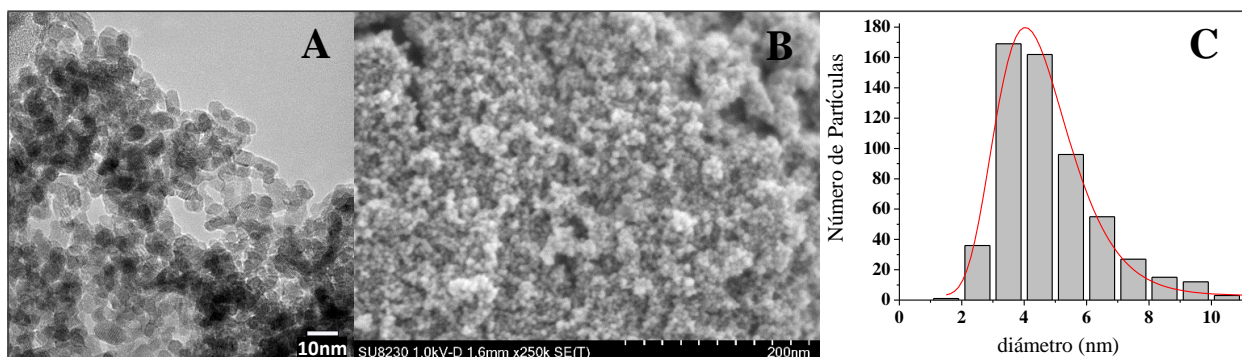


Figura 42. Imágenes (A) TEM, (B) SEM y, (C) distribución de tamaño de partículas de las nanopartículas de SnO_2 .

La Figura 42A muestra la imagen TEM de una estructura típica 0D, es posible observar una estructura homogénea a escala nanométrica, constituida por nanopartículas aglomeradas en las que puede distinguirse una estructura geométrica parcialmente definida con morfología ligeramente alargada, con diámetros que oscilan entre 5-10 nm, estas nanopartículas han sido llamadas SnNP-OD. Asimismo, con el objetivo de analizar con mayor detalle el estado de agregación las nanopartículas se analizaron mediante SEM, cuya imagen es mostrada en la Figura 42B confirmando la homogeneidad de la muestra, además se puede inferir que la agregación observada de las partículas pudo ser el resultado del pequeño tamaño de las mismas. Por otro lado, se obtuvo el análisis de la distribución del tamaño de partícula a través del recuento de partículas de las correspondientes micrografías TEM. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 42C, donde se puede observar el histograma de distribución de tamaño medio de partícula. El análisis ha dado lugar a una distribución relativamente homogénea centrada en torno a partículas de ~ 4-6 nm.

Las imágenes TEM mostradas en la Figura 43 (A y C) muestra claramente que nanoestructuras unidimensionales con forma de pequeñas barras fueron eficientemente obtenidas, presentando una distribución al azar y no uniforme en tamaño, estas barran son bastante cortas, mostrando

longitudes variables entre 20-50nm y diámetros que oscilan entre 5 y 10nm, y han sido llamadas SnNR-1D. Las imágenes SEM (Figura 43 (B y D)) confirman el crecimiento aleatorio de estas nanoestructuras, lo que indica que la forma las barras no permanece constante durante el crecimiento. Adicionalmente, puede notarse en las imágenes SEM que las nanobarras no son estructuras cilíndricas, sino que son estructuras cuyas superficies se encuentran facetadas con secciones transversales cuadradas o rectangulares.

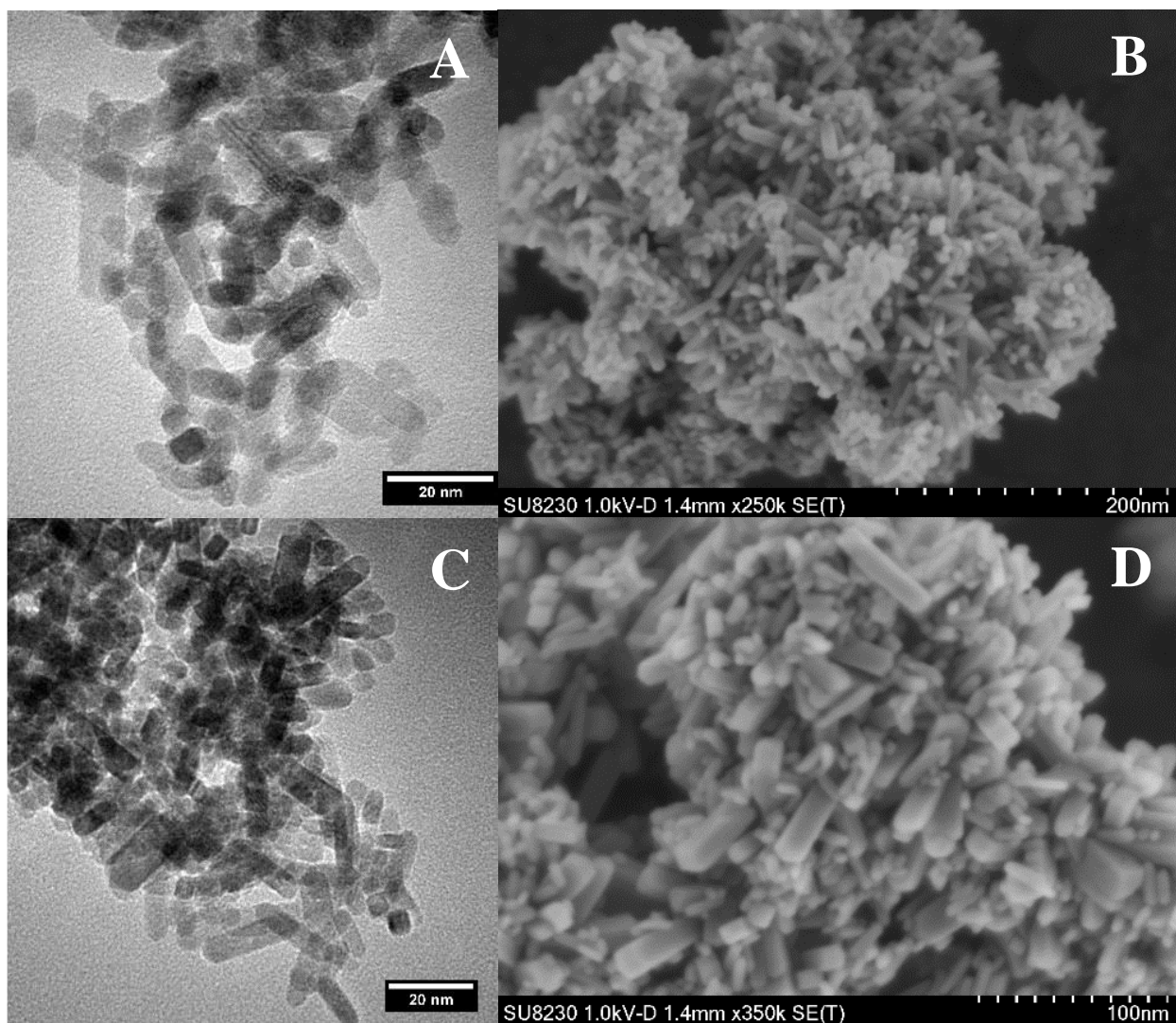


Figura 43. Imágenes (A,C) TEM, (B,D) SEM de nanoestructuras unidimensionales de SnO₂.

Por otra parte, la Figura 44 revela la evolución morfológica bidimensional obtenida con la variación en los parámetros de síntesis, se puede observar el crecimiento de cristales en dos direcciones y de elevado tamaño (mayores a 200 nm de longitud) con una geometría laminar bien definida, y con un arreglo apilado, estas estructuras se han nombrado SnNS-2D. La imagen

comprueba que es posible promover el crecimiento bidimensional al modificar el tratamiento térmico, tiempo de reacción y concentración del mineralizador. La imagen SEM corroboró la morfología y homogeneidad del sólido, presentando una superficie relativamente lisa.

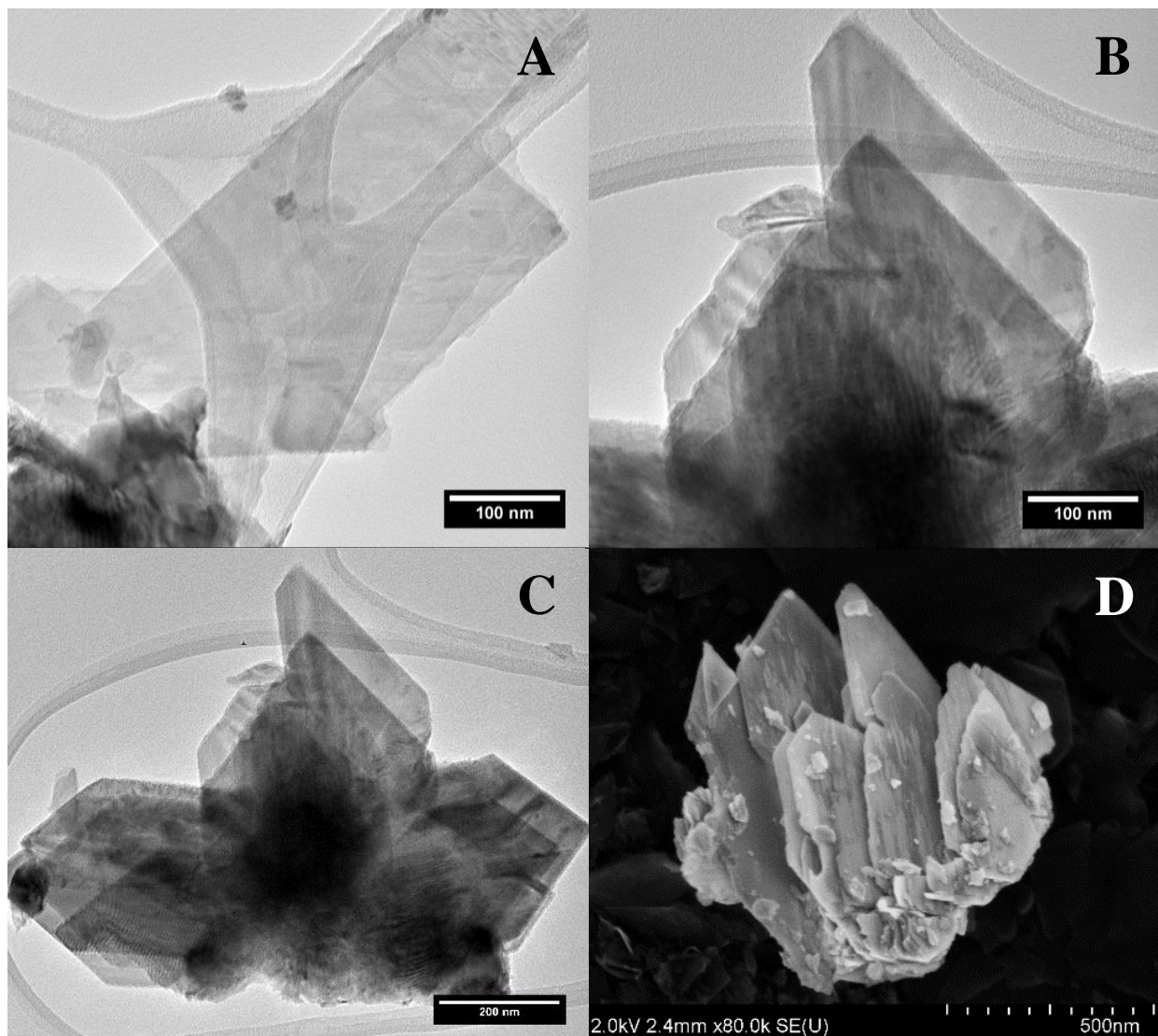


Figura 44. Imágenes (A-C) TEM, (D) SEM de estructuras laminares de SnO_2 .

La imagen TEM (Figura 45A) sugiere la obtención de una estructura tipo 3D, sin embargo, son las imágenes SEM las que claramente corroboraron este hecho. Un aumento en la proporción de etanol empleado como agente director, dio como resultado cambios morfológicos en el material preparado a través del crecimiento de láminas interconectadas entre sí dando lugar a la formación de una estructura 3D, la superficie de estas láminas de SnO_2 se vuelve rugosa y forman una estructura de microflores con una gran cantidad de pétalos dispuestos, constituidos por nanoláminas, esta estructura ha sido llamada SnNF-3D . Como se muestra en el acercamiento de

la Figura 45C, las nanohojas que conforman las micro flores 3D son de aproximadamente 100-200 nm de longitud con pocos nanómetros de espesor, cuyos extremos tienden a conectarse internamente, sobre estas hojas crecieron pequeñas láminas similares a escamas de aproximadamente 50 nm de longitud, toda esta configuración formó la estructura 3D tipo flor observada.

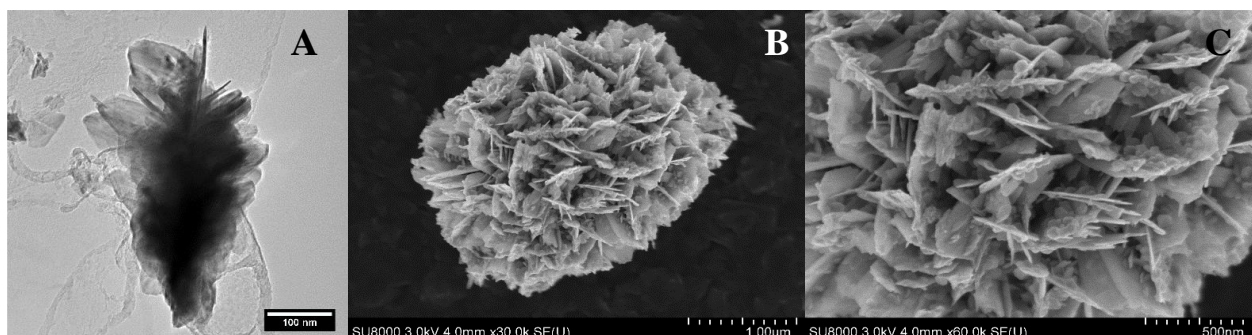


Figura 45. Imagen (A) TEM (B-C) SEM de arquitecturas tridimensionales de SnO_2 .

Finalmente, las imágenes de TEM y SEM comprueban la efectiva obtención de cuatro diferentes dimensionalidades para los materiales de SnO_2 , en las imágenes se pudo apreciar no solo la evolución morfológica de los materiales, sino las claras diferencias entre las cuatro dimensionalidades 0D, 1D, 2D y 3D. Al igual que para el semiconductor TiO_2 , estas notorias diferencias morfológicas podrían afectar las propiedades superficiales, ópticas y electrónicas de cada material, al igual que las propiedades fotoquímicas y fotocatalíticas como será discutido a profundidad en las próximas secciones. Seguidamente, la Tabla 17 describe la nomenclatura de cada una de las muestras de óxido de estaño sintetizadas, para mayor claridad a la hora de seguir los resultados:

Tabla 17. Nomenclatura de las nanoestructuras de SnO_2 sintetizadas.

Muestra	Morfología	Nomenclatura
0D	nanopartículas	SnNP-0D
1D	nanobarras	SnNR-1D
2D	nanoláminas	SnNS-2D
3D	nanoflores	SnNS-3D

6.2.1.2. Propiedades estructurales

El óxido de estaño cristaliza en estructura tetragonal rutilo [32, 95]. Para determinar la cristalinidad y la presencia de esta fase cristalina, fue realizado un análisis de DRX de todas las muestras de SnO_2 preparadas. La Figura 46 muestra los patrones típicos de XRD de las muestras: SnNP-0D, SnNR-1D, SnNS-2D y SnNF-3D.

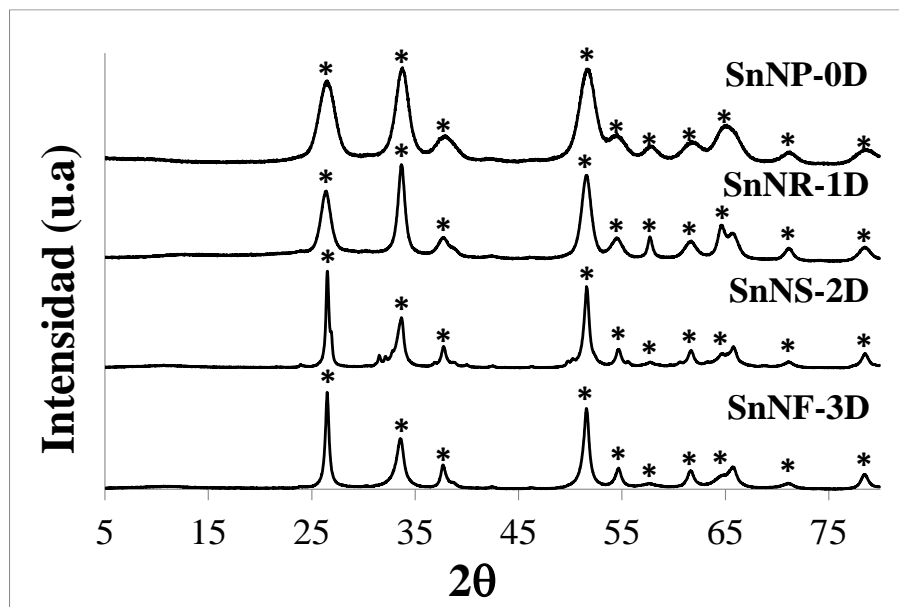


Figura 46. Patrón de XRD de las nanoestructuras de SnO_2 sintetizadas (* SnO_2).

Los patrones de difracción realizados sobre esta serie de muestras tratadas a diferentes condiciones de síntesis, indican que la fase cristalina fue exitosamente formada durante los tratamientos hidrotermales en todas las muestras. En todos los casos el SnO_2 mantiene la estructura tetragonal casiterita (rutilo) como reporta la literatura [63, 94], caracterizada por los máximos de intensidad difractada en $2\theta = 26.7, 34.1, 38.2, 52.0, 55.0, 58.1, 62.1, 65.0, 72.2$ y 79.0° asociados a los planos cristalográficos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) y (321), respectivamente, marcados con (*) en los correspondientes difractogramas de la Figura 46.

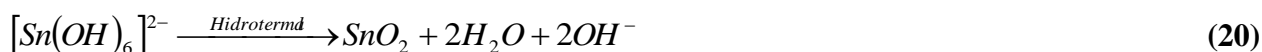
La intensidad relativa más alta correspondiente al plano (101) en las muestras SnNP-0D y SnNR-1D, podría atribuirse a una orientación preferencial de crecimiento de estas nanoestructuras. Mientras que para las estructuras 2D y 3D la señal correspondiente al plano (110) presenta una intensidad muy superior a la del plano (101) a diferencia de las estructuras 0D

y 1D, indicando una dirección preferencial de crecimiento. Adicionalmente, el patrón XRD para las muestras SnNP-0D y SnNR-1D muestra un ensanchamiento de los máximos de difracción sugiriendo que ambas estructuras son nanométricas, como fue visto en otros trabajos de investigación [94, 150] correspondiendo a lo observado en las imágenes TEM. No se observaron señales de impurezas o de otras fases cristalinas presentes.

6.2.1.3. Mecanismo de crecimiento de las estructuras basadas en SnO₂

Según los cambios morfológicos observados en las microscopias de las distintas nanoestructuras de SnO₂, obtenidos a través de variaciones en diversos parámetros de síntesis, resulta importante entender el mecanismo de formación de las partículas de SnO₂, el cual según diversos estudios reportados es diferente al mecanismo de crecimiento propuesto para nanoestructuras de TiO₂, el cual procede vía exfoliación de láminas de titanatos como fue explicado anteriormente. Se ha propuesto que durante las primeras etapas involucradas en la síntesis, cuando la sal de SnCl₄·5H₂O es disuelta en agua o en la correspondiente mezcla de H₂O:EtOH la sal es ionizada, produciendo iones de estaño Sn⁴⁺, luego al añadir el mineralizador se produce una reacción de hidrólisis precipitando inmediatamente en la forma de Sn(OH)₆²⁻, como se observa en la ecuación (19) [150]. Posteriormente bajo las condiciones empleadas de alta temperatura y alta presión en el sistema hidrotermal, el precipitado de Sn(OH)₆²⁻ es oxidado y descompuesto en partículas de SnO₂ según la ecuación (20) [151].

El mecanismo de crecimiento de estas partículas está principalmente influenciado por un proceso de nucleación que ocurre durante las reacciones de condensación llevadas a cabo durante el proceso hidrotermal. En esta etapa primero se forman núcleos de SnO₂ que crecen en cristales de SnO₂ por colisión con otros núcleos. Estos núcleos actúan como semillas que inducen el crecimiento, y gracias a las fuerzas polares (inducidas por la adición de agentes directores como el etanol o el PEG) ocurre una agregación en una dirección orientada, como fue observado en las estructuras 1D, 2D y 3D [94, 152, 153]. Una propuesta del mecanismo de crecimiento es mostrado en el esquema de la Figura 47.



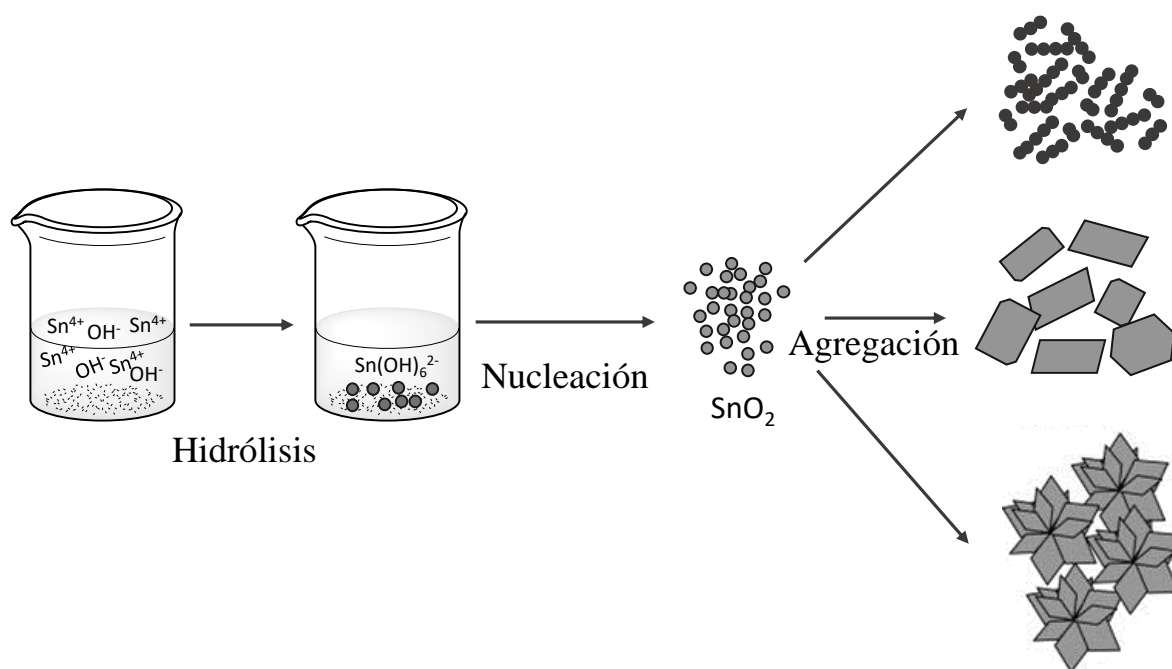


Figura 47. Ilustración esquemática de la evolución morfológica de las diferentes nanoestructuras de SnO_2 .

De los resultados experimentales mostrados en los primeros apartados se deduce que el incremento de la cantidad de etanol (agente director en la síntesis de estructuras 2D y 3D) produce un particular efecto a las muestras, los extremos de las hojas o láminas inicialmente formadas tienden a conectarse, probablemente atribuido a un efecto del cambio de polaridad del solvente el cual contribuye no solo al crecimiento, sino también a que estas tiendan a permanecer unidas. Un trabajo reportado por D. Vuong y colaboradores, indicó que en este tipo de síntesis el alcohol no actúa como un reactivo sino como un catalizador que disminuye el número de núcleos formados [153]. A pesar de que L. Wang explicó en su reporte que el tamaño y la morfología de estructuras tipo nanoláminas y nanoflores pueden controlarse en el proceso hidrotérmico modulando la concentración del mineralizador [154], nuestros resultados sugieren que es la concentración del agente director quien juega un papel decisivo en la definición de la morfología 2D y 3D, al igual que fue propuesto por Li et al. [95].

6.2.2. Propiedades texturales y superficiales

Como fue mencionado anteriormente, a medida que se reduce el tamaño de la partícula aumenta el área superficial del material, lo que podría permitir una mejora notoria en su capacidad fotoactiva, tal como se discutió en el capítulo anterior. Para el set de materiales de

SnO₂ las propiedades superficiales también fueron estudiadas a través de análisis de porosimetría y área superficial BET empleando las isothermas de adsorción-absorción de N₂.

Tabla 18. Parámetros texturales de las nanoestructuras de SnO₂ sintetizadas.

Muestra	Area Superficial BET (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)
SnNP-0D	120	0.09
SnNR-1D	76	0.36
SnNS-2D	5	0.03
SnNF-3D	20	0.09

En la Tabla 18 se encuentran resumidos los principales parámetros superficiales. El área de superficie BET de las estructuras de SnO₂ se calcula en 120 m²/g para las nanopartículas, que es mayor las otras tres dimensionalidades y que algunas otras nanoestructuras de SnO₂ reportadas anteriormente, incluyendo nanopartículas [33, 64, 155]. En general, como ya fue mencionado es aceptado que las nanoestructuras porosas con una alta área de superficial participen en una mayor cantidad de reacciones superficiales, aumentando su fotoactividad. Por lo tanto, es razonable creer que las nanopartículas de SnO₂ obtenidas deberían tener un buen rendimiento fotocatalítico, empleando el rango de luz adecuado para excitarlas.

La Figura 48 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las cuatro nanoestructuras de SnO₂, y la figura insertada muestra un acercamiento de las isothermas para las estructuras, 0D, 2D y 3D. Las cuatro isothermas corresponden a isothermas tipo IV, confirmando que estas estructuras son porosas, para este tipo de estructuras la porosidad viene dada por los intersticios o espacios intercristalinos formados por la aglomeración de las partículas [122]. Adicionalmente, se puede notar que las cuatro isothermas presentan un ciclo de histéresis a presiones relativas más alta ($P/P_o = 0.5-1.0$), estas histéresis son atribuidas al llenado y vaciado de mesoporos con tamaños entre 2-50 nm de diámetro inducidos por la condensación capilar.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la histéresis observada para las nanopartículas 0D presenta un perfil que se ajusta a histéresis tipo H2, probablemente asociado con materiales porosos con aglomerados o compactos de esferas, aún a pesar de no estar bien definido este tipo de histéresis H2, algunos reportes indican que pueden asociarse con poros de tipo cuello de

botella como fue discutido en el capítulo anterior. En contraste, las histéresis de los materiales con dimensionalidad 1D, 2D y 3D presentaron un perfil tipo H3, asociada a poros en forma de hendidura formados por agregados de partículas [96]. Estos resultados están en consistencia con lo mostrado y explicado en el capítulo 5 para estructuras de TiO_2 .

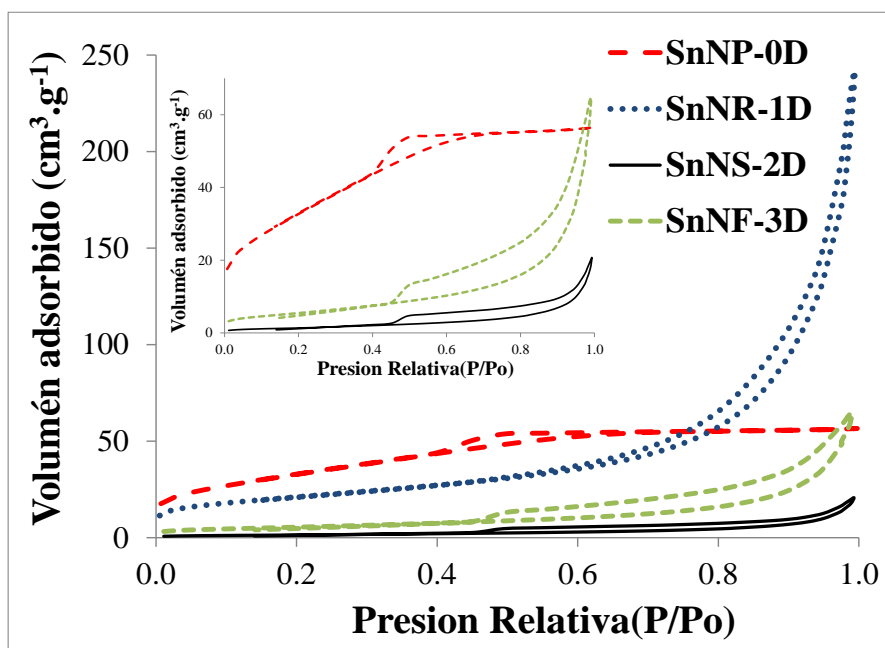


Figura 48. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las nanoestructuras de SnO_2 .

6.2.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas fueron estudiadas a través del análisis de espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Vis y de espectros de fotoluminiscencia. Los valores de E_{bg} y los máximos de absorción asociados a las transiciones electrónicas de las nanoestructuras de SnO_2 fueron obtenidos de los respectivos espectros de reflectancia. Del mismo modo que los capítulos anteriores el valor de E_{bg} fue calculado mediante el método Tauc, tomando en cuenta para estos semiconductores sus transiciones directas, como es mostrado en la Figura 49 [39, 156].

Los valores de band gap y el máximo de absorción para todas las muestras son presentados en la Tabla 19. Según los valores estimados y presentados en la tabla, para las muestras que presentan una estructura nanométrica (entre 5-15 nm de diámetro) como las nanopartículas 0D y las nanobarras 1D, en ambos casos su valor de energía de banda prohibida (E_{bg}) sufrió un

corrimiento hacia el azul, es decir a valores de energía más altos comparados con los valores obtenidos para las estructuras 2D y 3D (las cuales presentan tamaño de mayor longitud), incluso reflejan valores de Ebg más grandes que los reportado para el semiconductor SnO₂ comercial con tamaño micrométrico (~3.60 eV) [155, 157], esto induce el desplazamiento del borde de absorción a valores de energía más altos, ocasionando que ambos sólidos de tamaño nanométrico absorban en la región ultravioleta del espectro solar; este corrimiento de energía a valores de más alto es atribuido a efectos de confinamiento por la miniaturización a escala nanométrica [95, 156].

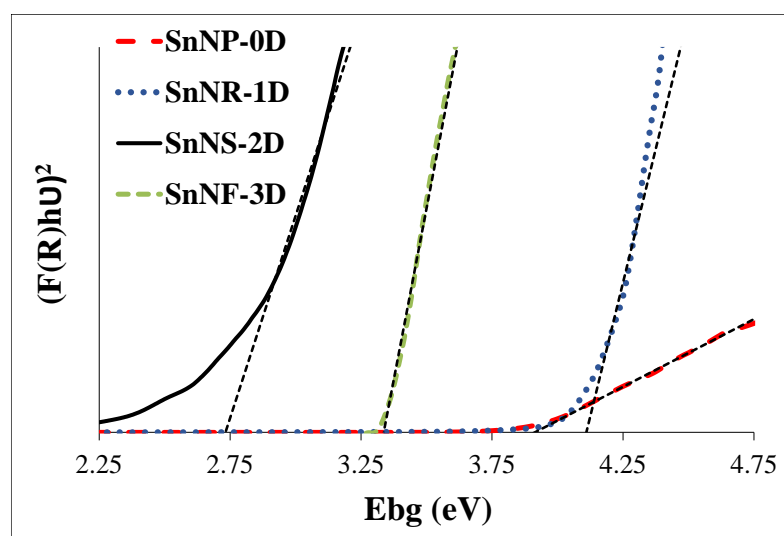


Figura 49. Estimación de valores de energía de banda óptica de estructuras de SnO₂.

Tabla 19. Valores de energía de banda prohibida (*band-gap*) y máximos de absorción para las nanoestructuras de SnO₂ sintetizadas.

Muestra	Ebg (eV)	λ (nm)
SnNP-0D	3.94	315
SnNR-1D	4.11	302
SnNS-2D	2.73	455
SnNF-3D	3.33	372

Por otra parte, es importante destacar que en referencia a los valores de Ebg obtenidos por las estructuras 2D y 3D, contrarrestan los resultados reportados por Y. Li y colaboradores [95], cuyo reporte fue tomado como referencia para la síntesis de ambas estructuras. En este estudio los autores reportan valores de Ebg de ~ 3.75 eV, mientras que los valores obtenidos en este trabajo se encuentran muy por debajo de este reporte (2.73 eV para las 2D y 3.33 para las 3D), probablemente atribuido al incremento en el tamaño de partícula.

Los espectros de PL medidos con una longitud de onda de excitación de 254 nm para las cuatro estructuras de SnO₂ son mostrados en la Figura 50. Se puede notar una fuerte emisión en el rango UV-Vis especialmente para los espectros de las nanoestructuras 0D y 1D. La señal 1 de emisión centrada en 2.33 eV (532 nm) y la señal 2 centrada en 2.54 eV (488 nm) ambas extendidas en la región visible, indican que existen muchos estados de defecto entre la BV y la BC, generalmente asociadas a VO probablemente formadas en la superficie de SnO₂ [33, 151, 155, 157]. La fuerte señal 3 de emisión centrada en el rango entre 2.89 eV (429 nm) y 3.11 eV (399 nm), es originada por otros tipos de defectos estructurales [127, 157]. A partir de los espectros obtenido se puede inferir que las estructuras 0D y 1D presentan abundantes defectos estructurales en su superficie dominados principales por defectos de oxígeno del tipo vacancias de oxígeno.

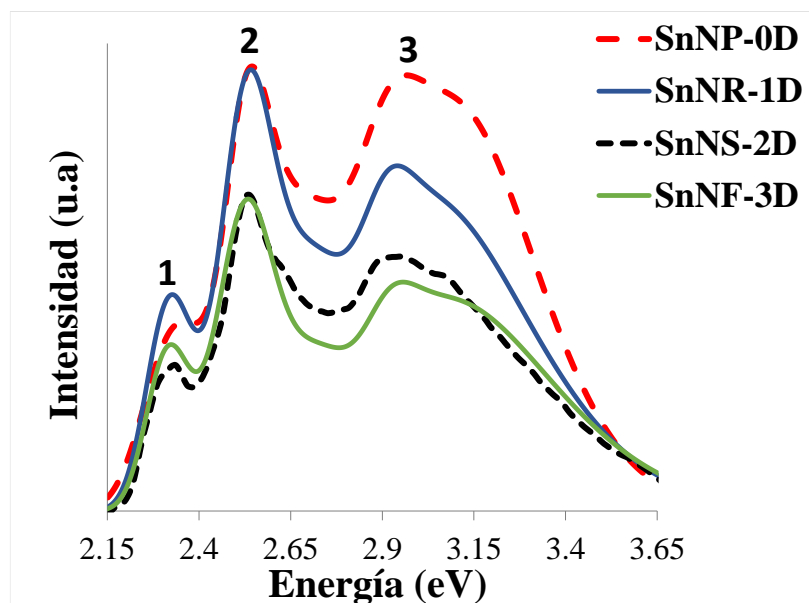


Figura 50. Espectros de PL con excitación a 254 nm para las estructuras de SnO₂.

6.3. Propiedades fotoquímicas

Como fue indicado en los capítulos anteriores, la actividad fotocatalítica de los semiconductores metal óxidos como el TiO_2 y el SnO_2 depende en gran medida de la cantidad de ROS que estos sólidos sean capaces de fotogenerar. Por lo tanto, las propiedades fotoquímicas de las estructuras de SnO_2 se evaluaron por su capacidad para generar radicales $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$ al ser activados con luz UV. La mayor brecha de banda prohibida mostrada por las estructuras de SnO_2 comparadas con las nanoestructuras de TiO_2 , aumenta su capacidad de absorción en la región UV del espectro, lo que resulta en la formación de especies de oxígeno altamente reactivas al ser excitados en este rango según los valores mostrados en la Tabla 19.

6.3.1. Determinación de radicales $\cdot\text{OH}$

Para cuantificar la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ se empleó el método de hidroxilación del ácido tereftálico explicado anteriormente. La Figura 51 muestra la curva de cuantificación de los radicales $\cdot\text{OH}$ fotogenerados normalizados por la masa empleada de catalizador en función del tiempo de irradiación. Como puede observarse en la gráfica, para las nanoestructuras 0D y 1D la concentración de $\cdot\text{OH}$ aumenta a medida que avanza la reacción, esto puede ser atribuido a que son precisamente estas dos estructuras las que mostraron un arreglo estructural nanométrico lo que influyó en que presentaran adicionalmente un aumento en sus áreas superficiales, esto último afecta la posible generación de mayor cantidad de ROS, debido a tener más cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción en su superficie.

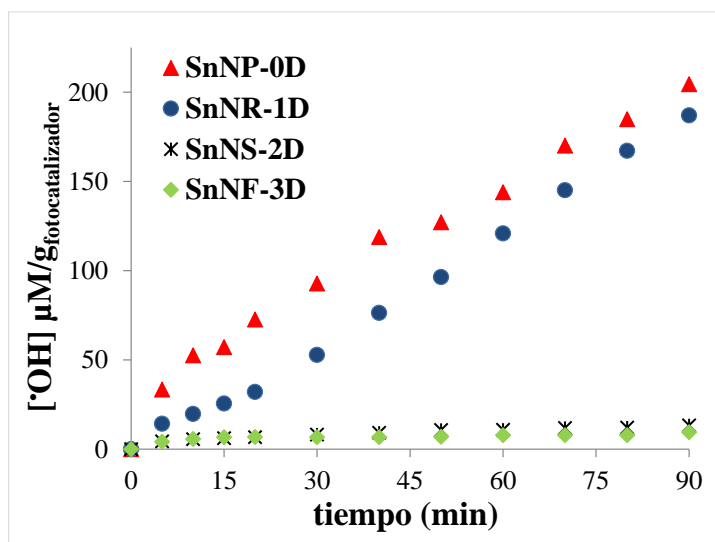


Figura 51. Cuantificación de los radicales $\cdot\text{OH}$ fotogenerados por las estructuras de SnO_2 , bajo irradiación UVA.

6.3.2. Cuantificación del $^1\text{O}_2$ fotogenerado

La Figura 52 muestra las curvas que cuantifican la concentración de $^1\text{O}_2$ fotogenerados normalizado por masa de catalizador en función del tiempo de irradiación para las cuatro estructuras de SnO_2 . Como puede observarse en las gráficas la concentración del $^1\text{O}_2$ aumenta con el tiempo de irradiación y la mayor concentración es generada por la nanoestructura 1D.

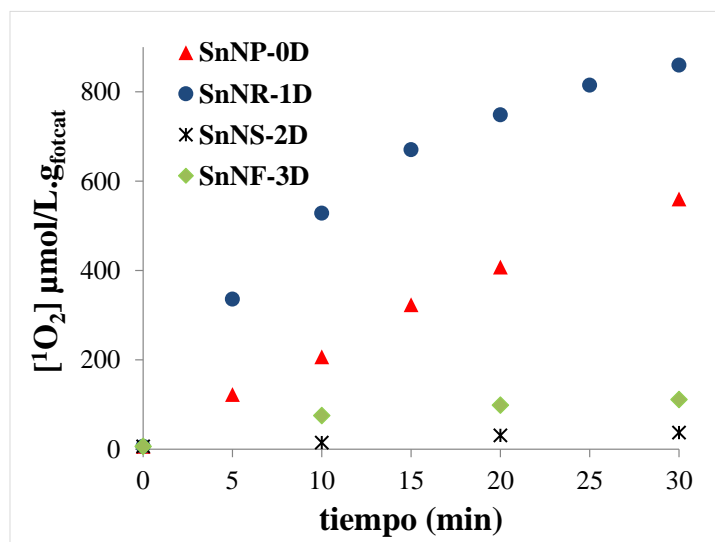


Figura 52. Cuantificación del oxígeno singlete generado por las estructuras de SnO_2 , bajo irradiación UVA.

Por otro lado, los resultados reflejan que la tendencia seguida por este set de materiales es diferente para cada especie de oxígeno generada. En la Figura 51 se apreció que la generación de $\bullet\text{OH}$ fue liderada por las nanopartículas 0D, mientras que la mayor concentración de $^1\text{O}_2$ ha sido demostrada por las nanoestructuras unidimensionales. Diferentes razones pueden explicar este resultado, una de ellas puede estar dado por las mencionadas ventajas presentadas por la morfología 1D frente a las otras dimensionalidades como fue demostrado en el capítulo anterior, y la segunda puede ser atribuido a la diferencia en la estructura electrónica caracterizada principalmente por el Ebg de estos sólidos y su estructura de bandas, junto a los diferentes potenciales redox requeridos para que estas dos especies de oxígeno sean generadas [149].

Como fue explicado anteriormente, cuando estos sólidos semiconductores de SnO_2 son colocados bajo irradiación de luz UV los electrones fotoexcitados son promovidos desde la BV a la BC, con la simultánea generación de un hueco en la BV. Los pares e^-/h^+ fotogenerados

reaccionan luego con un aceptor de electrones acuoso (es decir, oxígeno molecular) y un donante (es decir, iones de agua e hidroxilo), respectivamente, para producir los diferentes tipos de ROS, como se mostró en el esquema presentado en la Figura 1. Para que estos ROS ($\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$), se requiere un potencial de energía necesario específico para cada especie de oxígeno, como es mostrado en la Figura 53.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la producción de ambas especies por los materiales de SnO_2 , se puede sugerir que existe una relación entre la estructura electrónica de estos óxidos metálicos de SnO_2 y la fotogeneración preferente de un tipo específico de ROS ($\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$). A fin de verificar este hecho, los valores de potencial de energía de la BV y la BC para cada uno de estos sólidos fueron estimados empleando las ecuaciones (12) y (13). La Tabla 20 enumera los valores estimados de E_{BC} y E_{BV} para las cuatro estructuras de SnO_2 sintetizadas, y en la Figura 53 son ilustrados tanto los valores de potencial estimados como los potenciales redox de los ROS estudiados en esta tesis, a fin de verificar si en efecto estos materiales son electrónicamente favorables para producirlos.

Como se puede ver en esta figura el valor estimado de E_{BC} para las estructuras 2D y 3D es mayor que la energía necesaria para que la reducción de O_2 a $\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.16 eV) sea llevada a cabo, es decir, el poder reductor de SnNS-2D y SnNF-3D no es suficiente para reducir el O_2 . Al no producirse suficiente cantidad de $\text{O}_2^{\cdot-}$, por lo tanto, tampoco podrá generarse una cantidad apropiada de $^1\text{O}_2$, ya que estos son principalmente generados por la oxidación del $\text{O}_2^{\cdot-}$ con los h^+ de la BV del material fotoexcitado. En contraste los valores de E_{BC} de SnNP-0D y SnNR-1D son menores que el potencial requerido para reducir O_2 a $\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.16 eV), indicando que el potencial de reducción de las estructuras 0D y 1D es energéticamente suficiente para donar electrones al O_2 y formar $\text{O}_2^{\cdot-}$, especialmente la nanoestructura SnNR-1D cuenta con mayor potencial reducción para que esta especie de oxígeno sea generada, y luego a través de reacciones de oxidación con los h^+ de la VB según la ecuación () formar el $^1\text{O}_2$, ($\text{O}_2^{\cdot-} / ^1\text{O}_2 = 1.88 \text{ eV}$) [131], lo que concuerda con los resultados experimentales mostrados en la Figura 52, y explica la preferencia en la generación de esta especie de oxígeno.

Por otra parte, la generación de $\cdot\text{OH}$ por reacciones de oxidación con los h^+ es aproximadamente 2.32 eV, que es inferior a los valores de E_{BV} de los cuatro sólidos como se muestra en la Tabla 20 y en la Figura 53, por lo que h^+ de estos materiales tienen la capacidad para oxidar el H_2O en $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, como resultado de la cuantificación de esta especie también se puede notar que las estructuras 2D y 3D prácticamente no inducen una significativa generación de esta especie de $\cdot\text{OH}$, posiblemente debido a la baja escala nanométrica alcanzada por estas estructuras, influyendo en algunas de las propiedades que son dependientes del tamaño, como la baja área superficial presentada por estos sólidos, lo que podría facilitar la

recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados, disminuyendo su capacidad para llevar a cabo las reacciones redox en su superficie.

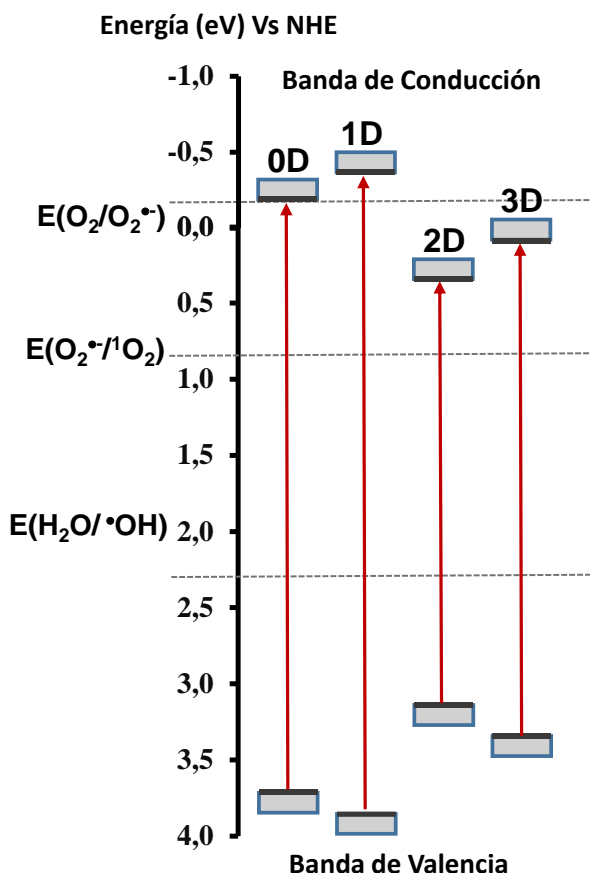


Tabla 20. Valores estimados de BV y BC para los semiconductores de SnO₂.

Muestra	E ⁰ _{BC} (eV)	E ⁰ _{BV} (eV)
SnNP-0D	-0.22	3.72
SnNR-1D	-0.31	3.81
SnNS-2D	0.39	3.12
SnNS-3D	0.09	3.42

Figura 53. Esquema de posiciones de energía de la BV y la BC para estructuras de SnO₂.

6.4. Pruebas fotocatalíticas

Es bien conocido que el TiO₂ es el fotocatalizador más comúnmente empleado en procesos fotocatalíticos; sin embargo, comparativamente poca investigación se ha llevado a cabo sobre el óxido de estaño y las propiedades que podrían verse afectadas con un diseño adecuado de estructuras nanométricas con diversas morfologías y dimensionalidad estructural controlada. Diversos estudios han demostrado que la actividad fotocatalítica tanto de las estructuras de TiO₂ como de SnO₂ depende en gran medida de sus propiedades físico-químicas y fotoquímicas a través de la generación de ROS. Sin embargo, la influencia de los distintos parámetros fotoquímicos dependientes de la morfología, especialmente con la dimensionalidad estructural en

la eficacia fotocatalítica de ambos semiconductores ha sido estudiada en menor medida, en el caso específico de SnO_2 existen escasos trabajos sobre este aspecto. En este apartado se analiza cómo afectan estas propiedades sobre el comportamiento fotocatalítico de los cuatro materiales de SnO_2 sintetizados para dos diferentes contaminantes: el NM y el As(III).

La primera parte de esta sección señala las condiciones experimentales empleadas para realizar el estudio comparativo de las cuatro estructuras de SnO_2 frente a su comportamiento para los dos contaminantes mencionados. La Tabla 21 muestra un resumen de las condiciones de operación empleadas para el estudio con este óxido metálico.

Tabla 21. Condiciones de operación empleadas en los ensayos de actividad fotocatalítica.

Contaminante	Concentración Inicial	Carga de Fotocatalizador	pH	Temperatura (°C)	Rango Espectro Solar de Irradiación
NM	10 mg/L	1.0 g/L	7	25-30	UVA
As(III)	1000 µg/L	0.2 g/L	7	25-30	UVA

La selección de la concentración inicial de los contaminantes estuvo basada en los ensayos previos realizados empleando las estructuras de TiO_2 como fotocatalizador, a modo de comparar el comportamiento de ambos semiconductores bajo similares condiciones experimentales. Adicionalmente, algunos reportes literarios previamente reportados sobre la degradación de NM empleando SnO_2 como fotocatalizador, confirman estudios con 10 mg/L del colorante como concentración inicial, dado que es la concentración promedio encontrada de este contaminante en aguas [72, 158]. Sin embargo, en el caso del As(III) no existen trabajos previos de foto-oxidación empleando el SnO_2 como fotocatalizador, razón por la cual se decidió tomar como referencia los valores de concentración de As (470-770 µg/L) reportados en aguas subterráneas de Chile [3].

Con respecto a las cargas de fotocatalizador, de igual forma se han tomado como referencia los valores previos reportados en los estudios del apartado 5.6. Algunos trabajos realizados que emplean este semiconductor en pruebas fotocatalíticas con colorantes también utilizan una carga de 1.0 g/L [72], razón por la cual se ha escogido ésta carga para los ensayos fotocatalíticos con NM. Por otro lado, debido a la falta de investigación referente a la oxidación fotocatalítica de As(III) con este sólido semiconductor, se tomó como referencia la carga de material empleada en los experimentos realizados con TiO_2 . Sin embargo, los resultados previos de adsorción (en la

oscuridad) que serán mostrados más adelante, nos llevaron a reducir la carga escogida inicialmente de 0.4 g/L a la mitad, tomando finalmente 0.2 g/L como carga final para los experimentos de foto-oxidación de As(III).

6.4.1. Ensayos fotocatalíticos en la degradación de naranja de metilo

Debido a que los procesos de adsorción y de oxidación tienen una estrecha relación en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, todos los posibles efectos de adsorción por parte del semiconductor deben ser considerados en los procesos fotocatalíticos a estudiar. De esta forma, a fin de determinar la capacidad de adsorción del NM sobre estos materiales basados en SnO₂, los primeros ensayos realizados sin irradiación sirvieron para determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante sobre la superficie de los materiales.

Como se puede apreciar en la Figura 54A, en condiciones de oscuridad en ninguno de los casos el NM se vio afectado por la presencia de los materiales de SnO₂, es decir, la concentración del contaminante no disminuyó al estar en contacto con los sólidos, demostrando que estos materiales no presentan capacidad de adsorción de este contaminante; lo que contrasta con los resultados reportados por E. Abdelkader y colaboradores [159], quienes indicaron que los materiales basados en SnO₂ presentan alta capacidad de adsorción de colorantes aniónicos como el NM, debido a diferentes interacciones electrostáticas que ocurren entre el centro de Sn⁴⁺ del semiconductor y los átomos de nitrógeno ricos en electrones del colorante. Nuestros datos experimentales sugieren que la adsorción de este tipo de contaminantes aniónicos es dirigida preferencialmente por los grupos hidroxilos superficiales comúnmente presentes en este tipo de óxidos metálicos. Finalmente, la ausencia de adsorción del NM en el sólido garantiza que la posible reducción de la concentración del mismo bajo irradiación es producida únicamente por reacciones redox.

La disminución de la concentración del NM en función del tiempo de irradiación se ha representado en la Figura 54A para los cuatro materiales de SnO₂. En la figura se aprecia que a medida que aumenta el tiempo de irradiación aumenta la desaparición del NM. En este sentido, en la figura se puede observar cómo la nanoestructura 0D degrada completamente el colorante luego de 300 min de irradiación bajo luz UVA, seguido por la nanoestructura 1D que degrada 50 % del NM en el mismo tiempo, mientras las estructuras 2D y 3D no dan lugar a una disminución significativa de la concentración del colorante luego de transcurrido el mismo tiempo. Esto fue corroborado con el ensayo de fotólisis el cual muestra que bajo irradiación y sin catalizador la

desaparición del colorante es despreciable, por lo que la disminución observada por las nanopartículas y nanobarras es atribuida únicamente al proceso fotocatalítico en sí.

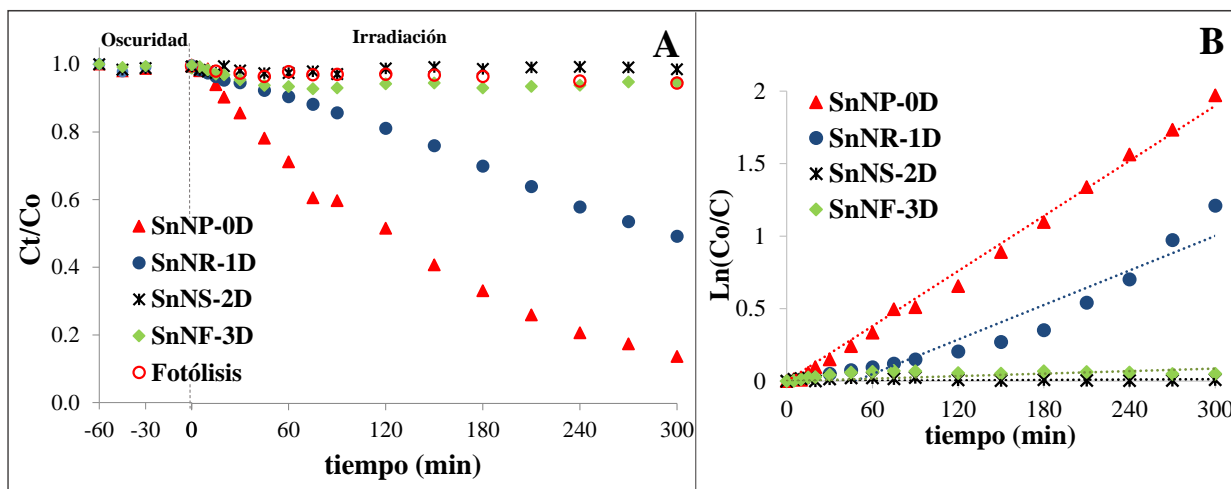


Figura 54. (A) Evolución de la concentración de NM versus tiempo de irradiación, (B) cinéticas de degradación de NM bajo irradiación UVA.

Para un análisis más detallado, la curva degradación del NM a lo largo del tiempo de irradiación fue ajustada a un modelo cinético de pseudo primer orden, como se muestra en la Figura 54B, empleando para ello la ecuación (11) descrita anteriormente. En base a este modelo cinético, la velocidad de fotodegradación de NM para cada uno de los materiales estudiados se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 22. Constantes cinéticas calculadas para la degradación de NM y los coeficientes de correlación del ajuste cinético.

Muestra	$k_{app} \text{ NM}$ $\times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
SnNP-0D	6.30	0.99
SnNR-1D	4.40	0.95
SnNS-2D	0.04	0.92
SnNS-3D	0.30	0.96

Evidentemente, la mayor eficiencia de degradación de NM sobre SnNP-OD debe atribuirse a su mayor capacidad para generar ROS específicamente radicales $\cdot\text{OH}$, de forma tal que el mecanismo de degradación está favorecido por la vía ataque de los radicales hidroxilos generados, confirmando lo propuesto en el capítulo 5 y lo reportado en la literatura acerca de que estas especies de oxígeno dirigen la oxidación catalítica de compuestos orgánicos [160]. Adicionalmente, esta mejora en las reacciones redox llevadas a cabo en la superficie del material, son consecuencia de una mejorada difusión de los portadores de carga atribuido al tamaño nanométrico alcanzado por esta estructurada otorgándole al mismo tiempo una mayor área superficial. Por otro lado, el bajo rendimiento fotocatalítico de las estructuras 2D y 3D es debida a la rápida recombinación del par e^-/h^+ fotogenerados que limita la disponibilidad de generación de ROS en superficie y de esta forma oxidar el contaminante orgánico.

6.4.2. Ensayos fotocatalíticos en la oxidación de As(III)

Como ha sido mencionado anteriormente, a la fecha no existen datos bibliográficos sobre la utilización de semiconductores basados en SnO_2 para remover As a través de reacciones de foto-oxidación. La obtención de resultados positivos en el comportamiento fotocatalítico de estos sistemas de SnO_2 permitirá disponer de un set de novedosos catalizadores fotoactivos perfectamente caracterizados y selectivos para la oxidación de As(III).

Un estudio preliminar de adsorción de As(III) sobre las nanopartículas 0D de SnO_2 empleando una carga de 0.4g/L (tomada como referencia de los experimentos realizados con TiO_2) arrojó un porcentaje de adsorción mayor al 90 % luego de 120 min de contacto, como se muestra en la Figura A11 del anexo E, resultado que indica una alta afinidad por la especie neutra H_3AsO_3^0 . Este elevado porcentaje de adsorción podría tener un efecto inhibitor sobre las reacciones de oxidación entre las moléculas de As y las especies de oxígeno reactivas. Esto debido a que la concentración excesiva del contaminante sobre la superficie del material podría disminuir la cantidad de sitios disponibles para que la reacción fotocatalítica sea llevada a cabo y además, puede dificultar la penetración de la luz en la solución y menos fotones pueden alcanzar la superficie del fotocatalizador, resultando simultáneamente en una disminución de la eficiencia fotocatalítica, debido a la disminución en la generación de portadores de carga y ROS. Por tal motivo, se redujo la carga empleada a la mitad (0.2 g/L) a fin de disminuir la capacidad de adsorción del material, y promover una mayor cantidad de sitios activos disponibles garantizando un efectivo proceso de foto-oxidación.

Para estimar la actividad fotocatalítica de los cuatro fotocatalizadores sintetizados frente a este contaminante altamente tóxico, se realizaron ensayos catalíticos bajo las condiciones de

operación estandarizadas y señaladas en la Tabla 21. La Figura 55 da los resultados de la eficiencia en la capacidad de foto-oxidación de As(III) bajo irradiación UVA para las estructuras 0D, 1D, 2D y 3D de SnO₂.

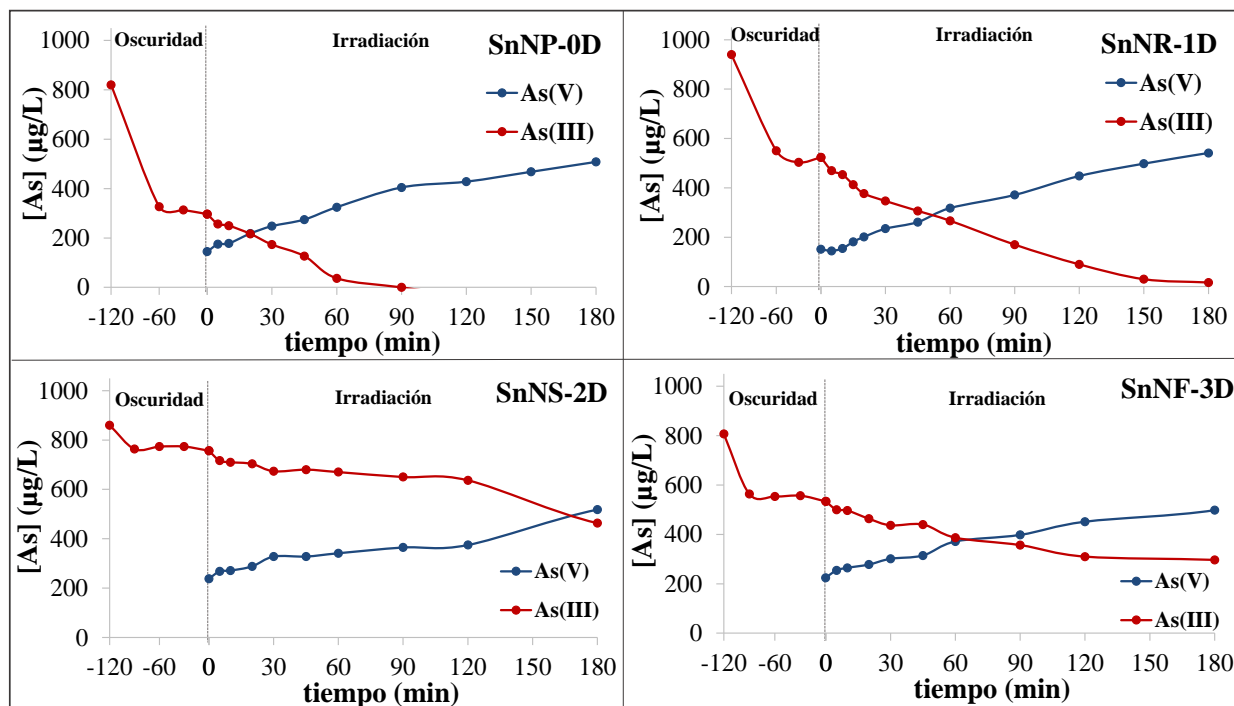


Figura 55. Estudio cinético de foto-oxidación de As(III), y simultánea generación de As(V) bajo irradiación UVA.

En las gráficas es mostrada la simultánea oxidación del As(III) en su forma H_3AsO_3^0 y la fotogeneración de As(V) (HAsO_4^{2-}) según el pH de trabajo empleado. La disminución en la concentración del arsenito durante los 120 minutos iniciales antes de la irradiación, se debe a la influencia de adsorción de las estructuras. En las gráficas de irradiación se puede observar que las nanoestructuras 0D y 1D alcanzan la completa oxidación del As(III) luego de 90 y 180 min de irradiación, respectivamente; en las mismas gráficas se puede observar que a medida que disminuye la concentración de As(III), aumenta la concentración del As(V) generado producto del proceso de oxidación, este comportamiento corrobora que el proceso de oxidación fue llevado a cabo efectivamente. Por otra parte, las estructuras 2D y 3D exhibieron una moderada actividad fotocatalítica hacia la oxidación de As(III), la concentración de arsenito disminuyó ligeramente en un 39% y 43%, respectivamente, luego de 180 min de irradiación. En resumen el orden de actividad fotocatalítica para la oxidación de As(III) por las muestras de estaño es: SnNP-0D > SnNR-1D > SnNF-3D > SnNS-2D.

Según los resultados señalados en la figura anterior resulta claro que tanto las SnNP-0D como SnNR-1D exhibieron una superior capacidad de foto-oxidación frente a las estructuras SnNF-3D y SnNS-2D. Sin embargo, es importante notar que la moderada actividad presentada por la nanoestructura 1D puede estar asociada al uso de una intensidad de luz insuficiente para la completa activación del material, ya que éste sólido mostró una amplia brecha de banda, con un borde de absorción en $\sim 302\text{nm}$, por lo que la energía necesaria para activarlo debe ser mayor a la empleada, no obstante dado que las condiciones de operación deben ser las mismas a modo de comparación, se empleó un set de lámparas UVA (315-400 nm) para excitar todos los materiales de SnO_2 .

En orden de investigar más profundamente la cinética de reacción de los cuatro fotocatalizadores de SnO_2 frente a este contaminante inorgánico, la constante aparente de velocidad de reacción de foto-oxidación (k_{app}) fue calculada utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood según la ecuación (11). Los resultados reflejados en la Figura 56 exhiben una dependencia lineal entre el $\ln(C_0/C_t)$ versus tiempo de irradiación, indicando que la reacción de foto-oxidación de As(III) sigue el modelo de pseudo-primer orden. La velocidad de reacción k_{app} se pudo organizar en el siguiente orden: $\text{SnNP-0D} > \text{SnNR-1D} > \text{SnNF-3D} > \text{SnNS-2D}$, (ver Tabla 23) estos resultados corresponden con los resultados fotocatalíticos obtenidos.

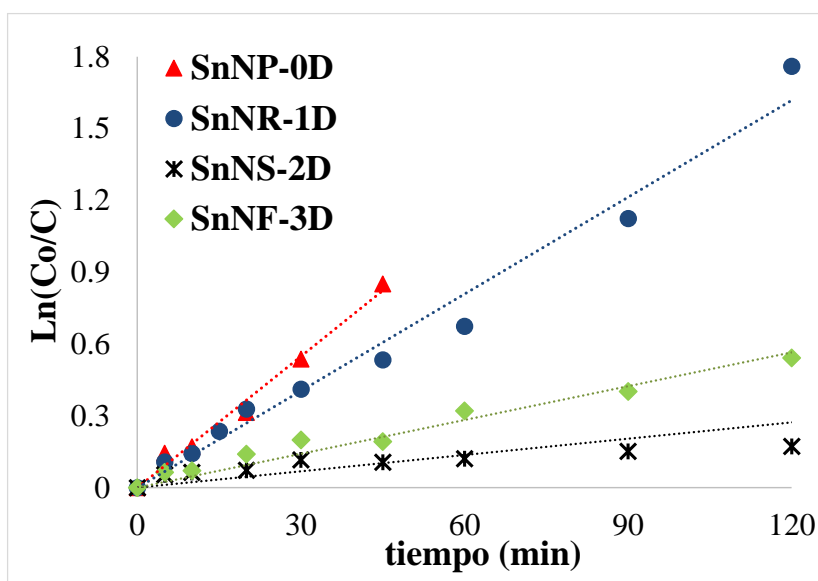


Figura 56. Ajuste cinético para la foto-oxidación de As(III) bajo irradiación UVA, empleando materiales 0D, 1D, 2D y 3D de SnO_2

Tabla 23. Constantes cinéticas calculadas para la foto-oxidación de As(III), junto con los coeficientes de correlación de los ajustes cinéticos para los materiales 0D, 1D, 2D y 3D de SnO₂.

Muestra	$k_{app} \text{ As(III)}$ $\times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	R^2
SnNP-0D	1.83	0.99
SnNR-1D	1.35	0.98
SnNS-2D	0.23	0.94
SnNF-3D	0.47	0.96

Finalmente, los resultados mostrados conducen a la conclusión de que el rendimiento fotocatalítico mejorado por las SnNP-0D puede atribuirse a su nanoestructura única. Primero, el tamaño nanométrico de estas partículas tienden a aumentar la cantidad de sitios activos disponibles, ayudando a que los pares e^-/h^+ difundan rápidamente a la superficie del sólido, mejorando de esta forma no sólo la eficiencia de su separación, sino también las reacciones de óxido reducción llevadas a cabo para generar especies de oxígeno altamente reactivas, lo que notoriamente da lugar a un aumento en la actividad fotocatalítica. En segundo lugar, la optimizada y homogénea morfología 0D comparada por ejemplo, con la morfología no uniforme presentada por las nanobarras 1D, impulsó una mejora en dos importantes aspectos, una fue la reducción de la brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción, minimizando la energía requerida para excitar las nanopartículas comparada con la nanoestructura 1D; y por otra parte, un aumento de su área de superficial que le permitió participar en una mayor cantidad de reacciones superficiales, aumentando su fotoactividad. Por lo tanto, ambas ventajas contribuyeron al rendimiento fotocatalítico mejorado para las nanopartículas de SnO₂.

Por otro lado, como fue discutido en los capítulos anteriores con respecto a las estructuras de TiO₂, los defectos superficiales de oxígeno relacionados específicamente con VO, también podrían favorecer la actividad fotocatalítica de las SnNP-0D. En el espectro de PL, mostrado en la Figura 50, se mostró que existen abundantes VO tanto en las nanopartículas como en las nanobarras de SnO₂. H. Chen y colaboradores [28], observaron que la presencia de defectos de oxígeno en las estructuras de SnO₂ aumentan los sitios de reacción fotocatalítica y promueven la eficiencia en la separación de los pares e^-/h^+ . Los resultados obtenidos en este trabajo, sugieren además que estas VO influyen en la capacidad del sólido para fotogenerar ROS como fue mostrado en las ecuaciones (8) y (4) y, en la caracterización fotoquímica mostrada en la sección

previa a este apartado. Por lo tanto, la presencia de VO en estas nanoestructuras podría ser otro parámetro que influye en su mejora fotocatalítica.

Sobre la base de los resultados anteriores, el rendimiento fotocatalítico mejorado de estas nanopartículas de SnO_2 frente a la degradación de NM y especialmente, en su capacidad para foto-oxidar el As(III) se puede relacionar con la alta formación de especies de oxígeno reactivas en la superficie del fotocatalizador, y por ende con la reacción específica de oxidación de las moléculas de NM y de As(III) con estos ROS generados, en concordancia con estudios realizados para la degradación de colorantes bajo luz UV empleando estructuras de SnO_2 , en los cuales se atribuye la alta eficiencia fotocatalítica a su capacidad para generar ROS [145, 161].

6.5. Correlación entre la actividad fotocatalítica, la generación de ROS y la unidad dimensional de las estructuras de SnO_2

La influencia de la morfología y dimensionalidad estructural de los diferentes materiales de SnO_2 se investigó comparativamente con respecto a su actividad fotocatalítica. El catalizador con morfología de partículas nanométricas mostró una mayor actividad para la foto-oxidación de ambos contaminantes en comparación con los otros fotocatalizadores, mostrando la siguiente tendencia para ambos contaminantes: $\text{SnNP-0D} > \text{SnNR-1D} > \text{SnNF-3D} > \text{SnNS-2D}$, lo que sugiere que la morfología y dimensionalidad de los catalizadores ejerce una influencia notable en sus rendimientos fotocatalíticos. Sin embargo, se demostró que la mejora fotocatalítica está asociado también a otras propiedades superficiales, electrónicas y fotoquímicas que de igual forma se vieron influenciadas por las morfologías de estos materiales.

A fin de verificar la conexión entre la tendencia fotocatalítica encontrada y la generación de ROS, la concentración promedio de los ROS generados fue estimada a partir de la ecuación (17) en un tiempo T de irradiación de 90 min [149], las concentraciones molares promedio de los $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$ para las diferentes dimensionalidades de SnO_2 se muestran en la Tabla 24, al mismo tiempo fueron correlacionadas con la velocidad de oxidación de cada contaminante al mismo tiempo de irradiación como se puede observar en la Figura A12 del anexo F. La concentración promedio total de ROS determinada por la suma de las concentraciones de $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$ siguió el siguiente orden: $\text{SnNR-1D} > \text{SnNP-0D} > \text{SnNF-3D} > \text{SnNS-2D}$, como podemos notar esta tendencia no corresponde a la encontrada en ninguno de los procesos fotocatalíticos evaluados, y es corroborado en la gráfica (Figura A12A del anexo F) donde la falta de linealidad es claramente observada. Esto indica que los parámetros seleccionados o uno de ellos no ejercen una influencia significativa directa sobre el comportamiento fotocatalítico, y otros parámetros deben ser tomados en cuenta para verificar la correlación buscada.

Tabla 24. Concentración promedio de ROS fotogenerados por las nanoestructuras de SnO₂ bajo irradiación UVA.

Muestra	[•OH] (μM)	[¹ O ₂] (μM)	Total [ROS] (μM)
SnNP-0D	7.67	24.98	32.65
SnNR-1D	5.94	27.38	33.32
SnNS-2D	0.58	1.52	1.95
SnNF-3D	0.43	5.24	5.82

Por otro lado, al evaluar la concentración promedio de cada especie de oxígeno por separado, se evidencia que la tendencia en la concentración promedio de los •OH generados corresponde a su vez con la tendencia encontrada en los ensayos fotocatalíticos; sin embargo, al analizar la tendencia en la concentración molar promedio del ¹O₂ generado se observa un cambio no sólo en la tendencia sino también al hacer tratar de establecer una relación con la velocidad de oxidación para ambos contaminantes esta dejó de ser lineal (ver Figura A12B del anexo F). En contraste, la gráfica obtenida al relacionar la concentración molar promedio de •OH con la velocidad de foto-oxidación para el NM y el As(III) muestra un correlación lineal bien ajustada, como se puede evidenciar en la Figura 57.

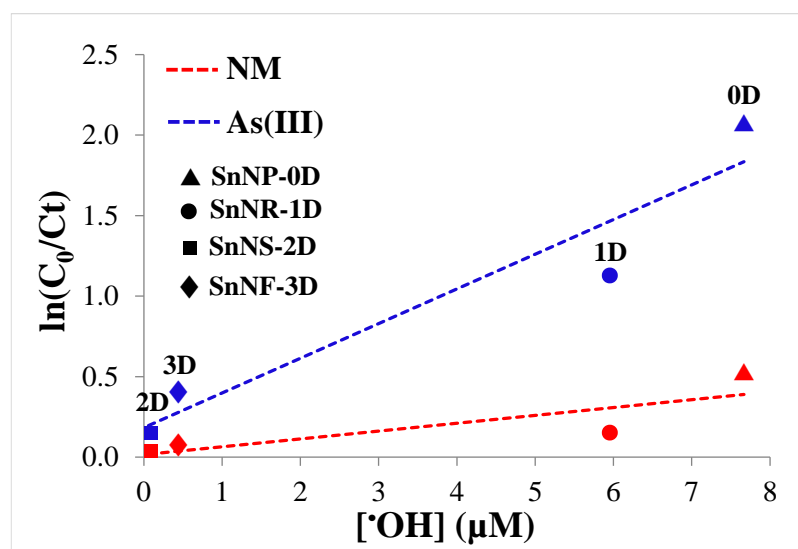


Figura 57. Relación entre la velocidad de foto-oxidación de NM y As(III) y la concentración de •OH fotogenerado para las nanoestructuras de SnO₂.

Esta figura señala que la oxidación de NM y de As(III) aumentó linealmente al aumentar la concentración de los radicales hidroxilos, logrando obtener una correlación lineal entre la velocidad de oxidación y la concentración promedio de $\cdot\text{OH}$ en el tiempo t de irradiación, indicando que ambas reacciones de oxidación son procesos dependientes de la generación de $\cdot\text{OH}$ según varía la dimensionalidad del material. Este resultado sugiere que los radicales $\cdot\text{OH}$ son la especie oxidante dominante tanto en la degradación del NM como en la oxidación del arsenito, mientras que el $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $^1\text{O}_2$ parecen ser menos importantes en el inicio de las reacciones de oxidación, pero también contribuye y participan en las reacciones de óxido-reducción del contaminante [16-18], la generación de estas especies suprimen la recombinación de los portadores de carga mejorando también la actividad fotocatalítica bajo luz UVA.

Los datos mostrados en este capítulo revelan que la eficiencia fotocatalítica de estos catalizadores de SnO_2 depende tanto de la morfología nanométrica del material como de la cantidad de ROS generado según varía la dimensionalidad del material. Sin embargo, fue demostrado que cada especie de oxígeno es generada preferentemente según la morfología del material, dependiendo a su vez de otros parámetros como, la eficiente separación de los pares e^-/h^+ según varía esta morfología, y la posición de los bordes de la banda valencia y de conducción del semiconductor, como fue representado en el esquema mostrado en la Figura 53. Por otro lado, de acuerdo a la posición de energía de la BC de las estructuras 2D y 3D, estas no pueden reducir directamente el O_2 disuelto a $\text{O}_2^{\cdot-}$, por lo tanto no tienen capacidad para producir $^1\text{O}_2$, lo cual posiblemente influyó en la falta de linealidad entre la velocidad de oxidación y la concentración de esta especie de oxígeno. Se puede inferir que este comportamiento electrónico en las estructuras 2D y 3D es consecuencia de su gran tamaño comparado con las estructuras 0D y 1D, ya que la reducción del tamaño de los materiales a escala nanométrica y la morfología de los mismos modifica su estructura electrónica. Finalmente, podemos decir que la estructura electrónica del material y la posición de las bandas, las cuales se ven influenciadas por la miniaturización del material a escala nano y su morfología, tienen un alto impacto en la generación de ROS.

6.6. Conclusiones

- Cuatro diferentes semiconductores de SnO_2 fueron satisfactoriamente diseñados y sintetizados por método hidrotérmal, el control morfológico fue evidenciado por microscopía electrónica demostrando la obtención de estructuras con dimensionalidad estructural: 0D, 1D, 2D y 3D.

- La dimensionalidad estructural del material de SnO_2 define el tipo específico de especie de oxígeno que se puede generar. Se demostró que la estructura electrónica y los bordes de las bandas de valencia y de conducción dependen de esta unidad dimensional del material y juegan un papel crucial en la producción de cada ROS.
- El rendimiento fotocatalítico de SnO_2 depende principalmente de la morfología nanométrica. Las nanopartículas 0D proporcionó la máxima actividad fotocatalítica para dos diferentes contaminantes en comparación con las estructuras 1D, 2D y 3D. Esta mejora se atribuye a su morfología única con pequeño tamaño de partícula entre 5-9 nm, que disminuye la recombinación de los portadores de carga y aumenta la generación de ROS.
- Fue encontrada una correlación lineal entre la velocidad de foto-oxidación del NM y As(III) y la generación de radicales $\cdot\text{OH}$. Demostrando que este proceso de foto-oxidación procede preferencialmente a través de reacciones directas con radicales $\cdot\text{OH}$, más que con el $\text{O}_2^{\cdot-}$ y el $^1\text{O}_2$.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

La investigación desarrollada en este proyecto de tesis doctoral contribuye al conocimiento en el campo del diseño controlado de nanoestructuras semiconductoras metal-óxido por vía hidrotermal y su capacidad para remover contaminantes tóxicos del agua mediante fotocátalisis. En este capítulo se exponen las principales conclusiones extraídas de la investigación llevada a cabo:

- Nanoestructuras de TiO_2 y SnO_2 con distintas morfologías y unidad dimensional (0D, 1D, 2D y 3D), fueron satisfactoriamente obtenidas vía hidrotermal. El proceso de evolución morfológica es fuertemente influenciado por las condiciones de síntesis que conlleva a geometrías bien definidas, especialmente por variación de la temperatura y tiempos de reacción.
- Todos los materiales sintetizados por este método presentan propiedades ópticas características que los hacen absorber en un rango de luz UV-Vis, haciéndolos útiles para posibles aplicaciones bajo luz solar.
- Ambos set de materiales (TiO_2 y SnO_2) presentaron defectos estructurales superficiales del tipo VO, cuya cantidad varía según la morfología del material. Las estructuras con una naturaleza de confinamiento en mayor número de dimensiones (p.ej. 0D y 1D) mostraron más cantidad de VO. Los resultados sugieren que estas VO juegan un rol fundamental en el comportamiento fotocatalítico del material, ya que actúan como sitios activos para favorecer una mayor generación de ROS.
- El tamaño y la forma de la partícula a escala nanométrica influye directamente en la generación de ROS, a través de la modificación de su estructura electrónica, incluyendo la posición de su energía de bandas, y como difunden los portadores de carga hacia la superficie del material, para llevar a cabo las reacciones redox que dan lugar a la generación de estas especies.
- La morfología y la dimensionalidad estructural del material afecta sus propiedades texturales y óptico-electrónicas; y juegan un papel clave en la fotogeneración de ROS, lo que contribuye a cambios en sus propiedades fotocatalíticas:

- En los semiconductores de TiO_2 la tendencia fotocatalítica para los tres contaminantes con comportamiento químico diferente fue: $1\text{D} > 0\text{D} > 3\text{D} > 2\text{D}$. La superior fotoactividad de los nanotubos con una estructura 1D hueca es atribuida a su geometría alargada que le permite a los pares e^-/h^+ fotogenerados difundir libremente a lo largo de la estructura, inhibiendo su recombinación.
- En los semiconductores de SnO_2 la tendencia de fotoactividad frente a dos contaminantes (orgánico e inorgánico) fue: $0\text{D} > 1\text{D} > 3\text{D} > 2\text{D}$. La actividad fotocatalítica mejorada por las nanopartículas 0D, es debido a su tipo de confinamiento que modifica su comportamiento electrónico y estructura de energía de bandas, junto al área superficial, que le permite a los pares e^-/h^+ generados llevar a cabo las reacciones redox para producir ROS.
- Esta investigación ha generado una buena correlación entre la generación de ROS ($\cdot\text{OH} + {}^1\text{O}_2$) y la velocidad de foto-oxidación de tres diferentes contaminantes para las nanoestructuras de TiO_2 con diferentes dimensionalidades (0D, 1D, 2D y 3D). esta correlación indica que a mayor generación de ROS mayor es la actividad fotocatalítica. La correlación proporciona una regresión lineal simplista para cada contaminante y cada dimensionalidad según el tipo de semiconductor.
- La correlación obtenida entre la generación de ROS y la velocidad de foto-oxidación de dos contaminantes para el set de materiales de SnO_2 (0D, 1D, 2D y 3D), indicó que estas reacciones están preferencialmente dirigidas por un ataque de los $\cdot\text{OH}$, ya que los comportamientos de foto-oxidación no mostraron una linealidad con la cantidad de ${}^1\text{O}_2$ generados.
- Los estudios realizados para la de foto-oxidación de As(III) empleando nanoestructuras de SnO_2 , muestra hallazgos novedosos no reportados en la literatura con respecto a su alta capacidad para foto-oxidar este tóxico elemento bajo irradiación de luz UV, lo que sugiere que los semiconductores nanoestructurados a base de SnO_2 podría presentar propiedades fotocatalíticas prometedoras frente a este contaminante.

BIBLIOGRAFÍA

1. UNICEF, W.H.O.a., *Progress on Sanitation and Drinking Water 2015*. World Health Organization. 2015, Geneva, Switzerland.
2. Malato, S., et al., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today, 2009. 147(1): p. 1-59.
3. Singh, R., et al., *Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review*. Ecotoxicol Environ Saf, 2015. 112: p. 247-70.
4. Vaiano, V., et al., *MoOx /TiO₂ immobilized on quartz support as structured catalyst for the photocatalytic oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solutions*. Chemical Engineering Research and Design, 2016. 109: p. 190-199.
5. Didier Robert, S.M., *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*. The Science of the Total Environment, 2002. 291: p. 85-97.
6. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today, 1999. 53(1): p. 51-59.
7. Herrmann, J.M., *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea*, in *Solar Safe Water*. 2005. p. 153-170.
8. Fujishima, A., T.N. Rao, and D. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. 1(1): p. 1-21.
9. Rajendra Pawar, C.S.L., *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. 1 ed. 2015: William Andrew. 110.
10. Khan, M.M., S.F. Adil, and A. Al-Mayouf, *Metal oxides as photocatalysts*. Journal of Saudi Chemical Society, 2015. 19(5): p. 462-464.
11. Aracely Hernández Ramírez, I.M.R., *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, ed. 1. 2015: Springer. 289.
12. Balkus, K.J., *Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis*. 2013: p. 213-244.
13. Michael R. Hoffmann, S.T.M., Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical Reviews, 1995. 95: p. 69-96.
14. Hu, X., G. Li, and J.C. Yu, *Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications*. Langmuir, 2010. 26(5): p. 3031-9.
15. Guo, X., et al., *Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO₂ nanotube based on the role of singlet oxygen*. Chemosphere, 2015. 120: p. 521-6.
16. Hu, X., H. Ji, and L. Wu, *Singlet oxygen photogeneration and 2,4,6-TCP photodegradation at Pt/TiO₂ under visible light illumination*. RSC Advances, 2012. 2(32): p. 12378.
17. Fujishima, A., X. Zhang, and D. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, 2008. 63(12): p. 515-582.
18. Nosaka, Y., et al., *Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. 6(11): p. 2917.
19. Chhor, K., J.F. Bocquet, and C. Colbeau-Justin, *Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytic degradation: influence of adsorbed oxygen*. Materials Chemistry and Physics, 2004. 86(1): p. 123-131.

20. Tachikawa, T. and T. Majima, *Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO₂-based photocatalytic reactions*. Chem Soc Rev, 2010. 39(12): p. 4802-19.
21. Banerjee, A.N., *The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures*. Nanotechnol Sci Appl, 2011. 4: p. 35-65.
22. Bajorowicz, B., et al., *Application of metal oxide-based photocatalysis*. 2018: p. 211-340.
23. Carp, O., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 2004. 32(1-2): p. 33-177.
24. Chiu, Y.-H., et al., *Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts*. Catalysts, 2019. 9(5): p. 430.
25. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. 125: p. 331-349.
26. Sclafani, A. and J.M. Herrmann, *Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions*. Journal of Physical Chemistry, 1996. 100(32): p. 13655-13661.
27. Luttrell, T., et al., *Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films*. Sci Rep, 2014. 4: p. 4043.
28. Chen, H., et al., *Controllable construction of ordered porous SnO₂ nanostructures and their application in photocatalysis*. Materials Letters, 2014. 116: p. 127-130.
29. Das, S. and V. Jayaraman, *SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors*. Progress in Materials Science, 2014. 66: p. 112-255.
30. Wang, H. and A.L. Rogach, *Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications*. Chemistry of Materials, 2014. 26(1): p. 123-133.
31. Hwang, H.-C.L.a.W.-S., *Enhancing the Sensitivity of Oxygen Sensors through the Photocatalytic Effect of SnO₂/TiO₂ Film*. Materials Transactions, 2005. 46(8): p. 1942-1949.
32. I. M. Tiginyanu, O.L., V. V. Ursaki, L. Chow, M. Enachi, *Nanostructures of Metal Oxides*. 2011: p. 396-479.
33. Liu, Y., et al., *Hierarchical SnO(2) nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications*. ACS Appl Mater Interfaces, 2014. 6(3): p. 2174-84.
34. Yin, L., et al., *Ultrafine SnO₂ nanoparticles as a high performance anode material for lithium ion battery*. Ceramics International, 2016. 42(8): p. 9433-9437.
35. Jess P. Wilcoxon, B.L.A., *Nanosized Photocatalysts in Environmental Remediation*, in *Nanotechnology*. 2010, Wiley-VCH p. 51-122.
36. Djurišić, A.B., Y.H. Leung, and A.M. Ching Ng, *Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis*. Materials Horizons, 2014. 1(4): p. 400.
37. Bakar, S.A. and C. Ribeiro, *Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2016. 27: p. 1-29.
38. Lu, D., et al., *Two-dimensional TiO₂-based nanosheets co-modified by surface-enriched carbon dots and Gd₂O₃ nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalysis*. Applied Surface Science, 2017. 396: p. 185-201.
39. Ben Haj Othmen, W., et al., *Study of charge transport in Fe-doped SnO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. 52: p. 46-54.
40. Zoltan, T., M.C. Rosales, and C. Yadarola, *Reactive oxygen species quantification and their correlation with the photocatalytic activity of TiO₂ (anatase and rutile) sensitized*

- with asymmetric porphyrins. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016. 4(4): p. 3967-3980.
41. Hassan, M.S., et al., *Monodispersed 3D MnWO₄-TiO₂ composite nanoflowers photocatalysts for environmental remediation*. *Current Applied Physics*, 2015. 15(6): p. 753-758.
 42. Kumar, A., et al., *An investigation into the solar light-driven enhanced photocatalytic properties of a graphene oxide-SnO₂-TiO₂ ternary nanocomposite*. *RSC Adv.*, 2016. 6(38): p. 32074-32088.
 43. Dong, Y., X. Fei, and Y. Zhou, *Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous - (001) facets TiO₂ single crystals*. *Applied Surface Science*, 2017. 403: p. 662-669.
 44. Ma, X., et al., *Relative photooxidation and photoreduction activities of the {100}, {101}, and {001} surfaces of anatase TiO₂*. *Langmuir*, 2013. 29(44): p. 13647-54.
 45. Jedsukontorn, T., et al., *Mechanistic aspect based on the role of reactive oxidizing species (ROS) in macroscopic level on the glycerol photooxidation over defected and defected-free TiO₂*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018. 367: p. 270-281.
 46. Verma, R. and S.K. Samdarshi, *Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO₂*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 629: p. 105-112.
 47. Maji, T.K., et al., *Enhanced charge separation through modulation of defect-state in wide band-gap semiconductor for potential photocatalysis application: Ultrafast spectroscopy and computational studies*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017. 332: p. 391-398.
 48. Wen, J., et al., *Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015. 36(12): p. 2049-2070.
 49. Molina-Reyes, J., et al., *Study on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures: Nanoparticles, nanotubes and ultra-thin films*. *Catalysis Today*, 2018.
 50. Ali, I., et al., *Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures*. *RSC Advances*, 2018. 8(53): p. 30125-30147.
 51. Chhabra, V., et al., *Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles*. *Langmuir*, 1995. 11(9): p. 3307-3311.
 52. Fan, Z., et al., *Solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity*. *Applied Surface Science*, 2016. 360: p. 298-305.
 53. Camposeco, R., et al., *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles*. *Catalysis Today*, 2016. 266: p. 90-101.
 54. Roy, P., S. Berger, and P. Schmuki, *TiO₂ nanotubes: synthesis and applications*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011. 50(13): p. 2904-39.
 55. Verma, R., J. Gangwar, and A.K. Srivastava, *Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health*. *RSC Advances*, 2017. 7(70): p. 44199-44224.
 56. K. Byrappa and M. Yoshimura, *Hydrothermal Technology for Nanotechnology - A Technology for Processing of Advanced Materials*, in *Handbook of Hydrothermal Technology*. 2002, Noyes Publications. p. 891.
 57. K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. 2001, New York: William Andrew Publishing.

58. Kasuga, T., et al., *Formation of titanium oxide nanotube*. Langmuir, 1998. 14(12): p. 3160-3163.
59. Zhou, W., et al., *Control synthesis of rutile TiO₂ microspheres, nanoflowers, nanotrees and nanobelts via acid-hydrothermal method and their optical properties*. CrystEngComm, 2011. 13(14): p. 4557.
60. Huang, J., et al., *Application of titanate nanoflowers for dye removal: A comparative study with titanate nanotubes and nanowires*. Chemical Engineering Journal, 2012. 191: p. 38-44.
61. Nakata, K. and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. 13(3): p. 169-189.
62. Madhugiri, S., et al., *Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. 69(1-2): p. 77-83.
63. Bhattacharjee, A. and M. Ahmaruzzaman, *A novel and green process for the production of tin oxide quantum dots and its application as a photocatalyst for the degradation of dyes from aqueous phase*. J Colloid Interface Sci, 2015. 448: p. 130-9.
64. Abdelkader, E., et al., *SnO₂ foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 679: p. 408-419.
65. Xiao, H., et al., *Facile synthesis of SnO₂ hollow microspheres composed of nanoparticles and their remarkable photocatalytic performance*. Materials Research Bulletin, 2016. 74: p. 284-290.
66. Kim, S.P., M.Y. Choi, and H.C. Choi, *Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation*. Materials Research Bulletin, 2016. 74: p. 85-89.
67. Yuangpho, N., et al., *Enhanced photocatalytic performance of TiO₂ particles via effect of anatase-rutile ratio*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2015. 67: p. 18-22.
68. Cheng, G., et al., *Synthesis, characterization and photocatalysis of SnO₂ nanorods with large aspect ratios*. Materials Letters, 2011. 65(21-22): p. 3327-3329.
69. Paramasivam, I., et al., *A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures*. Small, 2012. 8(20): p. 3073-103.
70. Alfaro Cruz, M.R., D. Sanchez-Martinez, and L.M. Torres-Martínez, *TiO₂ nanorods grown by hydrothermal method and their photocatalytic activity for hydrogen production*. Materials Letters, 2019. 237: p. 310-313.
71. Conceição, D.S., et al., *Photochemical and photocatalytic evaluation of 1D titanate/TiO₂ based nanomaterials*. Applied Surface Science, 2017. 392: p. 418-429.
72. Hou, L.R., et al., *Interfacial hydrothermal synthesis of SnO₂ nanorods towards photocatalytic degradation of methyl orange*. Materials Research Bulletin, 2014. 60: p. 1-4.
73. Huang, C.-y., et al., *One-dimension TiO₂ nanostructures with enhanced activity for CO₂ photocatalytic reduction*. Applied Surface Science, 2019. 464: p. 534-543.
74. Li, Y., et al., *Hierarchical tubular structure constructed by mesoporous TiO₂ nanosheets: Controlled synthesis and applications in photocatalysis and lithium ion batteries*. Chemical Engineering Journal, 2013. 232: p. 356-363.
75. Chen, F., et al., *A novel synthesis of ultrathin TiO₂ -based nanosheets with excellent photocatalytic performance*. Materials Letters, 2016. 164: p. 516-519.
76. Sun, X., et al., *Synthesis of nanosheet-constructed SnO₂ spheres with efficient photocatalytic activity and high lithium storage capacity*. Ionics, 2017. 23(11): p. 3177-3185.

77. Lu, D., et al., *Facile synthesis of TiO₂-based nanosheets by the regulation of cationic surfactants for effective adsorption-photocatalytic removal of high-chroma crystal violet*. Advanced Powder Technology, 2018. 29(3): p. 756-764.
78. Chen, Q., et al., *Surfactant-additive-free synthesis of 3D anatase TiO₂ hierarchical architectures with enhanced photocatalytic activity*. RSC Advances, 2013. 3(38): p. 17559.
79. Malik, R., et al., *Surfactant assisted hydrothermal synthesis of porous 3-D hierarchical SnO₂ nanoflowers for photocatalytic degradation of Rose Bengal*. Materials Letters, 2015. 154: p. 124-127.
80. Tang, Y., et al., *A facile approach for fabrication of TiO₂ hierarchical nanostructures and their photocatalytic properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. 508: p. 184-191.
81. Li, Y., et al., *UV-induced photoactive adsorption mechanism of arsenite by anatase TiO₂ with high surface hydroxyl group density*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 462: p. 202-210.
82. Lee, S.H., et al., *Simultaneous photooxidation and sorptive removal of As(III) by TiO₂ supported layered double hydroxide*. J Environ Manage, 2015. 161: p. 228-36.
83. Xu, Z. and X. Meng, *Size effects of nanocrystalline TiO₂ on As(V) and As(III) adsorption and As(III) photooxidation*. J Hazard Mater, 2009. 168(2-3): p. 747-52.
84. Deng, M., et al., *Well-dispersed TiO₂ nanoparticles anchored on Fe₃O₄ magnetic nanosheets for efficient arsenic removal*. J Environ Manage, 2019. 237: p. 63-74.
85. López-Muñoz, M.J., et al., *Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO₂ and zero-valent iron*. Catalysis Today, 2017. 280: p. 149-154.
86. Zhang, G., et al., *Visible-light induced photocatalytic activity of electrospun-TiO₂ in arsenic(III) oxidation*. ACS Appl Mater Interfaces, 2015. 7(1): p. 511-8.
87. Wu, S., et al., *Direct removal of aqueous As(III) and As(V) by amorphous titanium dioxide nanotube arrays*. Environ Technol, 2013. 34(13-16): p. 2285-90.
88. López-Muñoz, M.J., A. Revilla, and G. Alcalde, *Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions*. Catalysis Today, 2015. 240: p. 138-145.
89. Yu, Y., et al., *The Design of TiO₂ Nanostructures (Nanoparticle, Nanotube, and Nanosheet) and Their Photocatalytic Activity*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. 118(24): p. 12727-12733.
90. Jimenez-Relinque, E. and M. Castellote, *Hydroxyl radical and free and shallowly trapped electron generation and electron-hole recombination rates in TiO₂ photocatalysis using different combinations of anatase and rutile*. Applied Catalysis A, General 2018. 565: p. 20-25.
91. Rosales, M., et al., *The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity*. Journal of Molecular Liquids, 2019. 281: p. 59-69.
92. Nosheen, S., F.S. Galasso, and S.L. Suib, *Role of Ti-O bonds in phase transitions of TiO₂*. Langmuir, 2009. 25(13): p. 7623-30.
93. Lu, H., et al., *A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process*. Chemical Physics Letters, 2011. 508(4-6): p. 258-264.
94. Cao, X., et al., *Integrated process of large-scale and size-controlled SnO₂ nanoparticles by hydrothermal method*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. 23(3): p. 725-730.

95. Li, Y., et al., *Synthesis of SnO₂ nano-sheets by a template-free hydrothermal method*. Materials Letters, 2009. 63(24-25): p. 2085-2088.
96. Sing, K.S.W., et al., *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. 57(4): p. 603-619.
97. Hussain, S.T. and A. Siddiq, *Iron and chromium doped titanium dioxide nanotubes for the degradation of environmental and industrial pollutants*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011. 8(2): p. 351-362.
98. Freinbichler, W., et al., *The detection of hydroxyl radicals in vivo*. J Inorg Biochem, 2008. 102(5-6): p. 1329-33.
99. Ken-ichi Ishibashi, A.F., Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto, *Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000. 134: p. 139-142.
100. Hu, S., J. Lu, and C. Jing, *A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis*. Journal of Environmental Sciences, 2012. 24(7): p. 1341-1346.
101. Dhar, R.K., et al., *A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater*. Analytica Chimica Acta, 2004. 526(2): p. 203-209.
102. Tsega, M. and F.B. Dejene, *Influence of acidic pH on the formulation of TiO₂ nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property*. Heliyon, 2017. 3(2): p. e00246.
103. Yuan, Z.-Y. and B.-L. Su, *Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. 241(1-3): p. 173-183.
104. Lee, C.K., S.S. Liu, and H.C. Chen, *Application of Hydrothermal Method Derived Titanate Nanotubes as Adsorbents*. Recent Patents on Nanotechnology, 2009. 3(3): p. 203-212.
105. Bavykin, D.V., J.M. Friedrich, and F.C. Walsh, *Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications*. Advanced Materials, 2006. 18(21): p. 2807-2824.
106. Dawson, G., et al., *A study on the effect of starting material phase on the production of trititanate nanotubes*. Solid State Sciences, 2010. 12(12): p. 2170-2176.
107. Dong-Seok Seo, J.-K.L., Hwan Kim, *Preparation of nanotube-shaped TiO₂ powder*. Journal of Crystal Growth, 2001. 229: p. 5.
108. Kasuga, T., et al., *Titanium nanotubes prepared by chemical processing*. Advanced Materials, 1999. 11(15): p. 1307.
109. Kakuma, Y., A.Y. Nosaka, and Y. Nosaka, *Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water*. Phys Chem Chem Phys, 2015. 17(28): p. 18691-8.
110. Wu, D., et al., *Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts*. Chemistry of Materials, 2006. 18(2): p. 547-553.
111. Sifontes, A.B., et al., *Effect of Calcination Temperature on Structural Properties and Photocatalytic Activity of Ceria Nanoparticles Synthesized Employing Chitosan as Template*. Journal of Nanomaterials, 2013: p. 1-9.
112. Tshabalala, Z.P., et al., *Facile synthesis of improved room temperature gas sensing properties of TiO₂ nanostructures: Effect of acid treatment*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. 224: p. 841-856.
113. Iatsunskyi, I., et al., *Tailoring the Structural, Optical, and Photoluminescence Properties of Porous Silicon/TiO₂ Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(13): p. 7164-7171.

114. Baiju, K.V., et al., *Correlating Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Mixed-phase Nanocrystalline Titania*. Catalysis Letters, 2008. 130(1-2): p. 130-136.
115. Schaub, R., et al., *Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110)*. Phys Rev Lett, 2001. 87(26): p. 266104.
116. Edy, R., et al., *TiO₂ nanosheets synthesized by atomic layer deposition for photocatalysis*. Progress in Natural Science: Materials International, 2016. 26(5): p. 493-497.
117. Jing, L., et al., *Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationships*. J Phys Chem B, 2006. 110(36): p. 17860-5.
118. Lin, T., et al., *The Morphologies of the Semiconductor Oxides and Their Gas-Sensing Properties*. Sensors (Basel), 2017. 17(12).
119. Zhao, B., L. Lin, and D. He, *Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment*. J. Mater. Chem. A, 2013. 1(5): p. 1659-1668.
120. Dong, Y., et al., *Synthesis and photocatalytic redox properties of anatase TiO₂ single crystals*. Applied Surface Science, 2017. 394: p. 386-393.
121. Leofanti, G., et al., *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, 1998. 41(1-3): p. 207-219.
122. Wang, X., et al., *Solvothermal synthesis of Fe–C codoped TiO₂ nanoparticles for visible-light photocatalytic removal of emerging organic contaminants in water*. Applied Catalysis A: General, 2011. 409-410: p. 257-266.
123. Takagahara, T. and K. Takeda, *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials*. Physical Review B, 1992. 46(23): p. 15578-15581.
124. Xiong, L.-B., et al., *Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application*. Journal of Nanomaterials, 2012. 2012: p. 1-13.
125. Manfroï, D.C., et al., *Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties*. Ceramics International, 2014. 40(9): p. 14483-14491.
126. Das, T.K., et al., *Influence of surface disorder, oxygen defects and bandgap in TiO₂ nanostructures on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. 144: p. 194-209.
127. Kaur, J., et al., *Nanocomposite of CeO₂ and ZnO: An active material for the treatment of contaminated water*. Materials Chemistry and Physics, 2016. 177: p. 512-520.
128. Nakata, K., et al., *Fabrication and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Phosphate*. Chemistry Letters, 2011. 40(10): p. 1107-1109.
129. Butler, M.A., *Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities*. Journal of The Electrochemical Society, 1978. 125(2): p. 228.
130. Cao, J., et al., *Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of AgBr/Ag₃PO₄ hybrids for degradation of methyl orange*. J Hazard Mater, 2012. 217-218: p. 107-15.
131. Jia, H., et al., *Generation of Reactive Oxygen Species, Electrons/Holes, and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Photoexcited CdS and Ag₂S Micro-Nano Structures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. 118(37): p. 21447-21456.
132. Xia, T., et al., *Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: Optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities*. Catalysis Today, 2014. 225: p. 2-9.

133. Kaur, J. and S. Singhal, *Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange*. Ceramics International, 2014. 40(5): p. 7417-7424.
134. Xu, T., Y. Cai, and K.E. O'Shea, *Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO₂ suspensions*. Environ Sci Technol, 2007. 41(15): p. 5471-7.
135. Nguyen, T., et al., *Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system*. Separation and Purification Technology, 2008. 61(1): p. 44-50.
136. Benjwal, P., B. De, and K.K. Kar, *1-D and 2-D morphology of metal cation co-doped (Zn, Mn) TiO₂ and investigation of their photocatalytic activity*. Applied Surface Science, 2018. 427: p. 262-272.
137. Wei, J., et al., *Effect of oil on the morphology and photocatalysis of emulsion electrospun titanium dioxide nanomaterials*. Applied Catalysis A: General, 2015. 499: p. 101-108.
138. Macak, J.M., et al., *Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts*. Small, 2007. 3(2): p. 300-4.
139. Baiocchi, C., et al., *Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2002. 214(2): p. 247-256.
140. Chen, T., et al., *Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization ion-trap mass spectrometry*. J Am Soc Mass Spectrom, 2008. 19(7): p. 997-1003.
141. Dutta, P.K., et al., *Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions*. J Colloid Interface Sci, 2004. 278(2): p. 270-5.
142. Bang, S., et al., *Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent*. Chemosphere, 2005. 60(3): p. 389-97.
143. Pena, M., et al., *Adsorption Mechanism of Arsenic on Nanocrystalline Titanium Dioxide*. Environmental Science & Technology, 2006. 40(4): p. 1257-1262.
144. Ding, Z., et al., *Novel mesoporous FeAl bimetal oxides for As(III) removal: Performance and mechanism*. Chemosphere, 2017. 169: p. 297-307.
145. Yu, Y., et al., *Cerium oxide modified activated carbon as an efficient and effective adsorbent for rapid uptake of arsenate and arsenite: Material development and study of performance and mechanisms*. Chemical Engineering Journal, 2017. 315: p. 630-638.
146. Dutta, P.K., et al., *Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals*. Environmental Science & Technology, 2005. 39(6): p. 1827-1834.
147. Guan, X., et al., *Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2012. 215-216: p. 1-16.
148. Yang, J., et al., *A comparative study on the photocatalytic behavior of graphene-TiO₂ nanostructures: Effect of TiO₂ dimensionality on interfacial charge transfer*. Chemical Engineering Journal, 2018. 334: p. 907-921.
149. Li, Y., et al., *Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles*. ACS Nano, 2012. 6(6): p. 5164-73.
150. Zhang, W., W. Zeng, and B. Miao, *Preparation of SnO₂ nanoflower with porous nanosheet via a one-step hydrothermal method*. Materials Letters, 2015. 158: p. 377-379.
151. Yan, J., et al., *Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of SnO₂ nanowire array and pinecone-like nanoparticles on ITO substrate*. Materials Letters, 2016. 165: p. 243-246.

152. Inderan, V., et al., *Synthesis and characterisations of SnO₂ nanorods via low temperature hydrothermal method*. Superlattices and Microstructures, 2015. 88: p. 396-402.
153. Vuong, D.D., et al., *Synthesis of SnO₂ micro-spheres, nano-rods and nano-flowers via simple hydrothermal route*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2011. 44(2): p. 345-349.
154. Wang, L., et al., *Synthesis of hierarchical SnO₂ nanostructures assembled with nanosheets and their improved gas sensing properties*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. 188: p. 85-93.
155. Zhang, L. and Y. Yin, *Hierarchically mesoporous SnO₂ nanosheets: Hydrothermal synthesis and highly ethanol-sensitive properties operated at low temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. 185: p. 594-601.
156. Begum, S., T.B. Devi, and M. Ahmaruzzaman, *l-lysine monohydrate mediated facile and environment friendly synthesis of SnO₂ nanoparticles and their prospective applications as a catalyst for the reduction and photodegradation of aromatic compounds*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. 4(3): p. 2976-2989.
157. Tan, L., L. Wang, and Y. Wang, *Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties*. Journal of Nanomaterials, 2011. 2011: p. 1-10.
158. Wang, J., H. Fan, and H. Yu, *Synthesis of hierarchical flower-like SnO₂ nanostructures and their photocatalytic properties*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2016. 127(2): p. 580-584.
159. Yan, L., et al., *Mechanistic study of simultaneous arsenic and fluoride removal using granular TiO₂ -La adsorbent*. Chemical Engineering Journal, 2017. 313: p. 983-992.
160. Xiang, Q., J. Yu, and P.K. Wong, *Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts*. J Colloid Interface Sci, 2011. 357(1): p. 163-7.
161. Asmel, N.K., et al., *High concentration arsenic removal from aqueous solution using nano-iron ion enrich material (NIEM) super adsorbent*. Chemical Engineering Journal, 2017. 317: p. 343-355.

APÉNDICES

Anexo A. Curvas de calibración para la cuantificación de especies reactivas de oxígeno

Las siguientes figuras muestran las curvas de calibración realizadas y empleadas para llevar a cabo la cuantificación de las especies reactivas de oxígeno, incluyendo los radicales $\bullet\text{OH}$ y el oxígeno singlete $^1\text{O}_2$.

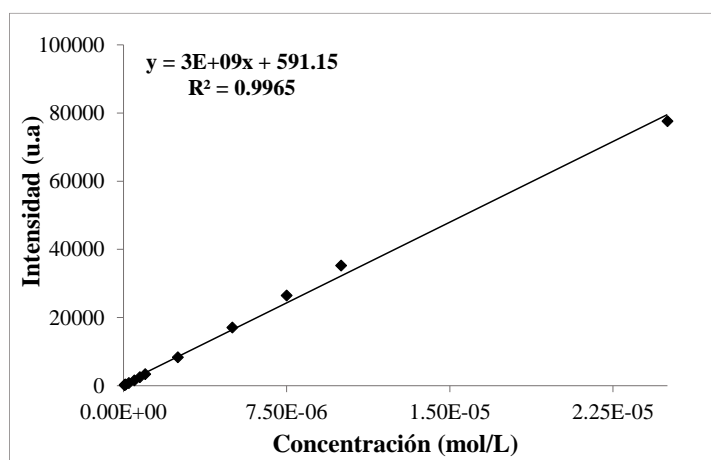


Figura A1. Curva de calibración del ácido 2-hidroxitereftálico para cuantificación de radicales $\bullet\text{OH}$.

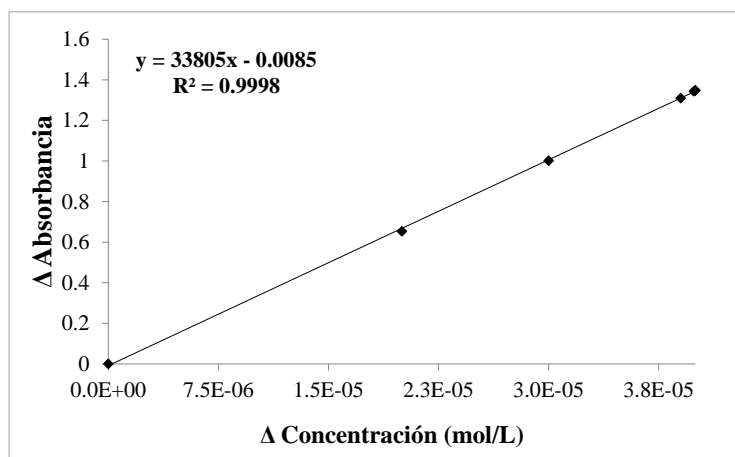


Figura A2. Curva de calibración de la N, N-p-nitrosodimetilanilina para cuantificación de $^1\text{O}_2$ a través del test de histidina.

Anexo B. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de los contaminantes.

Las siguientes figuras muestran las curvas de calibración empleadas para determinar la concentración durante el tiempo de reacción de cada uno de los contaminantes estudiados en las reacciones fotocatalíticas, como NM, RhB y As en sus respectivas especies de As(III) y As(V).

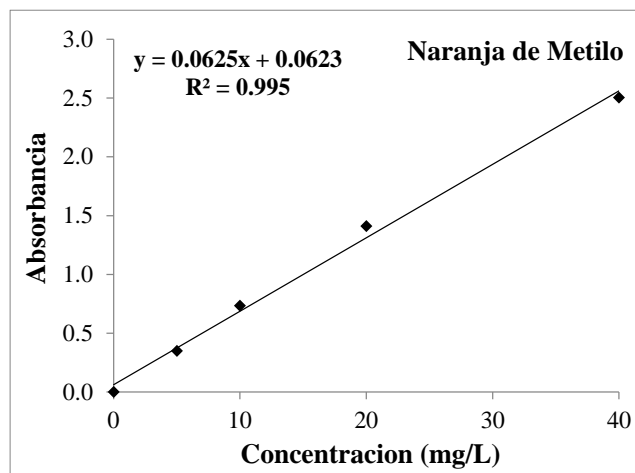


Figura A3. Curva de calibración para medición de la concentración de Naranja de Metilo.

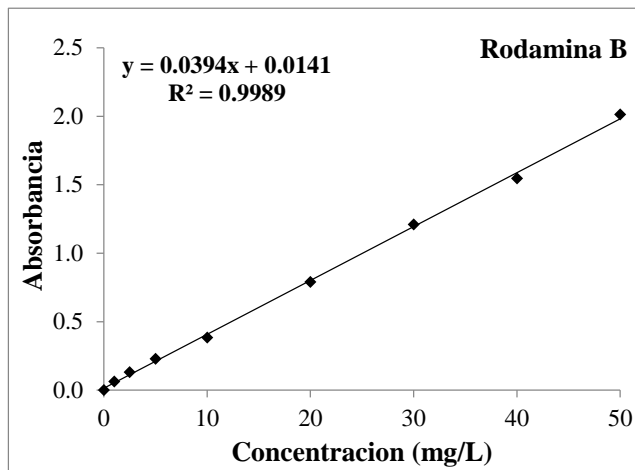


Figura A4. Curva de calibración para la determinación de la concentración de Rodamina B.

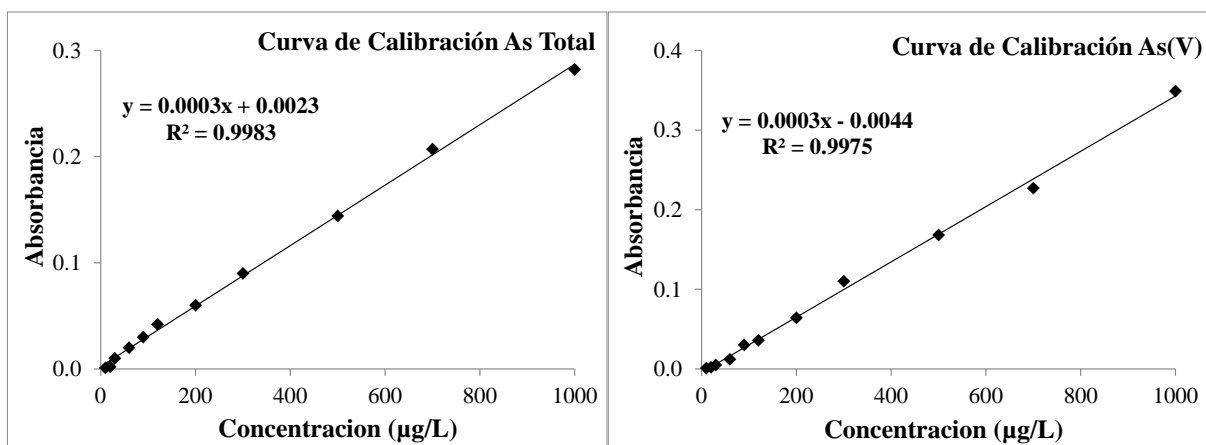


Figura A5. Curva de calibración para medición de As_{Total} y $As(V)$.

Anexo C. Mecanismo de degradación del naranja de metilo

A fin de determinar la ruta de degradación del colorante NM y cuales especies de oxígeno intervienen en su mecanismo de degradación. Se realizaron medidas por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa (UHPLC-MS) para identificar los posibles intermediarios y así demostrar el camino de degradación de la molécula.

Para identificar los productos intermedios formados después de la reacción fotocatalítica del naranja de metilo, se realizó un análisis cromatográfico utilizando un equipo UHPLC marca Eksigent, con autosampler y horno para columna (C18, 4.6 × 150 mm, 5 µm) con una fase móvil de acetonitrilo / ácido acético al 0.1% (70/30, v / v) a un flujo de 1 mL/min. El volumen de la muestra de inyección fue de 20 µL. Los análisis de espectrometría de masas se realizó en el modo de iones negativos se realizaron en un espectrómetro de masas con trampa de iones marca ABSciex, modelo Triple Quad 4500, en un rango de masa de m/z: 60-400. Los productos de degradación se identificaron mediante la comparación de los espectros de masas de los metabolitos en función de su patrón de fragmentación con lo reportado en la literatura.

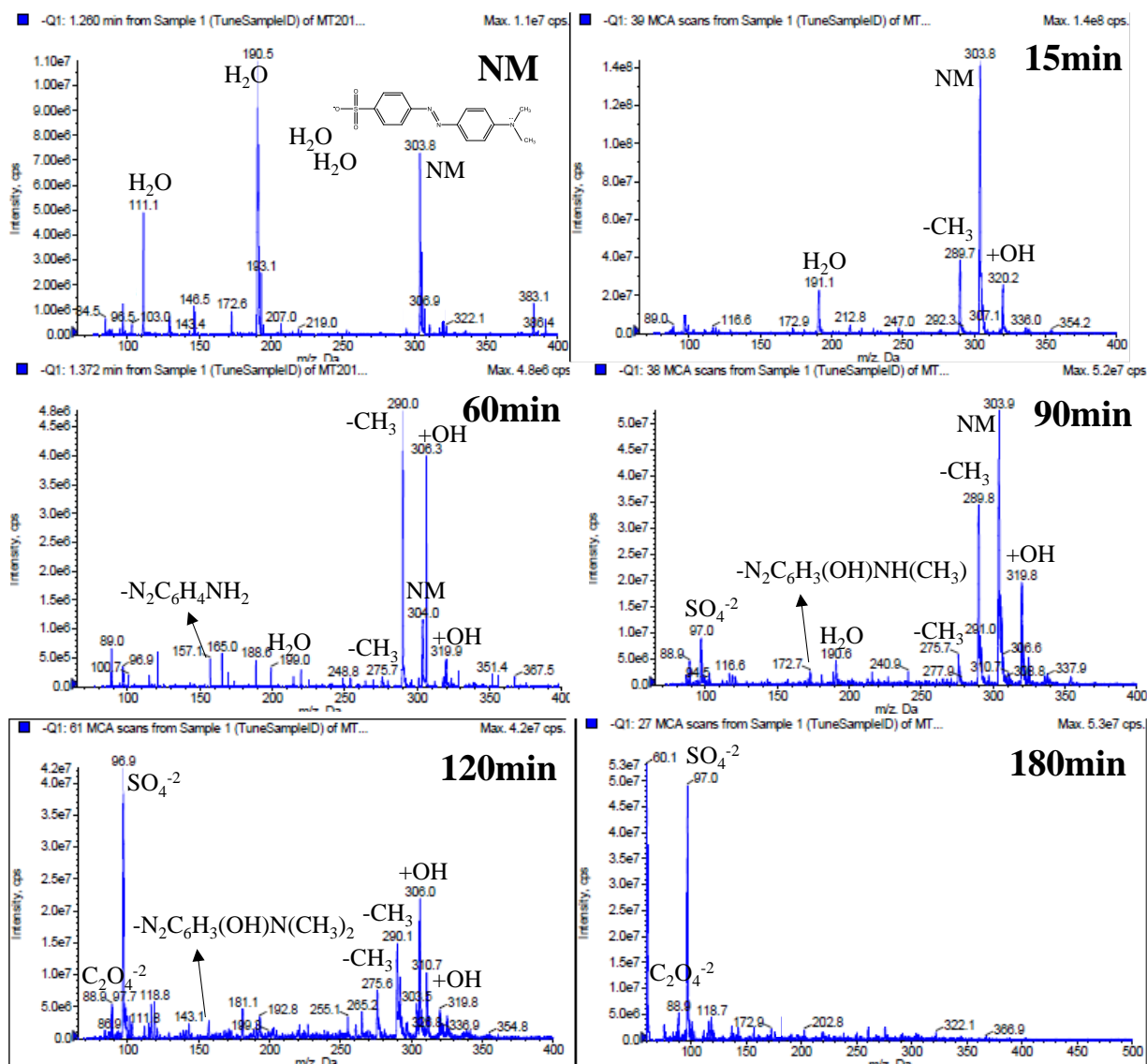


Figura A6. Cromatogramas de los productos formados en la degradación del NM.

Anexo D. Caracterización de las nanopartículas 0D de TiO₂ (TNP-0D) post-reacción de la oxidación de As(III) y simultánea adsorción de As(V) por

A fin de entender a mayor profundidad el comportamiento de adsorción de las nanopartículas de TiO₂ hacia la especie de As(V) fotogenerada por del proceso de oxidación, se realizó un estudio de adsorción de As(V) al mismo pH de trabajo, sin irradiación. En la Figura A7 se muestra el resultado de esta cinética de adsorción, en la cual se puede apreciar la alta capacidad de adsorción de estas nanoestructura, en sólo 15 min de contacto logró adsorber el 100% de la solución de As(V), es decir, 1000 ppb de este contaminante fueron removidos en cortos tiempos de reacción. Otorgándole a este material una propiedad bifuncional, de fotocatalizador y adsorbente simultáneamente.

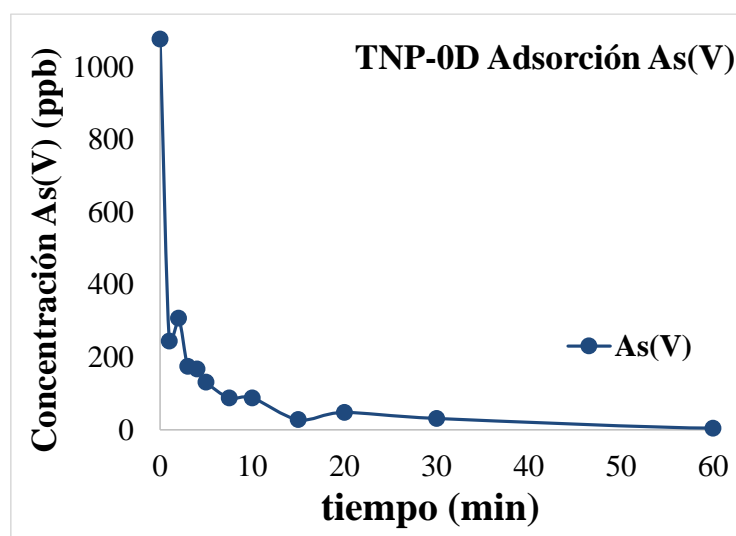


Figura A7. Cinética de adsorción de As(V) (sin irradiación) sobre la superficie de las nanopartículas de TiO₂.

El gráfico de potencial zeta versus pH se da en la Figura A8. Se puede ver en la figura que la carga superficial negativa aumenta a medida que aumenta la alcalinidad del medio, lo que indica que las estructuras 0D al pH neutro de trabajo presenta una carga superficial negativa; este hecho indica que la alta capacidad de adsorción que presenta las nanopartículas de TiO₂ hacia la especie también negativa de As(V) (HAsO₄²⁻) fotogenerado, no es debido a fuerzas de atracción electrostática. Ya que al pH de trabajo se ejerce una fuerza contraria, es decir, una fuerte repulsión electrostática entre la superficie negativa del sólido y la especie oxianiónica de As(V).

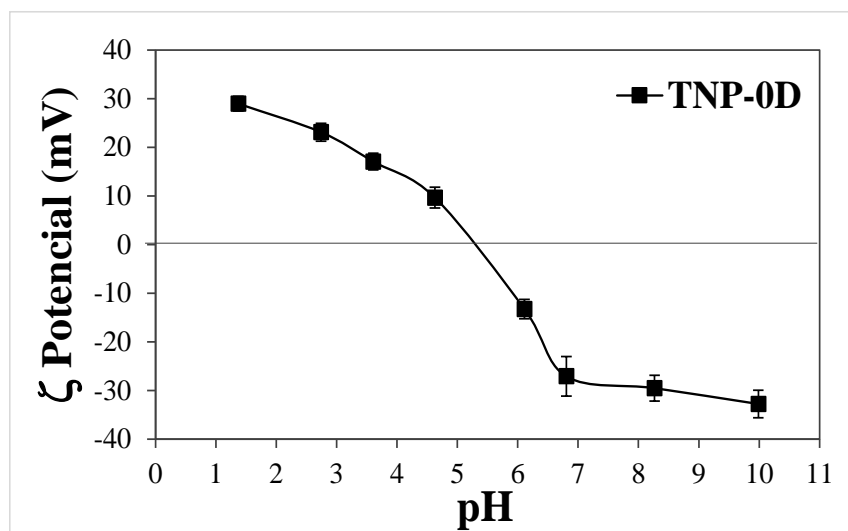


Figura A8. Efecto del pH sobre el potencial zeta de las nanopartículas de TiO_2 .

Como fue demostrado con la caracterización de potencial zeta, la capacidad de adsorción de las nanopartículas hacia la especie negativa de As(V) no ocurre por atracción electrostática. En la búsqueda de una posible explicación a este comportamiento se realizaron análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) antes y después de la reacción de foto-oxidación, señalados en la Figura A9. Estos espectros indican que el grupo hidroxilo en la superficie del TiO_2 (Ti-OH) desempeñó un papel clave en la adsorción del arseniato.

Como puede observarse en el espectro la señal correspondiente a Ti-OH que aparece en 531.2 eV disminuyó en un 70% después de la reacción, esto puede ser atribuido a que durante la reacción los grupos OH superficiales (Ti-O-H) pueden ser reemplazados por especies de arsénico (Ti-O-As), formando un complejo superficial bidentado de arseniato [144, 145]

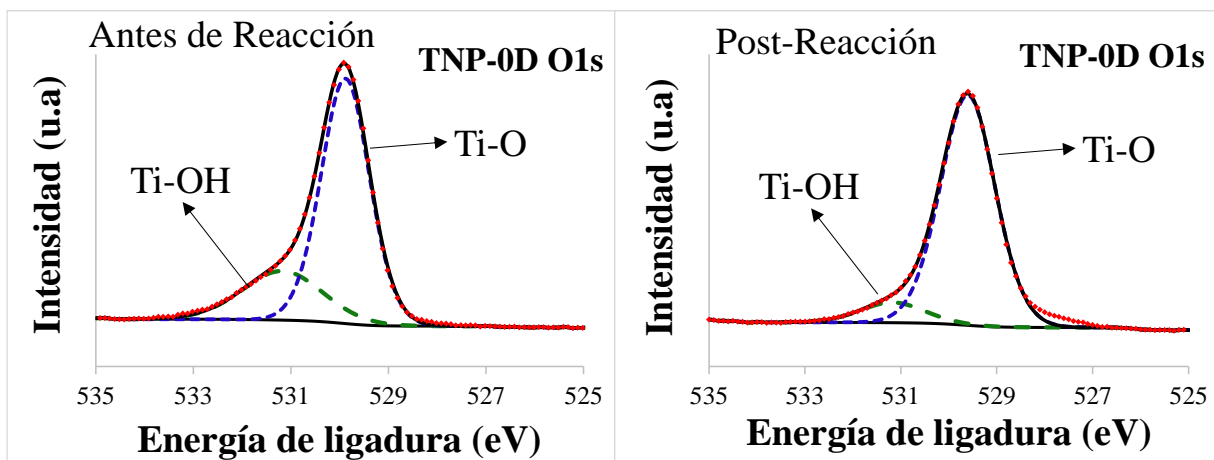


Figura A9. Espectros de XPS de O 1s del fotocatalizador TNP-0D antes y después de la reacción foto-oxidación de As(III).

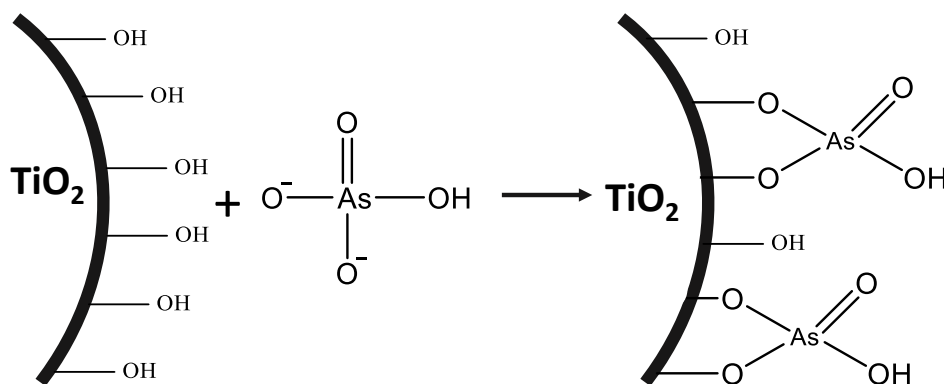


Figura A10. Diagrama esquemático del mecanismo de adsorción de As(V) HAsO_4^{2-} sobre la superficie de TNP-0D.

Anexo E. Cinética de adsorción de As(III) sobre las nanopartículas 0D de SnO₂

Las reacciones fotocatalíticas se componen de dos pasos consecutivos. En primer lugar, sin irradiación se lleva a cabo la interacción del contaminante con el fotocatalizador lo que podría conllevar a un proceso de adsorción en la superficie del material; y como segundo paso bajo irradiación comienza la foto-oxidación del contaminante. Por lo tanto, la eficiencia general del proceso fotocatalítico viene dado por el comportamiento del material frente a ambos procesos. Es por ello que la capacidad de adsorción del material debe ser estudiado detalladamente, ya que es el paso inicial de la fotocatalisis.

Cuando se realizaron los ensayos preliminares de adsorción de arsenito (As(III)) sobre las nanopartículas 0D de SnO₂, se empleó la misma carga fotocatalizador (0.4g/L) que la usada en los experimentos realizados con TiO₂. Pero los resultados demostraron una mayor afinidad entre el SnO₂ y especie neutra de As(III) H₃AsO₃⁰, como se puede ver en la Figura A11 en los primeros 60 minutos de contacto las SnNP-0D mostraron un porcentaje de adsorción mayor al 90%. Por los diversos motivos que ya han sido explicados, esta elevada capacidad de adsorción podría tener un efecto inhibitor sobre la actividad fotocatalítica. Razón por la cual se disminuyó la carga de material a la mitad (0.2g/L) a fin de disminuir también la cantidad de contaminante adsorbido, alcanzando ahora porcentajes de adsorción óptimos para fotocatalisis.

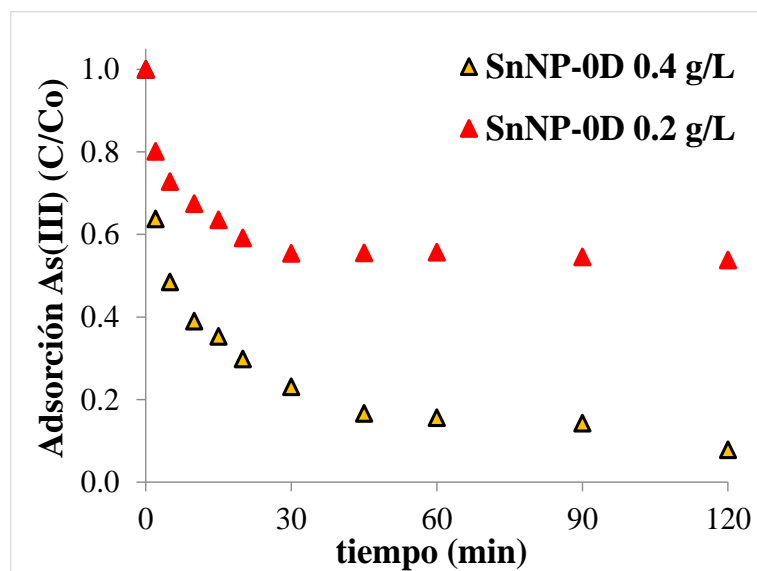


Figura A11. Cinética de adsorción en la oscuridad del As(III), con una Co de 1000 µg/L empleando SnNP-0D, con cargas de 0.4 y 0.2 g/L.

Anexo F. Correlación entre la actividad fotocatalítica, la generación de ROS y la unidad dimensional de las estructuras de SnO₂

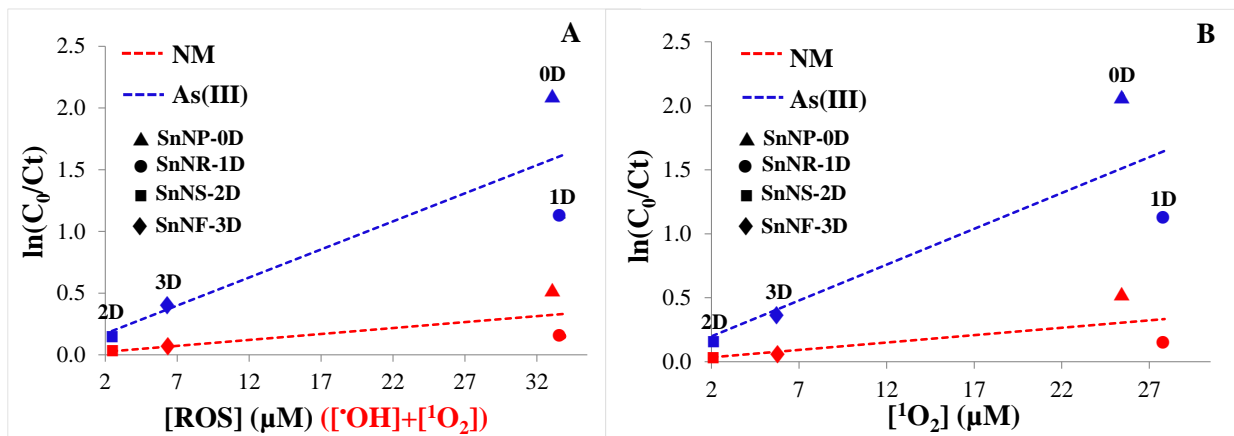
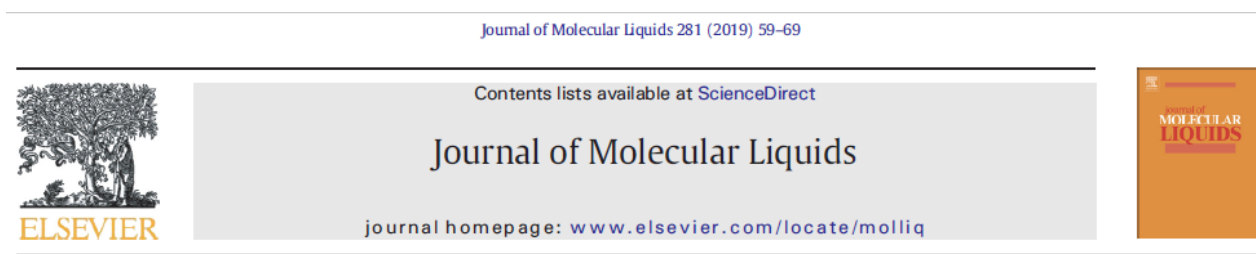


Figura A12. Relación entre la velocidad de foto-oxidación de NM y As(III) y la concentración de los ROS fotogenerados según la dimensionalidad del material de SnO₂ (A) concentración total de ROS $[\text{ROS}] = [\cdot\text{OH}] + [^1\text{O}_2]$, (B) solo considerando [$^1\text{O}_2$].

Con los datos resultantes de actividad fotocatalítica para el NM y el As(III), junto a los obtenidos en la cuantificación de ambas especies de oxígeno $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$, se intentó establecer una correlación tomando en consideración la dimensionalidad 0D, 1D, 2D y 3D del material de SnO₂. Sin embargo, como se puede apreciar claramente en la Figura A12, la velocidad de oxidación de cada contaminante y las concentraciones molares promedio de los ROS totales (sumatoria de la concentración de $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$) no mostró una linealidad. Al evaluar la correlación de cada especie por separado, la relación entre la generación de $^1\text{O}_2$ y la velocidad de foto-oxidación tampoco mostró un buen ajuste lineal. Sin embargo, la correlación con los $\cdot\text{OH}$ fotogenerados si mostró una dependencia lineal tanto con la velocidad de oxidación como con la dimensionalidad del material. Esto indica que ambas reacciones de oxidación están principalmente dirigidas por lo $\cdot\text{OH}$ más que por la cantidad de $^1\text{O}_2$.

Publicaciones derivadas del proyecto de tesis doctoral

El capítulo 4 de la presente tesis derivó en una publicación titulada “*The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity*”, la que se encuentra publicada en la revista *Journal of Molecular Liquids*, 281 (2019) 59–69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.070>



The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity

Maibelin Rosales^{a,b,c,*}, Tamara Zoltan^c, Ciro Yadarola^c, Edgar Mosquera^{d,e}, Francisco Gracia^{a,**}, Andreina García^b

^a Department of Chemical Engineering, Biotechnology and Materials, Universidad de Chile, Beauchef 851, 8370456 Santiago, Chile

^b Advanced Mining Technology Center (AMTC), Universidad de Chile, Av. Tupper 2007, 8370451 Santiago, Chile

^c Photochemistry Laboratory, Chemistry Centre, Venezuelan Institute for Scientific Research (IVIC), 1020-A Caracas, Venezuela

^d Department of Physics, Universidad del Valle, A.A. 25360 Cali, Colombia

^e Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Universidad del Valle, A.A. 25360 Cali, Colombia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 November 2018

Received in revised form 14 January 2019

Accepted 13 February 2019

Available online 14 February 2019

Keywords:

Morphology

One-dimensional (1D) TiO₂ nanostructures

Reactive oxygen species (ROS)

Photocatalytic activity

Oxygen vacancies (Ov)

ABSTRACT

The influence of morphology in one-dimensional (1D) TiO₂ nanostructures—specifically nanotubes (TNT), nanofibers (TNF), nanorods (TNR), and nanowires (TNW)—on the photogeneration of reactive oxygen species (ROS) and the resulting effect on photocatalytic activity were investigated. 1D TiO₂ nanostructures were obtained by hydrothermal route, by employing changes in the crystalline phase of TiO₂ precursor and reaction temperature as the morphology-controlling factors. Morphological, structural, textural, and optical properties were studied using scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, BET surface area analysis, diffuse reflectance and photoluminescence spectroscopy. The photochemical behaviour of these 1D TiO₂ nanostructures was evaluated through ROS quantification including ¹O₂ and •OH, and it was found that TNF exhibits the highest amount of generated ROS, the following tendency was observed: TNF > TNT > TNR > TNW. In addition, the photocatalytic activity for degrading methyl orange (MO) under visible light was studied, and a similar tendency was found. The results showed a more intense photoluminescence emission spectra signal for TNF, suggesting a higher concentration of superficial defects associated with oxygen vacancies (Ov), the same trend on the resulting Ov amount was established. Finally, a correlation between 1D morphology, ROS photogeneration as well as photocatalytic properties was determined. The results suggest the amount of Ov on each material acts as active sites that improve the production of ROS as well as the photocatalytic activity. These results unveiled that generation of ROS is mainly dependent on the morphology type of 1D TiO₂ nanostructures, significantly affecting the photocatalytic activity of nanomaterial.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Publicaciones en libros o revistas derivadas de trabajos de colaboración

- C. Navas-Cárdenas, H. Murillo, M. Rosales, C. Ron, F. Muñoz. Book: “New Technologies for Electrochemical Applications”. Chapter 12: “*Materials involved in electrocoagulation process for industrial effluents*”, 1st edition, (2019). CRC Press. ISBN 9780367190675.
- B. Rodríguez, D. Oztürk, M. Rosales, M. Flores, A. García. “*Antibiofouling thin-film composite membranes (TFC) by in situ formation of Cu-(m-phenylenediamine) oligomer complex*”. Journal of Material Science, 53 (2018) 6325-6338.
- A. García, B. Rodríguez, D. Oztürk, M. Rosales, D.I. Díaz, A. Mautner. “*Incorporation of CuO nanoparticles into thin-film composite reverse osmosis membranes (TFC-RO) for antibiofouling properties*”. Polymer Bulletin, (2017) 1-17.
- T. Zoltan, M. Rosales, C. Yadarola. “*Reactive oxygen species quantification and their correlation with the photocatalytic activity of TiO₂ (anatase and rutile) sensitized with asymmetric porphyrins*”. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4 (2016) 3967-3980.
- A. García, B. Rodríguez, D. Oztürk, M. Rosales, C. Paredes, F. Cuadra, S. Montserrat “*Desalination performance of antibiofouling reverse osmosis membranes*”. Modern Modern Environmental Science and Engineering, 2 (2016) 481-489.

Participación en conferencias / charlas invitadas

- M. Rosales. “*Fotonanomateriales para Remoción de Arsénico en agua*”. Presentación Oral - Charla invitada. Seminario: Gestión Eficiente del Recurso Hídrico. Un Desafío frente al Cambio Climático. Julio 2019, Universidad de Atacama, Vallenar - Chile.
- M. Rosales. “*Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para Semiconductores Nanoestructurados*”. Presentación Oral - Charla invitada. V Escuela técnicas de caracterización en baja dimensionalidad. Julio 2019, Santiago - Chile.
- M. Rosales. “*Arsenic removal in water using TiO₂ nanomaterials under solar light irradiation*”. Presentación Oral - Charla invitada. Workshop: Técnicas para Remediación de Arsénico. Junio 2018, Santiago - Chile.

- M. Rosales, J. Orive, B. Rodríguez, F. Gracia, A. García. "*Arsenic removal in wáter using TiO₂ nanomaterials under solar light irradiation*". Presentación Oral. Water Congress 2018. Mayo 2018, Santiago - Chile.
- M. Rosales, T. Zoltan, C. Yadarola, A. García, E. Mosquera. Presentación Oral. "*Materiales nanoestructurados metal-óxido con aplicaciones fotocatalíticas*". III Taller Conversión de Energía Solar y Térmica. Octubre 2016, Antofagasta - Chile.
- M. Rosales, T. Zoltan, C. Yadarola, A. García, E. Mosquera. "*Crecimiento controlado de nanoestructuras 1D de TiO₂ y su efecto en la degradación fotocatalítica de colorantes textiles*". Presentación Oral. IV Congreso Nacional de Nanotecnología 2016. Septiembre 2016, Olmúe - Chile.

Estadía de investigación doctoral

McGill University, Montreal, Canadá. Department of Mining and Materials Engineering. Profesor responsable. Dr. Raynald Gauvin. Período: Julio 2018 - Enero 2019.

Otros

Beca de Doctorado nacional CONICYT 21151390