



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

USO DE TiO_2 MODIFICADO EN SUPERFICIE CON NANOPARTÍCULAS MONO- Y BI-METÁLICOS DE AU, AG Y CU PARA LA REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

CARMEN YOANELLY GONZÁLEZ EUROPA



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M en C.V. María Isabel Gracia Mora

VOCAL: Dr. Rodolfo Zanella Specia

SECRETARIO: Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

1er. SUPLENTE: Dra. Nuria Esturau Escofet

2° SUPLENTE: M en C.V. Héctor Ariel Rico Morales

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE MATERIALES Y NANOCIENCIAS

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET), UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

SUSTENTANTE:

Carmen Yoanelly González Europa

DEDICATORIAS

A mi madre Carmen Europa Guerrero, por la incondicional confianza y apoyo brindado en los momentos más difíciles, que sin duda alguna has demostrado tu amor celebrando mis triunfos y apoyándome en mis fracasos, tus consejos y ayuda han sido fundamentales, es un orgullo ser tu hija.

A mi padre Juan Manuel González Muñoz, por tus consejos y esfuerzo en todos estos años porque gracias a ti he logrado cosas maravillosas, como en todos mis logros en éste has estado presente.

A Naty, posiblemente en este momento no entiendas mis palabras, pero cuando seas capaz quiero que te des cuenta de lo que significas para mí. Eres la razón de que me levante cada día, de esforzarme por el presente y el mañana, eres mi principal motivación e inspiración.

A Luis, por tu paciencia, por tu dedicación a nuestra familia, por tu amor y por ser tal y como eres. Gracias por ayudarme a hacer posible un logro más; el cual no será el último pero quizá el más importante, te amo mucho.

A Josefina Jaime y Marcelo Arias como muestra de mi cariño y agradecimiento por todo el apoyo brindado y amor hacia mi nueva familia, porque hoy veo llegar a su fin una de las metas de mi vida les agradezco todos los consejos que me han dado.

A Juan Carlos porque además de ser un excelente asesor de tesis has sido un gran amigo que me ha aconsejado cuando más lo he necesitado, fue un privilegio ser tu alumna.

A Edwin, Yara y Coco por todas esas comidas, risas y apoyo en momentos difíciles.

A Lupita, Fer, Denisse y Marina por ser mis confidentes y mejores amigas durante tantos años.

A Brenda y Rocío, excelentes químicas y mejor aún excelentes amigas.

A Daniel y Aarón por apoyarme en los momentos más difíciles de la carrera, sin ustedes muchachos me hubiera derrumbado en el momento menos esperado.

A Paco Vega, my metalhead angel, touch me it's to easy to leave me all alone with my memory of my days in the sun if you touch me you'll understand what happiness is look a new day has begun, un beso hasta el cielo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, Institución que me permitió crecer profesionalmente y de la cual estoy orgullosa de formar parte.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por permitirme usar sus instalaciones además del apoyo brindado por sus académicos y personal.

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) por permitirme usar sus instalaciones.

Al Laboratorio de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería por permitirme usar sus instalaciones.

A los proyectos CONACYT ciencia básica No. 130407 y PAPIIT (DGAPA-UNAM) IN103513 por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto.

A los técnicos:

Roberto Hernández del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la UNAM.

Iván Puente del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM.

Contenido

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	5
1.1. Recursos hídricos.....	5
1.2. Agricultura y contaminación	6
1.3. Plaguicidas.....	11
1.4. Atrazina	13
1.5. Procesos Avanzados de Oxidación	16
1.6. Fotocatálisis.....	20
1.7. Dióxido de titanio como fotocatalizador.....	24
1.8. Depósito de nanopartículas metálicas para mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores.....	27
1.9. Análisis por Cromatografía Líquida acoplada a Espectrometría de Masas (LC-MS)	30
1.10. Técnicas de caracterización de materiales modificados en superficie.....	31
1.10.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	31
1.10.2. Difracción de Rayos X.....	32
1.10.3. Análisis elemental, Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	33
1.10.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	34
1.10.5. Método de Braunauer-Emmett-Teller (BET).....	35
1.10.6. Espectroscopia UV-visible	36
1.10.7. Fotoluminiscencia	38
OBJETIVO GENERAL	40
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
HIPÓTESIS	40
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA	41
2.1. Síntesis de los materiales fotocatalíticos	41
2.2. Depósito en superficie de nanopartículas de metales nobles	41
2.3. Depósito de oro y cobre.....	42
2.4. Depósito de plata	43
2.5. Depósito de nanopartículas bi-metálicas sobre TiO ₂	44
2.6. Caracterización de los fotocatalizadores	45
2.6.1. Caracterización física.....	45
2.6.2. Caracterización química	46

2.6.3.	Caracterización óptica	46
2.7.	Pruebas fotocatalíticas	47
2.7.1.	Fotocatálisis con luz UV	47
2.7.2.	Fotocatálisis con luz solar simulada	48
2.8.	Determinación de la concentración de atrazina	50
2.9.	Determinación de la mineralización.....	52
2.10.	Identificación de los sub-productos de degradación generados en la fotocatalisis por luz UV	53
2.11.	Determinación de la toxicidad en el efluente de fotocatalisis con luz solar simulada	53
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		55
3.1.	Caracterización de los materiales fotocatalíticos.....	55
3.1.1.	Caracterización física.....	55
3.1.2.	Caracterización química	58
3.1.3.	Caracterización óptica	63
3.2.	Pruebas de degradación fotocatalítica.....	69
3.2.1.	Adsorción de atrazina sobre el catalizador	69
3.2.2.	Determinación de la carga óptima de metal sobre TiO ₂	71
3.2.3.	Cinéticas de degradación fotocatalítica de atrazina con luz UV usando los materiales óptimos	74
3.2.4.	Comparación de los métodos de análisis	77
3.2.5.	Mineralización de atrazina con luz UV usando los materiales óptimos.....	80
3.2.6.	Degradación de atrazina en ensayos de fotocatalisis con luz solar simulada.....	83
3.2.7.	Mineralización de atrazina en ensayos de fotocatalisis con luz solar simulada	90
3.3.	Determinación de los sub-productos de degradación de atrazina en el proceso de fotocatalisis con luz UV	92
3.4.	Determinación de la toxicidad del agua producida tras las pruebas de fotocatalisis.....	94
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		97
REFERENCIAS.....		98

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Recursos hídricos

Cerca de tres cuartas partes de la superficie terrestre está cubierta por agua, el 97% es agua salada en océanos y mares (Trueba, 2012). La mayor cantidad de agua dulce se encuentra en los glaciares o aguas subterráneas hasta los 1000 metros de profundidad, dejando un porcentaje muy bajo para el agua de lagos y ríos (Figura 1). La distribución de agua en la Tierra no es equitativa y aunque en algunas regiones se cuente con agua suficiente para cubrir las necesidades de cada individuo en muchas otras no la hay (Fernández *et al.*, 2008).

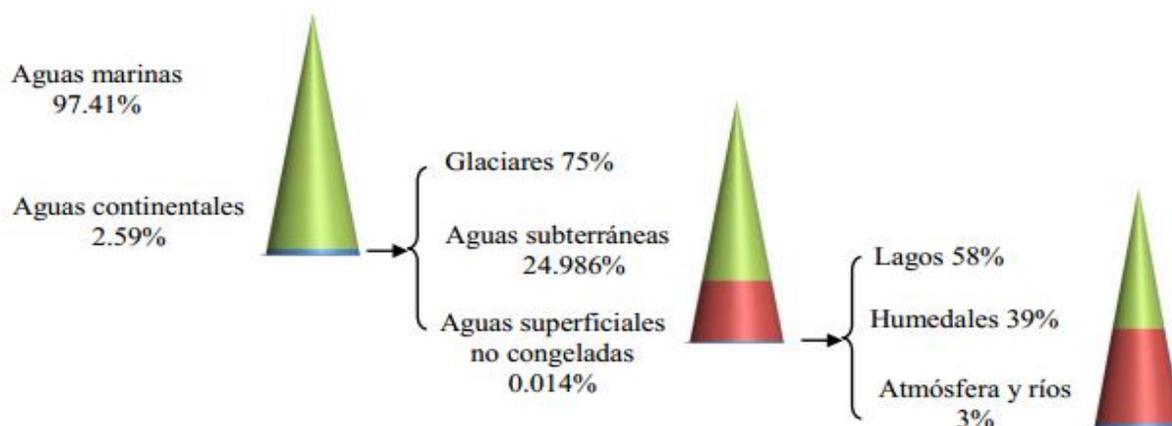


Figura 1. Distribución del agua en la Tierra (Trueba, 2012)

América del Sur cuenta con cerca del 26% de los recursos hídricos mundiales. La disponibilidad de agua dulce en algunos países Latinoamericanos muestra gran heterogeneidad, desde 1,319 m³ por habitante en Haití hasta 56,179 m³ por habitante en Perú (Tabla 1); México, por su parte cuenta con 3,651 m³ *per cápita* de agua dulce. Anualmente se extrae el 17.5% de este recurso, por lo que es el segundo país en América Latina con mayor porcentaje de extracción anual. Del agua extraída, el 77% para fines agrícolas (Fernández *et al.*, 2008). En la actualidad, cerca del 40% de la población mundial vive en áreas con problemas hídricos de un nivel moderado a alto. Se estima que para el año 2025 dos tercios

de la población mundial vivirá en áreas que enfrenten alto estrés hídrico (Fernández *et al.*, 2008; Jiménez-Cisneros, 2001).

Tabla 1. Extracción estimada de agua dulce en países latinoamericanos. (Fernández, 2008)

Agua Dulce			
Recursos internos renovables		Extracción anual	
País	Metros cúbicos per cápita	% del total de los recursos	% para la agricultura
Argentina	6889	4	66
Bolivia	31054	0.3	57
Brasil	28037	0.7	55
Chile	52136	1.2	70
Colombia	46261	0.6	39
Costa Rica	24484	2.4	53
Cuba	3385	19.8	75
Ecuador	30291	3.6	92
El Salvador	2881	5.5	55
Guatemala	7781	2.6	55
Haití	1319	8.6	78
Honduras	12877	1.2	58
Jamaica	3489	6.2	34
México	3651	17.5	77
Nicaragua	33221	0.7	84
Panamá	42578	0.3	51
Paraguay	14822	0.1	71
Perú	56179	1	85
Puerto Rico	1790	14	7
Rep. Dominicana	2144	16.6	64
Trinidad y Tobago	2874	6	9
Uruguay	17639	2.6	87
Venezuela	25451	0.7	44

1.2. Agricultura y contaminación

El agua, al ser un elemento importante en la generación de las riquezas necesarias para el desarrollo está involucrada en todas las actividades productivas; lo cual la convierte en un factor potenciador de la calidad de vida de

y bioquímica. La elevada tasa de uso de estos compuestos ha ocasionado que se encuentren residuos de los mismos en ríos, lagos y océanos. Los principales factores que influyen en el comportamiento ambiental de los herbicidas son las propiedades físicas y químicas de dichos compuestos (e.g., coeficiente de adsorción, solubilidad en agua, volatilidad, estabilidad), así como el tipo de aplicación (formulación, modo de aplicación, dosis, frecuencia). Los herbicidas se desplazan por la superficie terrestre arrastrados por el agua de lluvia y nieve derretida. De acuerdo a la Figura 3, estos contaminantes se abren paso hasta las aguas subterráneas, tierras húmedas, ríos, lagos y finalmente hasta los océanos en forma de sedimentos y cargas químicas transportados por los ríos (Hermann *et al.*, 2001).

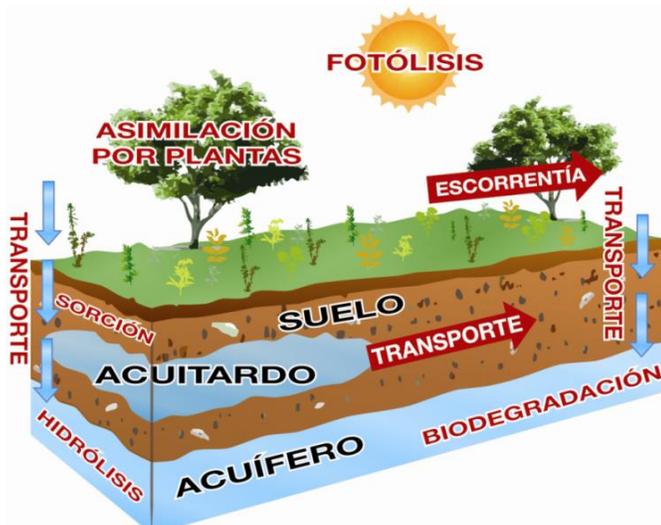


Figura 3. Procesos que afectan a los herbicidas en el ambiente

De la misma forma se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde plancton hasta las ballenas y animales del ártico (Trueba, 2012; Albert, 1998). La Figura 4 indica que los seres humanos no están exentos de esta contaminación, ya que los herbicidas se acumulan en diferentes medios que se encuentran en contacto con los humanos; por ejemplo varios herbicidas se adsorben en vegetales que forman parte de la ingesta humana y por estos medios son introducidos a los seres humanos; herbicidas como el diclorodifeniltricloroetano (DDT), aldrín, dieldrín, endrín, endosulfan y lindano, los cuales son ampliamente utilizados en cultivos de

las personas (Bastida *et al.*, 2001). El acceso a alimentos es un problema prioritario de nuestros tiempos, siendo la agricultura una parte importante de la economía a nivel mundial. La agricultura es el principal consumidor de agua dulce, ya que utiliza un promedio mundial del 70% de todos los suministros hídricos superficiales, y a su vez es el principal factor de contaminación y degradación de este recurso tanto de aguas superficiales como subterráneas teniendo por consecuencia la infiltración química y la erosión (Ongley, 1997). La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés), estima que 3 millones de personas que viven en países en vías de desarrollo mueren anualmente como consecuencia de enfermedades transmitidas por el agua (FAO, 2010). La contaminación agrícola de fuentes no localizadas, es decir, contaminantes que no tienen un punto claro de ingreso en los cursos de agua que lo reciben, establece una diversidad y relativa complejidad como se muestra en la Figura 2, lo que ocasiona disfunción de los ecosistemas así como pérdida de biodiversidad y contaminación de aguas subterráneas en su mayoría por Compuestos Orgánicos Persistentes ¹(COPs) (Crosby *et al.*, 1976).



Figura 2. Complejidad jerárquica de los problemas de calidad del agua relacionados con la agricultura

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos empleados en la agricultura como lo son los herbicidas ha dado origen a una creciente preocupación, debido a su grado variable de degradación fotoquímica, química

¹Compuestos Orgánicos Persistentes: son sustancias químicas que persisten en el medio ambiente, se acumulan en la cadena alimentaria y suponen un riesgo de causar efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente.

algodón, frijol, arroz, soya, sorgo y cártamo; en frutas como naranja, mango, melón, sandía y piña (Ongley,1997; FAO, 2010; Mayorga-Castañeda, 2010). Debido a su alta liposolubilidad, los herbicidas tienden a acumularse principalmente en el tejido celular subcutáneo así como en el componente graso de la leche materna y de la sangre (Mayorga-Castañeda, 2010).

Por otra parte, está el caso del glifosato (N—(fosfometil)glicina o comercialmente conocido como *Roundup*. Éste es un herbicida sintetizado y patentado por la compañía Monsanto en 1974, el cual se utiliza para controlar las plantas de hoja ancha como la amapola y caña de azúcar, también es empleado como regulador del crecimiento de plantas como el cacahuete o agente acelerador de maduración en el café. Se ha demostrado que el glifosato tiene efectos adversos a la salud como lo son daños genéticos (en células sanguíneas humanas) (Moslemi *et al.*, 2005; Hermann *et al.*, 2001), trastornos reproductivos (recuento espermático disminuido en ratas; aumento de la frecuencia de anomalías espermáticas en conejos) (INE, (URL); INEGI, (URL)), y carcinogénesis (aumento de la frecuencia de tumores hepáticos en ratas macho y de cáncer tiroideo en hembras así como el aumento a la mortalidad de las células placentarias (Moslemi *et al.*, 2005).

Los herbicidas pueden llegar al agua no sólo por prácticas agrícolas las cuales generan niveles de contaminación de hasta 10 µg/L (INE, 2000), también pueden hacerlo a través de aguas procedentes del aclarado de envases de herbicidas y equipos de aplicación, cuya concentración puede alcanzar los 100 mg/L (Moslemi *et al.*, 2005), y por las aguas de desecho provenientes de las plantas de fabricación de herbicidas que generan la mayor fuente de contaminación con hasta 1000 mg/L (FAO,2010).

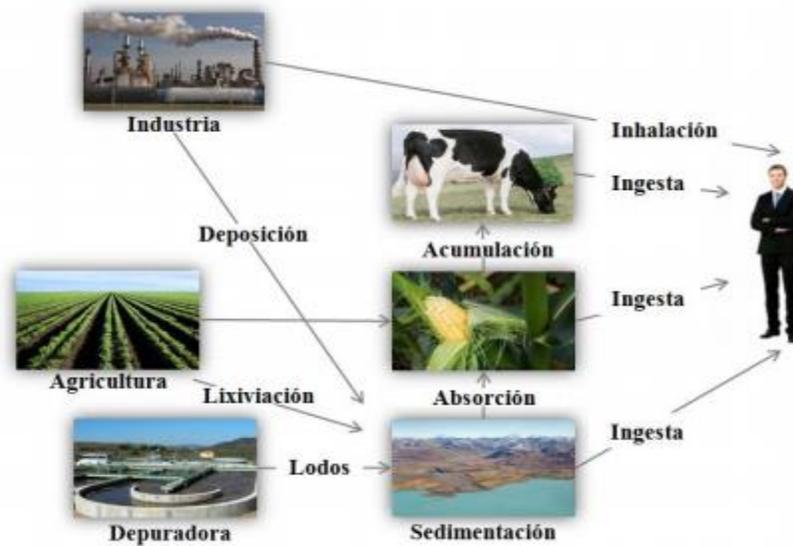


Figura 4. Procesos que afectan la distribución de herbicidas en el ambiente y por los cuales llegan al hombre (Blanco *et al.*, 2001)

Fernández Cirelli *et al* estima que cerca del 70% de los desechos industriales en los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento alguno, lo cual ha provocado daños severos en los ecosistemas de agua dulce. En México sólo el 22% del agua residual de uso doméstico y el 15% del agua de industria reciben algún tratamiento para su recuperación, el resto se vierte directamente en los cuerpos de agua (Jiménez-Cisneros, 2001).

En los países en vías de desarrollo, entre ellos México, la necesidad de producir alimentos en cantidad suficiente ha originado una expansión del riego así como una utilización cada vez mayor de herbicidas y fertilizantes (Dómenech *et al.*, 2001). Sin embargo, del total de herbicidas empleados en la agricultura, sólo el 1% del principio activo llega eficientemente a los cultivos para controlar o eliminar la plaga Bandala *et al.*, 2002), por lo que parte de estos agroquímicos puede lixivarse a través del suelo y los diferentes estratos de la zona no saturada, contaminando las aguas subterráneas (Jiménez-Cisnéros, 2001).

Los productos de degradación de algunos herbicidas son aún más tóxicos que los productos originales, un ejemplo claro es el AMPA (ácido aminometilfosfónico) principal producto de degradación del glifosato, ya que actúa como agente quelante de nutrientes vitales (INE, (URL)), interfiere con la fotosíntesis, lo que

reduce la eficiencia del uso del agua (INE, (URL); Mayorga-Castañeda, 2010), reduciendo los sistemas de raíces y provoca que las plantas liberen azúcares, lo que cambia el pH del suelo (Mayorga-Castañeda, 2010). En México se aplican anualmente 55,000 toneladas de plaguicidas²(INE, (URL)), de los cuales el 28.7% corresponde a herbicidas. La atrazina constituye el 12.8% de los herbicidas utilizados y ocupa el tercer lugar de uso en México (INEGI, (URL)).

1.3. Plaguicidas

Un plaguicida es cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga que alcance una capacidad letal amplia. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, desfoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto del deterioro durante el almacenamiento y transporte del producto (Bastida *et al.*, 2001; Konstantinou *et al.*, 2001)

Los plaguicidas se clasifican de acuerdo a sus características principales como la toxicidad, la vida media, la estructura química y uso. La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció en 1978 una clasificación basada en el grado de toxicidad, esto es, la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones en un periodo relativamente corto (Tabla 2). La toxicidad se mide a través de la dosis letal media (DL₅₀), la cual es una estimación estadística de la cantidad de una sustancia tóxica (mg/kg) por peso corporal, necesario para matar al 50% de los animales de experimentación, administrándola por vía oral o dérmica durante un periodo de tiempo determinado y seguimiento de periodo postexposición. Cuando la exposición a la sustancia tóxica es a través del aire o agua se le llama concentración letal media (CL₅₀) y se expresa en mg/L (Allinger, 1991).

Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad de acuerdo a la DL50 (Ramírez et al., 2001)

CLASE	TOXICIDAD	EJEMPLOS
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín.
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano, atrazina , 2,4-D
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Los plaguicidas también se clasifican de acuerdo a su vida media como permanente, persistente, moderadamente persistentes y no persistentes. Un compuesto es persistente de acuerdo a su capacidad de permanecer en un sustrato del ambiente en particular, después de que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó. Otra clasificación de los plaguicidas es de acuerdo a su estructura química, como se muestra en la Tabla 3, estos se clasifican en diferentes familias (Blanco et al., 2001, Ramírez et al., 2001).

Tabla 3. Clasificación de los plaguicidas según la familia química (Ramírez et al., 2001)

GRUPO	TIPO	EJEMPLOS
Organoclorados	Herbicida	DDT, aldrín, endosulfán, endrín, dicamba, HCB.
Organofosforados	Herbicida	Bromofos, dochlorvos, malatión.
Carbamatos	Herbicida	Carbaril, metomilo, propoxur.
Tiocarbamatos	Herbicida	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb.
Piretroides	Insecticida	Cipermetrina, fenvalerato, permetrín
Derivados bipyridilos	Herbicida	Cloromequat, diquat, paraquat
Compuestos clotofenoxi	Herbicida	2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-T, 2,4,5-TP, MCPA
Derivados de triazinas	Herbicida	Atrazina , cianazina, ácido cianúrico, metribuzin, propazina, simazina
Derivados de anilina	Herbicida	Acetoclor, alaclor, butaclor
Urea	Herbicida	Clortolurón, diurón, fenurón, sidurón.
Compuestos orgánicos del estaño	Herbicida	Cihexatina, dowco, plictrá
Compuestos inorgánicos	Herbicida	Arsénico, pentóxido, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo.
Compuestos de origen botánico	Herbicida	Rotenona, nicotina, aceite de canola

Dentro de los plaguicidas se encuentran los herbicidas, los cuales con productos químicos utilizados en la manipulación y control de vegetación indeseable, son compuestos de amplia aplicación, desde el uso en la agricultura para el control de malezas que disminuyen la calidad y cantidad de las cosechas, en el mantenimiento de áreas verdes, tratamiento de parques y jardines, espacios recreativos como campos de golf y vías férreas hasta el mantenimiento de grandes reservas de agua por ejemplo presas, embalses, diques, depósitos entre otros para el control de malas hierbas acuáticas como la *Scirpus lacustris* (Junco), *Tipha latifolia* (Totorá), *Zamia intergrifolia* (Zamia), *Potamogeton* (Rizos de agua) entre otras (Bastida *et al.*, 2001; Albert, 1998).

1.4. Atrazina

La atrazina es una molécula de la familia de las triazinas, cuyo nombre químico es 6-cloro-N₂-etil-N₄-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina, también es conocida comercialmente como Gesaprim 90, Aatrex 4L, Oleogesaprim, Zeazine, entre otros (INCHEM, (URL); NCBI, (URL)). La actividad más importante de este grupo de moléculas es la destrucción de plantas en los primeros estados de desarrollo, su aplicación se recomienda de diez a quince días después de la germinación. Las triazinas penetran la cutícula de las hojas, lo que les permite absorberse en las raíces. Estos herbicidas interfieren en el proceso de asimilación de CO₂ y la formación del almidón (FAO, 2010; INE, (URL)).

El grupo de los herbicidas s-triazinas incluye el amitrol (aminotriazol), la atrazina, la cianazina, la simazina y la trietazina. Las s-triazinas poseen gran estabilidad debido a la configuración electrónica de del anillo heterocíclico (Figura 5). Este sistema anular está estabilizado por electrones que tienden a localizarse cerca de los átomos de nitrógeno por lo que son susceptibles a un ataque neutrófilo debido a la deficiencia de electrones (EPA, (URL)).

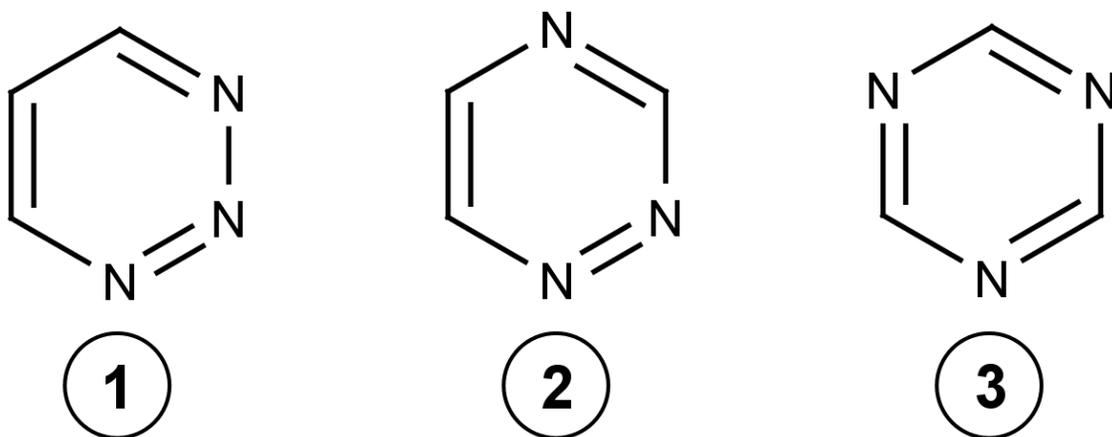


Figura 5. Estructuras de los tres isómeros de las triazinas 1) 1, 2,3 - triazina; 2)1, 2,4 – triazina; 3) 1, 3,5 – triazina (INCHEM, URL)

El uso de atrazina fue registrado por primera vez en 1958 y desde entonces ha sido ampliamente utilizada como herbicida para el control selectivo de malezas principalmente en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar en México (INE, 2000). La molécula de atrazina es moderadamente soluble y por ello moderadamente hidrófoba ($\log K_{ow}^3 = 2.61$), no presenta protonación de manera significativa a valores de ácidos de pH arriba de su pK_a^4 , el cual es de 1.7. No obstante, la atrazina es propensa a adquirir un carácter ligeramente polar en soluciones acuosas. Los principales productos de degradación de la atrazina en el suelo son la hidroxiatrazina, la desisopropilatrazina, la desetilatrazina y el ácido cianúrico.

A pesar de que la atrazina (Figura 6) esta considerada como un herbicida poco persistente, en condiciones frías y secas, esta molécula puede mantenerse durante más de un año debido a que no se absorbe fuertemente a las partículas de suelo teniendo una vida media de 60 a más de 100 días (EPA, 2012).

³ $\log K_{ow}$: coeficiente de reparto octanol – agua, es el cociente o razón entre las concentraciones de esa sustancia en una mezcla bifásica formada por dos disolventes inmiscibles en equilibrio (n-octanol y agua).

⁴ pK_a : es la fuerza que poseen las moléculas para disociarse.

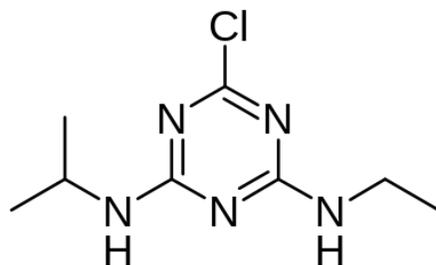


Figura 6. Fórmula estructural de la molécula de atrazina

La Tabla 2 indica las propiedades químicas y físicas de la atrazina y de acuerdo a éstas se puede indicar que este compuesto químico tiene un alto potencial de contaminación en agua subterránea a pesar de tener una solubilidad moderada en agua .

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas de la atrazina (INE,2012)	
Peso molecular	215.69 g/mol
Fórmula química	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Punto de fusión	175-177°C
Solubilidad en agua	34.7 mg/L a 26°C
Vida media en agua	30 días a 80 días a pH 4

De acuerdo a la toxicidad para los organismos y el medio ambiente la atrazina se clasifica como un herbicida tipo III, moderadamente tóxico, en los seres humanos provoca irritación severa de ojos, degeneración suprarrenal, espasmos musculares, daño en el material genético y cáncer de mama. En animales de experimentación en dosis letales ha causado congestión de pulmones, riñones, hígado, baso, cerebro y corazón hasta la muerte (CONAGUA, 2007; INE, (URL)).

Por este motivo se ha prohibido el uso de este herbicida en varios países europeos. Sin embargo, su uso no se ha restringido en la mayoría de los países Asiáticos, Africanos y Latinoamericanos, la Tabla 5 indica los países en los cuales el uso de la atrazina está tanto restringido como permitido.

Tabla 5. Situación legal sobre el uso de atrazina

<i>Región</i>	<i>País</i>	<i>Uso</i>	<i>Institución Reguladora</i>
Norteamérica	Estados Unidos	Restringido	USEPA, 2003
	Canadá	Permitido	PMRA, 2004
	México	Permitido	CICOPLAFEST, 2005
Europa	Italia, Alemania, Suecia, Austria, Francia, Finlandia, Dinamarca.	Prohibido	OJEU, 2004
	Bélgica, Irlanda, Luxemburgo, Reino Unido	Permitido	OJEU, 2004
Asia	Bangladesh, Camboya, China, Indonesia, Malasia, Myanmar, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia, Vietnam.	Permitido	FAO, 2005
Oceanía	Australia	Restringido	NRA, 2002
Latinoamérica y El Caribe	Colombia, Cuba, El Salvador, Honduras, Panamá, Puerto Rico, República Dominicana, Venezuela.	Permitido	UNEP, 2002
	Antigua y Barbuda, Bahamas, Barbados, Bermuda, Belice, Costa Rica, Dominica, Granada, Guatemala, Guyana, Haití, Jamaica, Nicaragua, San Vicente, Trinidad y Tobago	Permitido	UNEP, 2002

En México el uso de atrazina es autorizada por la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Químicas (CICOPLAFEST) en cultivos de sorgo, caña, maíz y piña.

La agencia de Protección ambiental de los Estados unidos de América (USEPA), establece que el nivel máximo de permisible de atrazina en el agua para consumo humano es de 0.003 mg/L (EPA, (URL)), en cambio la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), sólo establece que el nivel máximo de atrazina para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada es de 0.002 mg/L (CONAGUA, 2007).

1.5. Procesos Avanzados de Oxidación

La Figura 7 muestra los diferentes métodos de tratamiento para la depuración del agua contaminada con compuestos orgánicos. Para la selección de estos tratamientos se debe tener en consideración las propiedades físicas y químicas de los compuestos por tratar (Martínez-Huitle *et al.*, 2009). Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) son útiles tanto como un pretratamiento para transformar a los contaminantes recalcitrantes en sustancias más biodegradables o bien como

un post tratamiento para pulir las aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores. Los Procesos Avanzados de Oxidación se pueden utilizar solos o combinados, ya sea con otros PAO's o con otros métodos convencionales. El uso de unidades modulares permite la selección de la mejor tecnología o combinación de tecnología para el tratamiento de agua residual (Peralta-Hernández *et al.*, 2005; Litter *et al.*, 2006).

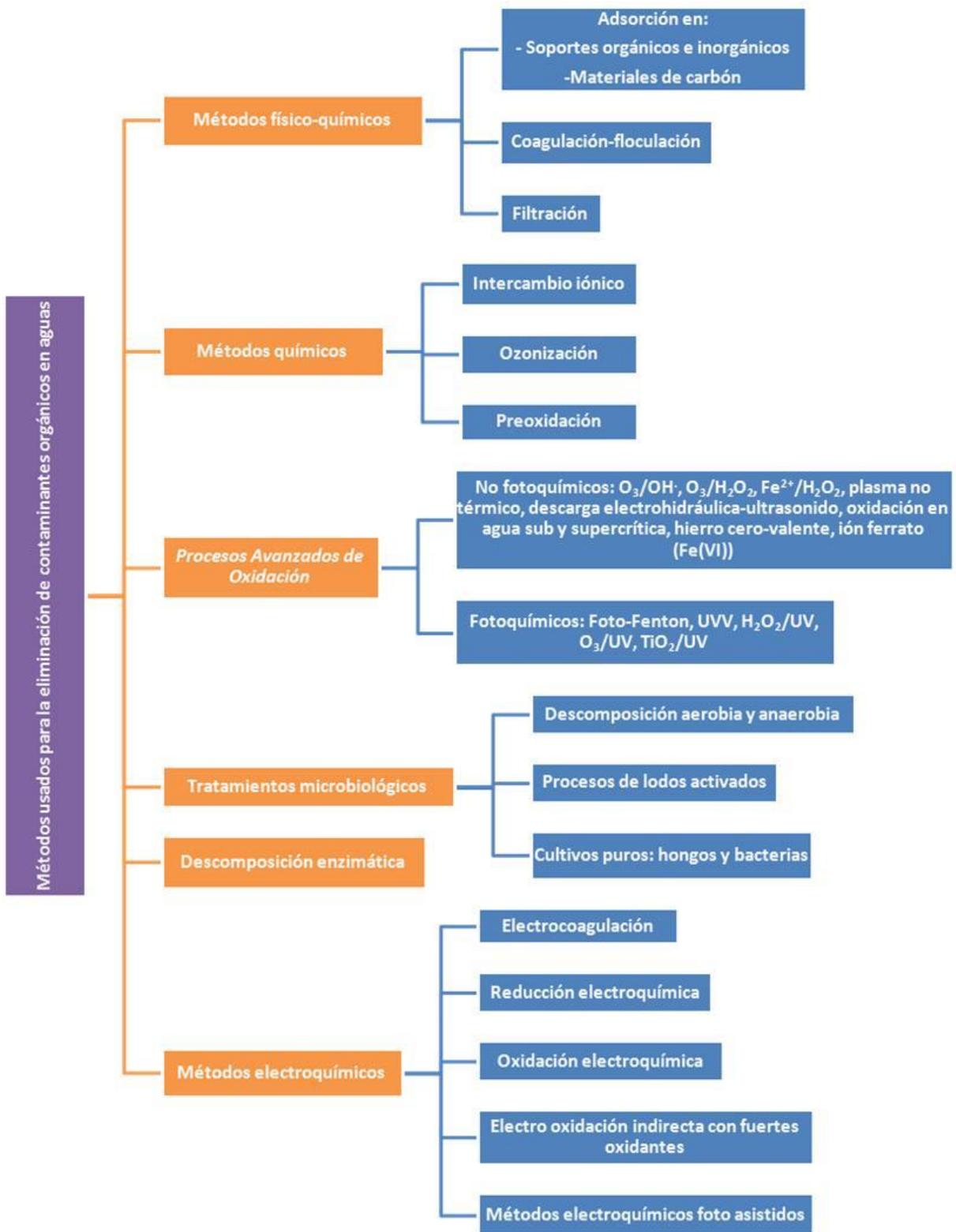


Figura 7. Tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas, con información de (Chen *et al.*, 2000)

Los PAO's son procesos que implican el uso de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en solución acuosa, los cuales son producidos por medio de reacciones químicas, fotoquímicas o electroquímicas (Peralta-Hernández *et al.*, 2005). Los radicales $\cdot\text{OH}$ promueven la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en el agua (Pignatello *et al.*, 2006), ya que son una especie fuertemente oxidante. De acuerdo con la Tabla 6, el potencial de reducción estándar de los iones hidroxilo es considerablemente alto ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), sólo es superado por el del flúor (Hequet *et al.*, 2001; Horikoshi *et al.*, 2003)

Tabla 6. Potenciales de reducción estándar de oxidantes en medio ácido (Hequet <i>et al.</i>, 2001)	
OXIDANTE	POTENCIAL DE REDUCCIÓN (V)
Flúor (F_2)	3.03
Radical Hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2.8
Oxígeno atómico (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Radical hidroperoxilo (HO_2)	1.7
Permanganato de potasio (KMnO_4)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.5
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl_2)	1.36
Bromo (Br_2)	1.09
Yodo (I_2)	0.54

La oxidación fotoquímica es una de las tecnologías que ha recibido mayor atención debido a que es posible aumentar la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, se evita el cambio de pH drásticos, aumenta la flexibilidad de sistema ya que se permite el uso de oxidantes y condiciones de operación, en algunos casos es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, es decir, no es necesario agregarle algún reactivo químico y finalmente se reducen los costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar $\cdot\text{OH}$ (Doménech *et al.*, 2001; Daté *et al.*, 2001).

1.6. Fotocatálisis

La fotocatálisis es el incremento en la velocidad de una reacción química, en presencia de luz y un sustrato o fotocatalizador. Este fotocatalizador es capaz de producir transformaciones químicas de los reactivos mediante interacciones repetidas entre ellos, para regenerarse después de cada ciclo de interacciones (Cárdenas-Lizana *et al.*, 2010). Un fotocatalizador eficiente debe contar con las siguientes características:

- ✓ Alta velocidad de reacción cuando se suministra la irradiación equivalente o superior a la energía de banda prohibida,
- ✓ Fotoestabilidad,
- ✓ Inactividad química y biológica

Una característica importante para que se produzca la reacción de fotocatálisis es que los reactivos de la fase gaseosa o líquida se adsorban en la superficie (Figura 8) del catalizador.

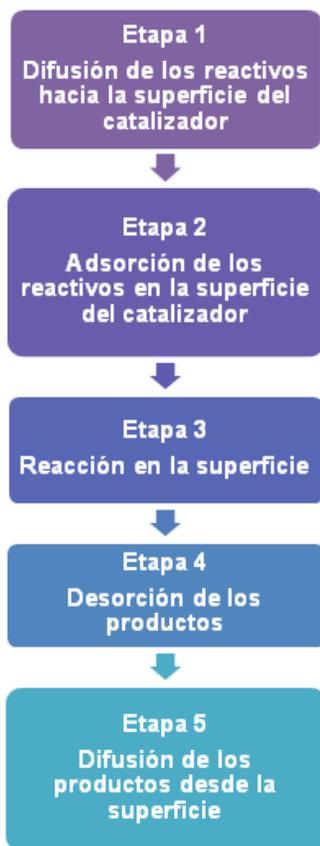


Figura 8. Etapas de la reacción de fotocatálisis (Tanaka *et al.*, 2002)

Por esta razón, la mayoría de los procesos emplean fotocatalizadores sólidos que incrementan la velocidad de la reacción. Los fotocatalizadores están conformados por tres componentes (Tanaka *et al.*, 2002, Shu *et al.*, 2008):

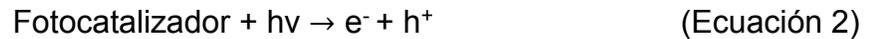
- **Fase activa**: Su función es catalizar una determinada reacción química bajo las condiciones establecidas. Pueden ser metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o carburos metálicos (Castellan, 1998; Alonso, 1996).
- **Soporte**: Facilita la dispersión de la fase activa sobre éste, y al mismo tiempo le brinda estabilidad y buenas propiedades mecánicas; también incrementa el área superficial específica (Castellan, 1998; Alonso, 1996).
- **Promotor**: Es una sustancia que modifica las propiedades catalíticas del soporte o de la fase activa. Los promotores pueden ser de tipo texturales, que dan mayor estabilidad a la fase activa, o electrónicos, que aumentan la actividad catalítica (Castellan, 1998; Alonso, 1996).

La fotocatalisis es iniciada cuando un electrón fotoexcitado se mueve desde la banda de valencia del semiconductor (SC) fotocatalizador hasta la banda de conducción, ya que cuando la energía del fotón es absorbida se genera un hueco en la banda de valencia; esto es, la formación del par hueco-electrón (h^+/e^-) (Louis *et al.*, 2011). El fotón incidente en el semiconductor debe contener la energía necesaria para que pueda realizarse el salto de banda del electrón y así generar el par h^+/e^- , ésta energía debe ser igual o mayor a la energía del band gap (E_g). Un material puede considerarse como semiconductor cuando el $E_g \leq 3$ eV, mientras que cuando los valores de E_g están entre 3 y 4 eV se considera que el material es un semiconductor de banda amplia (Krysova *et al.*, 2003), donde la longitud de onda del fotón puede determinarse de acuerdo a la Ecuación de Plank (Ecuación 1), en la cual h es la constante de Plank y c es la velocidad de la luz.

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Las reacciones que se observan en la fotocatalisis son las siguientes:

- a) La fotoexcitación descrita por la Ecuación 2, en la cual se genera el par hueco-electrón.
- b) La formación de radicales superóxido (Ecuación 3),
- c) El rompimiento de la molécula de agua (Ecuación 4)
- d) La protonación de los radicales superóxido para formar peróxido de hidrógeno, el cual se descompone en radicales $\cdot\text{OH}$ (Ecuación 5).



Como se muestra en la Figura 9, tanto la oxidación como la reducción tienen lugar en la superficie del semiconductor fotoexcitado. La recombinación del par electrón-hueco se produce a menos que exista oxígeno disuelto en la solución y este se encuentre disponible para atrapar a los electrones foto-formados y formar el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). El radical superóxido se protona para formar el radical hidropéroxilo (Ecuación 6) y posteriormente este genera el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Ecuación 7). La reducción del oxidante-aceptor se lleva a cabo por medio de los e^- en la banda de conducción (Ecuación 8), mientras que la oxidación de un reductor-donante ocurre a través de los h^+ en la banda de valencia (Ecuación 9) ambos procesos químicos se realizan sobre la superficie de la partícula del semiconductor (Araña *et al.*, 2001; Campostrini *et al.*, 1994).

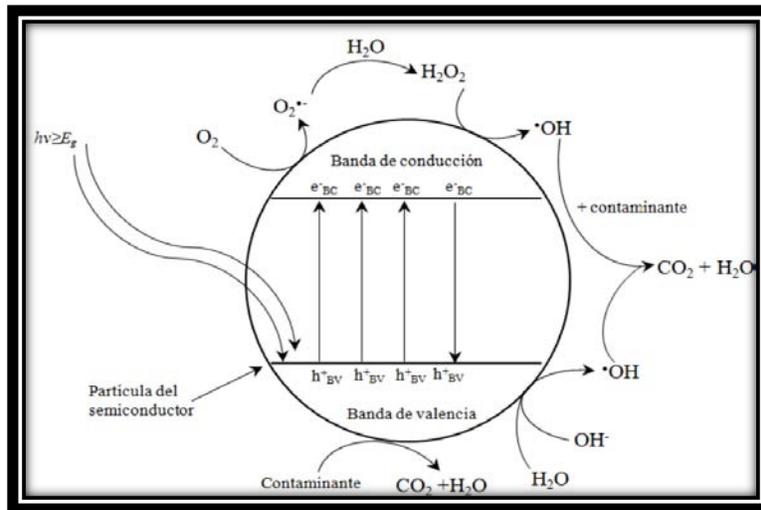
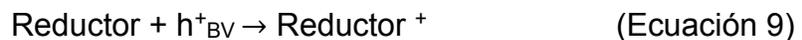


Figura 9. Proceso de activación del semiconductor (Daté *et al.*, 2001)



La eficiencia de estas reacciones depende de cuatro procesos (Venkata *et al.*, 2004; Iisuka *et al.*, 2009)

- ✓ La absorción de luz por el semiconductor,
- ✓ La separación del par hueco-electrón,
- ✓ La migración de los pares fotoproducidos hacia la superficie del catalizador,
- ✓ La velocidad de recombinación de los pares fotoformados

En la fotocatalisis heterogénea para la remoción de contaminantes en agua los fotocatalizadores más empleados son óxidos metálicos, debido a su bajo costo y toxicidad. Desafortunadamente, algunos de estos materiales pueden presentar bajas eficiencias en la generación del par hueco-electrón, o bien alta recombinación del par hueco-electrón. Por ejemplo, materiales semiconductores como TiO₂, ZnO, SnO₂ y La₂Ti₂O₇ se activan principalmente en el espectro ultravioleta (Li *et al.*, 2006; Meng *et al.*, 2012). Esto significa que dichos

catalizadores tendrán una baja eficiencia al irradiarse con luz solar, debido a que solo el 4% de la luz solar a nivel troposférico se encuentra en la zona del UV (Cushing *et al.*, 2012). En la Figura 10 se muestran algunos semiconductores empleados en la fotocatalisis, donde se indica la longitud de onda de la radiación requerida para activar el fotocatalizador.

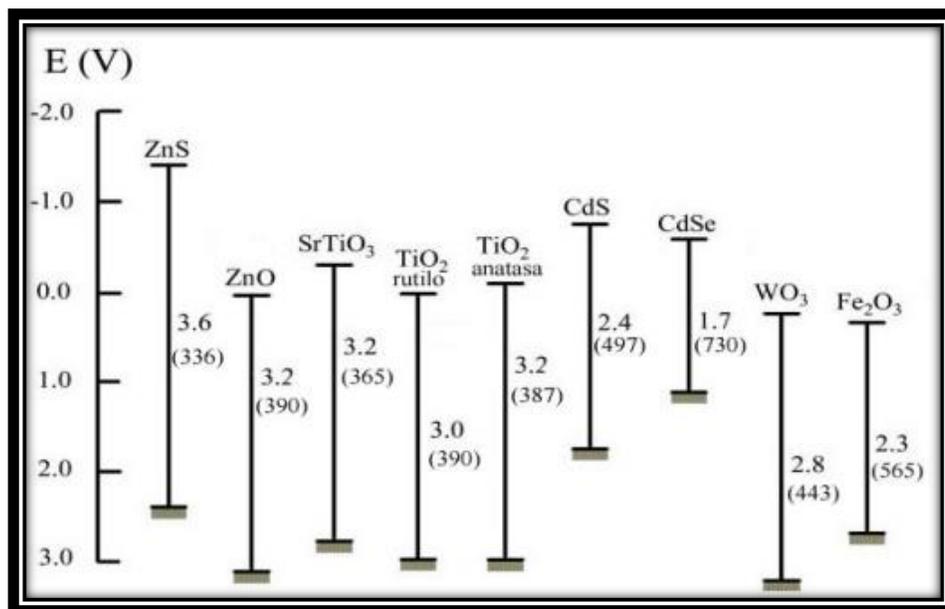


Figura 10. Banda prohibida (band gaps) y potenciales redox (vs NHE) a pH=1. En paréntesis la longitud de onda asociada a la energía necesaria de salto de banda (Parra *et al.*, 2002)

1.7. Dióxido de titanio como fotocatalizador

Se ha demostrado que el dióxido de titanio (TiO₂) es una de las sustancias semiconductoras más activas fotocatalíticamente (Albanis *et al.*, 2003; Arqués *et al.*, 2007). Sólo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo fotocatalíticamente como el TiO₂, pero la fuerte resistencia de éste a las diferentes sustancias químicas y a la fotocorrosión, así como su bajo costo e inocuidad son determinantes en el uso de este compuesto. El TiO₂ se ha empleado como fotocatalizador en experiencias con radiación UV y luz solar; aunque en este último, los resultados de velocidad de reacción no son tan alentadores. Ello se debe a que la energía del band gap del TiO₂ es apenas sobrepasada por la energía contenida en un fotón solar.

En la naturaleza, el dióxido de titanio (TiO₂) está presente en tres formas cristalinas octaédricas: rutilo, anatasa y brookita (Figura 11). En las formas

brookita y anatasa el octaedro está muy distorsionado debido a que los átomos de oxígeno están muy cerca unos de otros. La estructura cristalina más estable es la del rutilo, mientras que la anatasa es una fase metaestable, la cual se puede transformar en rutilo mediante un aumento de temperatura. Las estructuras cristalográficas del TiO_2 se diferencian en la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas, en el rutilo cada octaedro está en contacto con diez octedros vecinos mientras que en la anatasa lo está solamente con ocho.

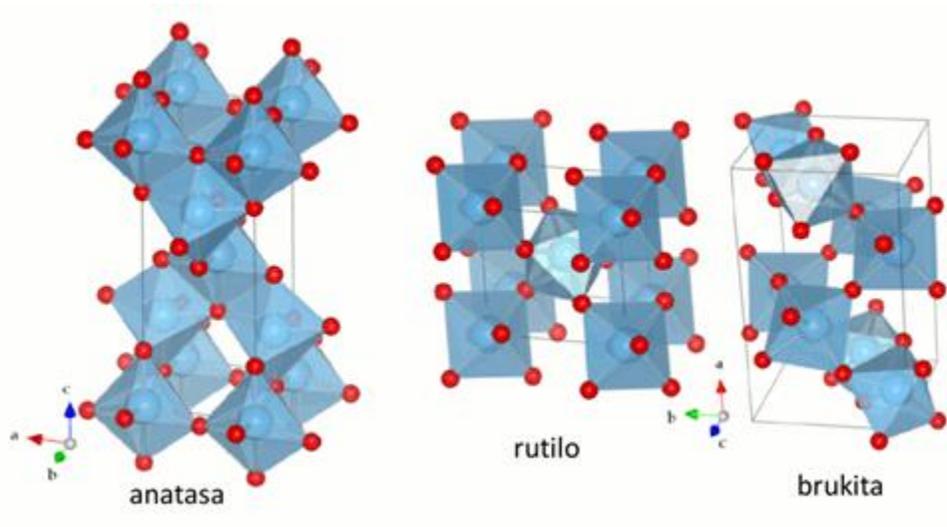


Figura 11. Estructuras cristalinas del TiO_2

Debido a esta diferencia en sus redes cristalinas la anatasa y el rutilo presentan diferentes anchuras de banda prohibidas, con valores de 3.23 eV para la anatasa y 3.02 eV para el rutilo. Ambos se encuentran en la región del ultravioleta cercano, por lo que requieren longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm para poder promover a los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Por este motivo el TiO_2 sólo puede aprovechar aproximadamente un 5% de la radiación solar. De entre las formas cristalinas posibles, la anatasa es la que presenta una mayor actividad fotocatalítica. A pesar de que esta estructura es menos estable termodinámicamente que el rutilo su formación está cinéticamente favorecida a bajas temperaturas (menores a 600°C). Esta menor temperatura le confiere una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y para los procesos fotocatalíticos. Además, la anatasa presenta una

baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco en comparación con el rutilo, por lo que le permite alcanzar una mayor efectividad en el proceso fotocatalítico.

El TiO_2 más empleado en la fotocatalisis es el Degussa P-25, este compuesto es una mezcla de entre 70-80 % de anatasa, 30-20% de rutilo, con pequeñas cantidades de otros óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) y HCl, es no poroso, con un área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula promedio de 30 nm. El TiO_2 Degusa P-25 se sintetiza a partir de TiCl_4 por hidrolisis en fase gas, con la presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura de 1473°K . La Figura 12 muestra los procesos involucrados en la mineralización de compuestos orgánicos cuando se emplea el TiO_2 como fotocatalizador (Albanis *et al.*, 2003). Tanto la oxidación como la reducción se lleva a cabo sobre la superficie del fotocatalizador, trayendo consigo la degradación de los contaminantes orgánicos a compuestos intermediarios y la posterior mineralización de los mismos. El radical $\cdot\text{OH}$ es la principal especie oxidante de compuestos orgánicos, durante el proceso fotocatalítico el TiO_2 facilita la formación del radical hidroxilo incrementando así la mineralización o degradación de los compuestos orgánicos (Venkata *et al.*, 2004).

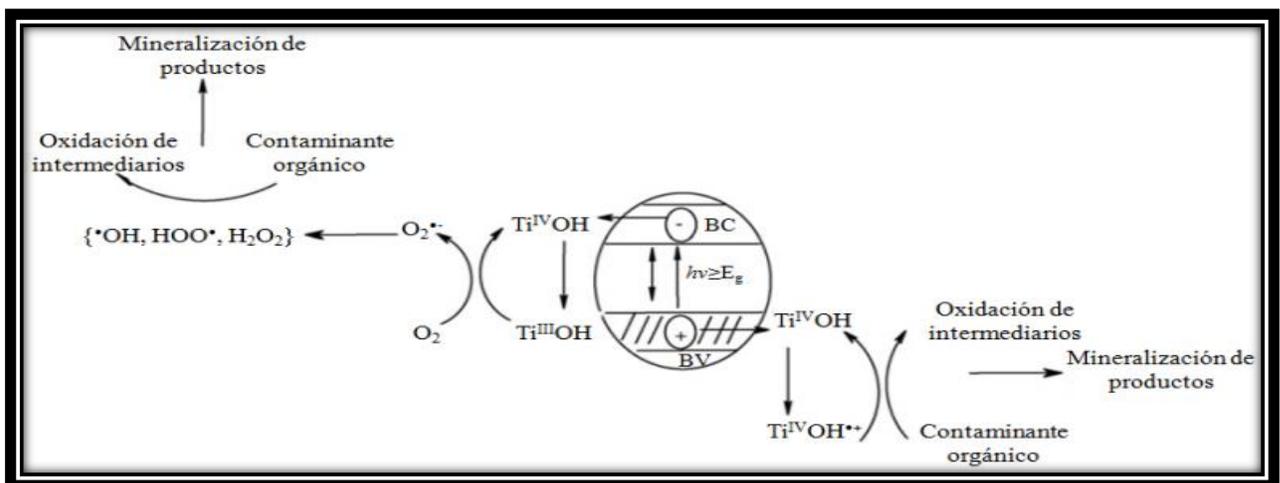


Figura 12. Procesos involucrados en la mineralización de compuestos orgánicos (Venkata *et al.*, 2004).

1.8. Depósito de nanopartículas metálicas para mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores

El tipo de reacciones catalizadas por diferentes sólidos es establecido por la habilidad que presenta la superficie de transformar los reactantes en formas adsorbidas, lo cual conduce a la obtención del producto deseado. Por ejemplo, los metales de los grupos 8-10 son apropiados para reacciones que requieran la disociación de moléculas de hidrógeno, como la hidrogenación y la hidrogenólisis (Wang *et al.*, 2005). Los metales del grupo 11 tienen la capacidad de adsorber al hidrógeno pero de una manera débil, lo cual nos lleva a aplicaciones en las que en la reacción no se necesiten átomos de hidrógeno (Silbilia, 1996).

Los metales básicos son poco activos para las oxidaciones ya que se convierten fácilmente en óxidos, sólo los metales nobles de esos grupos son empleados como catalizadores de oxidación, generalmente para oxidaciones no selectivas o de oxidación profunda. Diversos catalizadores de óxidos metálicos de transición presentan buena oxidación selectiva en alcanos, alquenos y moléculas aromáticas (Malato *et al.*, 2009). Actualmente, los metales catalíticos están limitados a 12 elementos de los Grupos 8- 11 de la tabla periódica. Los metales más usados son Fe, Co, Ni y Cu (metales 3d), Rh, Pd y Ag (metales 4d), y el Pt (metal 5d) (Fuentes *et al.*, 1997).

El depósito de pequeñas cantidades de metales nobles en forma de nanopartículas sobre la superficie del semiconductor puede incrementar de manera importante su fotoactividad y activarse en el espectro de luz visible, siempre y cuando estas nanoestructuras presenten propiedades plasmónicas (Hernández *et al.*, 2006; Primo *et al.*, 2011). La resonancia del plasmón de superficie (RPS) se define como los movimientos colectivos u oscilaciones de los electrones en la banda de conducción de las nanopartículas de un conductor.

Cuando las nanopartículas metálicas se irradian con longitudes de onda correspondientes a la banda del plasmón, las cuales generalmente se encuentran en el espectro de luz visible, los electrones en la banda de conducción del metal son excitados y pueden migrar hacia la banda de conducción del semiconductor, o

bien, reducir a las especies químicas adsorbidas en la superficie de la nanopartícula (Figura 13).

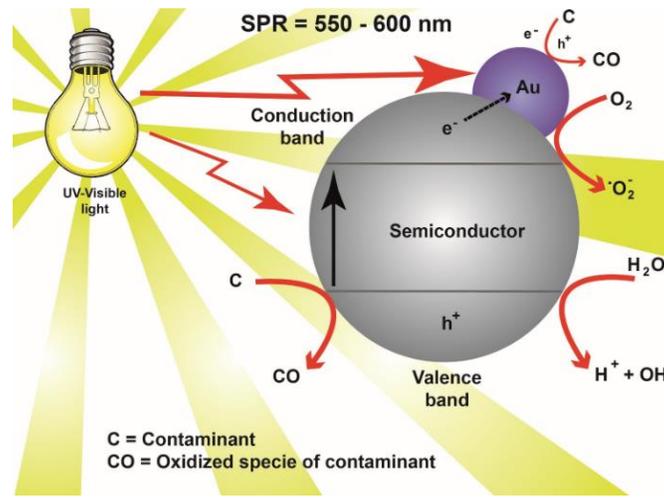


Figura 13. Esquema del proceso de fotocatalisis en semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas (Durán-Álvarez et al., 2014)

La longitud de onda a la cual se expresa la resonancia plasmónica depende fuertemente del tipo y tamaño de las nanopartículas, la distancia entre partículas, y de las propiedades dieléctricas del medio que rodea a las nanopartículas. Por ejemplo, las nanopartículas de oro presentan absorción tanto en el espectro visible, por el efecto de resonancia del plasmón de superficie, como en el ultravioleta, causadas por las transiciones de electrones de las bandas 5d hacia las bandas 6sp (Zhu *et al.*, 2009). De hecho, las reacciones de fotocatalisis usando semiconductores modificados con nanopartículas de oro son más rápidas al irradiar luz UV que cuando se emplea luz visible, ya que en el primer caso hay una mayor proporción de electrones que se transfieren desde la nanopartícula de oro hacia las moléculas de O_2 adsorbido (Zhu *et al.*, 2009). La capacidad de las nanopartículas de Au para transferir electrones hacia la banda de conducción del semiconductor está directamente relacionada con la posición de las cargas positivas en las bandas del oro. Por ejemplo, la absorción de luz visible lleva a la aparición de cargas positivas en las bandas 6sp del oro, lo que las habilita para capturar electrones de la banda de conducción del semiconductor (Chen *et al.*, 2008). En la Tabla 7 se presentan las longitudes de onda de la banda de plasmón reportadas para algunos metales.

Tabla 7. Longitudes de onda de la banda del plasmón		
Metal	Longitud de onda (nm)	Referencia
Plata	480	You y col. (2009)
Cobre	578	Gwak y col. (1998)
Platino	420	You y col. (2009)
Níquel	400	Chen y col. (2011)

Además de presentar el efecto plasmónico característico en la región visible, las nanopartículas metálicas pueden funcionar como una trampa de electrones, a través de la unión de Schottky. Este fenómeno se presenta a través del direccionamiento de los electrones producidos en la banda de conducción del semiconductor hacia las nanopartículas metálicas debido a las diferencias en el nivel de Fermi entre el metal y el semiconductor (Figura 13). El efecto de trampa de electrones ocurre tan rápido como femtosegundos (Furube *et al.*, 2007) y ayuda a disminuir la recombinación del par hueco-electrón, incrementando con ello la eficiencia en la generación de radicales libres y la degradación de los contaminantes adsorbidos en el catalizador (Primo *et al.*, 2011). Debido a lo antes mencionado es que la modificación de los catalizadores mediante el depósito de nanopartículas metálicas incrementa la eficiencia fotocatalítica en el espectro de luz UV al mismo tiempo que resulta en la activación del semiconductor con luz visible.

A fin de obtener materiales estables y durables, los metales usados como nanopartículas deben ser químicamente inertes, especialmente por los procesos de fotooxidación. Por esta razón, los metales nobles son los más adecuados para el depósito (Xu *et al.*, 2006). El oro por ejemplo, tiene un muy bajo potencial de corrosión durante los procesos fotocatalíticos y por ello es hasta ahora el más empleado para la modificación en superficie de semiconductores, aun con el costo que ello representa. Una opción para evitar la oxidación de nanopartículas

metálicas es la síntesis de nanopartículas bimetálicas o trimetálicas, en las cuales una baja proporción de oro es adicionada para funcionar como activador del oxígeno disuelto, evitando con ello la oxidación de los otros metales (p. ej. Ag, Cu, Ni) durante el proceso fotocatalítico.

1.9. Análisis por Cromatografía Líquida acoplada a Espectrometría de Masas (LC-MS)

La espectrometría de masas (MS) acoplada a cromatografía líquida (LC) ha sido una de las técnicas analíticas que más se ha extendido a partir de la década de los 70's en el campo de la química analítica aplicada al campo ambiental (p. ej. herbicidas, fármacos y otros contaminantes en agua). El éxito de su aplicación es debido a que permite combinar las características de detección de la espectrometría de masas, obteniendo métodos analíticos de gran sensibilidad y poder de identificación, así como agudizar tanto la sensibilidad como la selectividad de los métodos de análisis, aumentando la seguridad de que el compuesto determinado incluso a muy bajos niveles de concentración, es el analito buscado y no otro componente de la matriz. La alta selectividad que proporciona la técnica evita, en general, tener que realizar separaciones cromatográficas exhaustivas. Otra de las principales ventajas de LC-MS es su versatilidad, ya que permite determinar moléculas muy polares o incluso iónicas. En este sentido, se han determinado compuestos tan polares como la ctiromazina (Roberts, 1998), compuestos aniónicos como el fosetil (Hernández *et al.*, 2006) o catiónicos, como herbicidas con amonios cuaternarios (Wilberg, 2001). Esta capacidad de determinación de compuestos polares hace de ésta técnica una herramienta ideal para la determinación de subproductos. La mayoría de los herbicidas que se encuentran en el ambiente sufren alteraciones por vía química, fotoquímica o bioquímica formándose subproductos relativamente estables y en general más estables que el herbicida original. Además, en algunas ocasiones estos subproductos pueden llegar a ser tan tóxicos o incluso más que el compuesto de partida.

La espectrometría de masas se ha presentado como la posibilidad analítica de alcanzar una elevada sensibilidad, incluso hasta niveles de pg/L (Schmitt *et al.*,

1995), debido a su alta especificidad. Además, presenta la habilidad única de medir los iones con masa exacta, proporcionando información de la composición elemental, permitiendo establecer las rutas de fragmentación.

De forma básica se puede definir el funcionamiento de la espectrometría de masas (Niessen, 2006) en los siguientes pasos:

- La ionización, en la que las moléculas de los analitos pasan a estado gaseoso ionizándose, adicionándose o eliminándose un electrón o un protón. El exceso de energía proporcionado en este paso también puede transformarse en una fragmentación de la molécula, generando iones fragmento.
- El siguiente paso es la separación y el análisis de la masa de los iones moleculares y sus fragmentos cargados basándose en su relación m/z .
- Medida, amplificación y creación de espectros de masas. Para que el segundo paso se desarrolle correctamente es necesario trabajar con alto vacío, permitiendo el movimiento libre de los iones en el espacio, sin la interferencia de otras especies con las que puedan colisionar. La colisión puede generar la fragmentación de los iones moleculares o producir nuevas especies por reacciones ión-molécula.

1.10. Técnicas de caracterización de materiales modificados en superficie

1.10.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las aplicaciones de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), en las investigaciones fotocatalíticas se centran en torno a la evaluación de la forma de las partículas y la distribución de tamaños en los fotocatalizadores metálicos soportados. El modo de operar de este tipo de microscopio es similar al del microscopio óptico, ya que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de electrones es análoga a la acción de la lente de cristal sobre el haz de fotones (Poole *et al.*, 2007). La imagen, sin embargo, se forma sobre una pantalla fluorescente. Un microscopio electrónico de transmisión consta esencialmente de una columna, que integra el sistema de iluminación: cañón de electrones, lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectora), una

pantalla de proyección y una cámara fotográfica unida a ella. La muestra es colocada entre la lente condensadora y la lente de objetivo.

Emplea electrones acelerados entre 20 y 400 kV y presenta una amplificación hasta de 3 000 000 y una resolución máxima de 0.07 nm. Cuando los electrones emitidos por el cañón interactúan con los átomos de la muestra, éstos pueden sufrir dos tipos de dispersión: elástica (que no involucra transferencia de energía al átomo), e inelástica (que si involucra esta transferencia). Ambos tipos de electrones dispersados, que poseen información relacionada con la muestra, son enfocados con la lente de objetivo, después la imagen es amplificada al pasar por la lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente que brilla al recibir el impacto de los electrones. Debajo de la pantalla se sitúa la cámara que toma imágenes de la muestra.

El interior del microscopio debe hallarse en vacío ya que el aire impide la movilidad de los electrones. Debido a que el haz de electrones atraviesa la muestra, ésta debe ser de un grosor delgado (<100 nm), y lo suficientemente fuerte para ser estables y no volatilizarse a causa del bombardeo en el vacío (Lux, 1987).

1.10.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que nos proporciona información del ordenamiento de los átomos en los compuestos cristalinos, mediante el fenómeno de difracción al hacer incidir un haz de rayos x sobre una muestra cristalina. Esto nos permite identificar en una muestra compuestos cristalinos, determinar los parámetros de red así como el tamaño de cristal.

La difracción de las ondas electromagnéticas se produce porque los elementos de una rejilla, absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias difractando la radiación en todas las direcciones. Al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentran en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente, generando nuevas ondas electromagnéticas.

Cuando todas las ondas electromagnéticas dispersadas están en concordancia de fase se genera la construcción de un nuevo haz difractado, pero si existe una diferencia de fase entre las ondas dispersadas, éstas se anularán. La interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas se encuentren en un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente (Pollak, 1980; Silbilia, 1996).

1.10.3. Análisis elemental, Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Existen varias técnicas para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en una muestra; una de ellas es mediante el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), cuyo funcionamiento se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, la imagen obtenida es el resultado de las interacciones entre los electrones incidentes en la muestra. Estas interacciones originan la emisión de electrones del tipo secundarios, retrodispersados y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra.

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra se pueden clasificar en elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía. Los electrones secundarios se consideran como aquellos que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, producto de las colisiones elásticas, mientras que los electrones retrodispersados surgen a partir de las múltiples colisiones elásticas e inelásticas que sufren en su trayectoria con una energía mayor a 50 eV. La cantidad de electrones retrodispersados depende de la composición química del material excitado, aumentando con el número atómico, de manera que los elementos pesados emiten una mayor cantidad de electrones retrodispersados que los ligeros, en consecuencia, los detectores captan mucha más intensidad y, por lo tanto, transmiten a la pantalla una imagen con mayor contraste donde hay elementos más pesados.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en ella. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra, permitiendo la identificación del elemento en cada pico generado (Atkins *et al.*, 2006; Chang, 2003).

1.10.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La caracterización de sólidos por métodos térmicos relaciona alguna propiedad característica de una muestra a una temperatura determinada durante el incremento de ésta a una velocidad programada. La temperatura característica dependerá de:

- a) la naturaleza del sistema bajo estudio (la composición de la muestra y del ambiente circundante).
- b) cualquier factor que afecte la cinética de la transformación, como los parámetros del experimento (velocidad de flujo del gas reactante, programa de temperatura, etc.) ó la muestra en particular (tamaño de partícula, porosidad, dispersión sobre el material inerte, impurezas, etc.).

La reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂) es la técnica más frecuentemente usada para estudiar la reducción de la fase metálica activa en un catalizador soportado. Esta técnica es empleada para determinar la temperatura a la cual inicia la reducción del precursor así como el grado de reducción en el catalizador.

En esta técnica el catalizador es sometido a un programa de calentamiento lineal mientras fluye a través de él un gas reductor (H₂-inerte). La reducción es medida continuamente por el monitoreo de la conductividad térmica del gas reductor a la salida del reactor mediante un detector de conductividad térmica (Jones, 1986).

1.10.5. Método de Braunauer-Emmett-Teller (BET)

Es el método más común para determinar el área específica, se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida, generalmente se determina mediante la adsorción de nitrógeno gaseoso a -195.8°C en un intervalo de presiones menores a 1 atm. En estas condiciones se pueden adsorber varias capas de moléculas sobre la superficie del catalizador. Para determinar la cantidad adsorbida, es necesario primero determinar la cantidad de moléculas correspondientes a una capa mono-molecular. Para determinar la cantidad correspondiente se emplea de manera común un sistema de análisis BET, la parte medular del aparato consiste en un sistema de vidrio el cual opera en las condiciones antes mencionadas, para medir el volumen de gas adsorbido. Los datos obtenidos del equipo es una serie de volúmenes de gas adsorbidos para cada una de las presiones empleadas en la cámara de adsorción, estos volúmenes se corrigen a 0°C y 1 atm de presión; el volumen corregido se grafica en función de la presión en mmHg. Esta gráfica se conoce como isoterma de adsorción, la cual muestra un incremento rápido del volumen de adsorción a bajas presiones, a presiones intermedias este incremento disminuye, de manera gráfica se observa una sección plana; a presiones altas nuevamente la curva aumenta rápidamente. La primera parte de la sección lineal corresponde a la adsorción de la mono-capa molecular completa. Sin embargo, de manera gráfica es complicado determinar este punto, el cual corresponde al volumen de una monocapa de gas. El método Brunauer-Emmet-Teller utiliza el siguiente modelo matemático aplicado a la adsorción de moléculas en capas múltiples:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p_0} \quad (\text{Ecuación 10})$$

donde v es el volumen de gas adsorbido, p_0 es la presión de vapor y c una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido. La constante c representa:

$$c = e^{\frac{E_1 - E_n}{RT}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde T es la temperatura de adsorción, R es la constante de los gases ideales, E_1 es el calor de adsorción de la primera capa y E_n es el calor de condensación del gas a la temperatura de adsorción del gas, para la adsorción del gas en capas posteriores.

Con los datos experimentales se realiza una gráfica de $p/v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 , esta deberá ser una línea recta la cual tendrá como pendiente $(c-1)/cv_m$ y como ordenada al origen $1/v_m c$. La solución simultánea de ambas ecuaciones permite conocer el valor de v_m . La obtención del área específica del sólido se obtiene mediante la Ecuación 12.

$$S_g = \left(\frac{v_m N_A}{v} \right) \alpha \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde S_g es el área específica en m^2/g , v_m es el volumen de gas adsorbido en la mono-capa, v es el volumen por mol de gas a condiciones de v_m , N_A es el número de Avogadro y α corresponde al área específica por molécula (Smith, 1991).

1.10.6. Espectroscopia UV-visible

La interacción de la luz con las partículas de los catalizadores es usada como una herramienta en su caracterización. La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Particularmente, la espectroscopia UV-visible comprende longitudes de onda del espectro electromagnético ultravioleta y visible (desde 190 hasta 800 nm). Esta técnica permite el estudio de las transiciones electrónicas entre orbitales o bandas en el caso de átomos, iones y moléculas en estado sólido, líquido o gaseoso, proveyendo información relacionada con:

- a) El estudio de los cambios en las moléculas participantes en una reacción química en estado líquido o sólido.

- b) Los cambios ópticos que experimentan materiales sólidos (absorción de luz o energía de banda prohibida) por efecto de un pre-tratamiento, tales como oxidación, reducción, dopaje o depósito en superficie.
- c) La modificación de la fase activa de un catalizador por la exposición con los reactantes, promotores o venenos.
- d) La naturaleza de las especies adsorbidas en la superficie de los fotocatalizadores.

Los espectros de absorción UV-Vis de algunos metales en forma de nanopartículas son caracterizados por una banda ancha e intensa que se encuentra ausente en los espectros de los mismos metales en forma de nanopartículas más grandes. Esta banda, conocida como la resonancia del plasmón de superficie, es adjudicada a una oscilación colectiva de los electrones de conducción en respuesta a la excitación óptica. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable del color en soluciones coloidales y nanopartículas de metales nobles (e.g., Au, Ag, Hg, Ir, Ni).

El fenómeno de la resonancia del plasmón de superficie se origina al hacer interaccionar una nanopartícula metálica esférica con luz de longitud de onda apropiada, donde el campo eléctrico oscilatorio causa la oscilación colectiva de los electrones de conducción. Cuando la nube electrónica es desplazada relativamente hacia el núcleo, se origina una fuerza que restaura la fuerza de atracción existente entre los electrones y el núcleo, generando la oscilación de la nube de electrones. Esta frecuencia de oscilación está determinada por los siguientes factores:

- La densidad de los electrones,
- La masa efectiva del electrón
- La distribución de cargas entre el semiconductor y las nanopartículas

La posición exacta, forma e intensidad de la resonancia del plasmón de superficie de una nanopartícula está determinado por factores como la morfología de la partícula (tamaño y forma), el ambiente dieléctrico (recubrimiento, medio que lo rodea, soporte) y estado de agregación en que se encuentra (Wang *et. al.*, 2005).

1.10.7. Fotoluminiscencia

Existen interacciones entre un semiconductor y un campo electromagnético en las cuales el semiconductor pasa de un estado basal a un estado excitado vía absorción de fotones de la radiación aplicada. Este proceso óptico involucra la emisión de radiación desde la muestra, este proceso es llamado luminiscencia. En un proceso de luminiscencia típico, los electrones en la muestra son excitados eléctricamente u ópticamente. Después de que se pierde energía los electrones excitados regresan a su estado basal mientras emiten luz.

Para que una muestra emita radiación tiene que ser energizada por un medio externo. Una posible forma es la fotoluminiscencia la cual consiste en la emisión de radiación óptica transmitida por un sistema físico como resultado de una excitación mediante radiación de luz UV, en particular este método estudia diversas vías de recombinación de los pares electrón-hueco foto excitados.

La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para estudiar propiedades intrínsecas y extrínsecas de los semiconductores. Mediante el análisis del espectro de fotoluminiscencia, en función de diversos parámetros (temperatura, campos externos, etc.), puede obtenerse información general sobre la calidad del material. Por ejemplo, se puede obtener información acerca de los defectos producidos por el tratamiento del material, la energía de banda prohibida, la recombinación del par hueco-electrón y la velocidad de recombinación. Algunas de las ventajas de esta técnica que podemos mencionar están las siguientes:

- ✓ Es una técnica en la cual las muestras no necesitan tratamientos especiales para su análisis.
- ✓ Es sensible a la presencia de impurezas, las cuales pueden ser detectadas aún a bajas concentraciones.
- ✓ Puede ser una técnica complementaria de otras técnicas de caracterización eléctricas.

En un análisis de fotoluminiscencia, los pares electrón-hueco (e-h) son excitado mediante la absorción de luz; entonces éstos se relajan y difunden a una distribución de equilibrio mientras que se disocian a través de recombinaciones radiativas y no radiativas. El estudio de la dependencia de la energía con número de fotones emitidos a través de radiaciones radiativas es la esencia de la fotoluminiscencia. Existen tres procesos distintos que pueden distinguirse en fotoluminiscencia:

- *La excitación del par electrón-hueco:* la absorción del fotón se debe a la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Estas transiciones se pueden dar para diferentes bandas de valencia y conducción.
- *Termalización y difusión de los pares electrón-hueco:* usualmente la energía de excitación es mayor que la energía de banda prohibida por lo que los pares electrón-hueco presentan un exceso de energía cinética por encima de la energía térmica de la red. Los portadores foto excitados tienden a alcanzar un equilibrio térmico con la red (termalización) y consecuentemente se relajan a los límites de las bandas. Durante la termalización los portadores se mueven dentro de la muestra (difusión) y su exceso de energía lo pierden por etapas. Los mecanismos para alcanzar un equilibrio térmico, compiten con los procesos radiativos de la recombinación de los pares electrón-hueco.
- *Recombinación de pares electrón-hueco:* una vez que se ha logrado promover un electrón a la banda de conducción, el electrón tiende a alcanzar nuevamente su posición de equilibrio, regresando a la banda de valencia y recombinándose así con un hueco. Para ello, es necesario que libere la cantidad de energía que le permita el salto de banda a banda. Existen diversas vías para liberar esta energía, una de ellas es mediante un fotón, proceso conocido como recombinación radiativa (Chang, 2003; Pollak, 1980).

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación fotocatalítica del herbicida atrazina mediante el uso de TiO_2 modificado en superficie con nanopartículas mono- y bi-metálicas de Au, Ag y Cu.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener fotocatalizadores basados en TiO_2 modificado en superficie con nanopartículas mono- y bi-metálicas de Au, Ag y Cu.
- Evaluar el efecto del depósito de nanopartículas mono- y bi-metálicas en el desempeño fotocatalítico del TiO_2 con luz UV-C y luz solar simulada usando al herbicida atrazina como molécula de prueba.
- Determinar los sub-productos de degradación generados en las pruebas de fotólisis y fotocátalisis y elucidar los posibles mecanismos de reacción.
- Establecer el grado de toxicidad de los sub-productos de degradación generados en las pruebas fotocatalíticas con luz solar simulada mediante ensayos estandarizados.

HIPÓTESIS

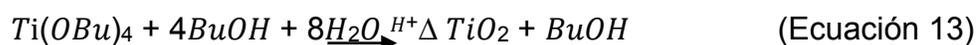
El depósito en superficie de nanopartículas mono- y bi-metálicas de Au, Ag y Cu sobre TiO_2 logrará efectos sinérgicos que resultarán en el incremento de la actividad fotocatalítica para lograr la degradación del herbicida atrazina con luz UV-C y luz solar simulada.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

En este capítulo se explica minuciosamente la metodología experimental seguida para cumplir los objetivos planteados. Inicialmente se presentan los métodos para la síntesis de los materiales fotocatalíticos, y su modificación mediante el depósito en superficie de nanopartículas de Au, Ag y Cu. Posteriormente, se describen las técnicas espectroscópicas y de análisis químicos para la caracterización de los materiales sintetizados. Las pruebas de degradación para determinar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos son puntualmente detalladas junto con las técnicas analíticas para la medición de la degradación y mineralización de la atrazina a lo largo de los experimentos. Finalmente, se presentan las pruebas de toxicidad aguda en experimentos de fotocátalisis con luz solar simulada realizadas para determinar la toxicidad potencial del efluente obtenido en las pruebas fotocatalíticas.

2.1. Síntesis de los materiales fotocatalíticos

Los catalizadores empleados en esta tesis estuvieron basados en el semiconductor dióxido de titanio modificado mediante el depósito en superficie de nanopartículas de Au, Ag y Cu. La síntesis del semiconductor TiO₂ se realizó mediante la reacción sol-gel, la cual se refiere a una hidrólisis en medio ácido y está representada en la Ecuación 13. Los pasos metodológicos seguidos en la síntesis se detallan en la Figura 14.



2.2. Depósito en superficie de nanopartículas de metales nobles

Para la realización de este trabajo se utilizó TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas de Au, Ag y Cu. Para el depósito de las nanopartículas de Au y de Cu se empleó el método de depósito-precipitación con urea (DPU), desarrollado por Zanella *et al.* (2002). Por otro lado, para el depósito de nanopartículas de Ag se empleó el método de depósito-precipitación con NaOH (DPN), debido a que cuando se usa urea como agente basificante se forma un compuesto muy soluble con la plata, haciendo imposible la presencia de un precipitado (Oros-Ruíz *et al.*, 2013).

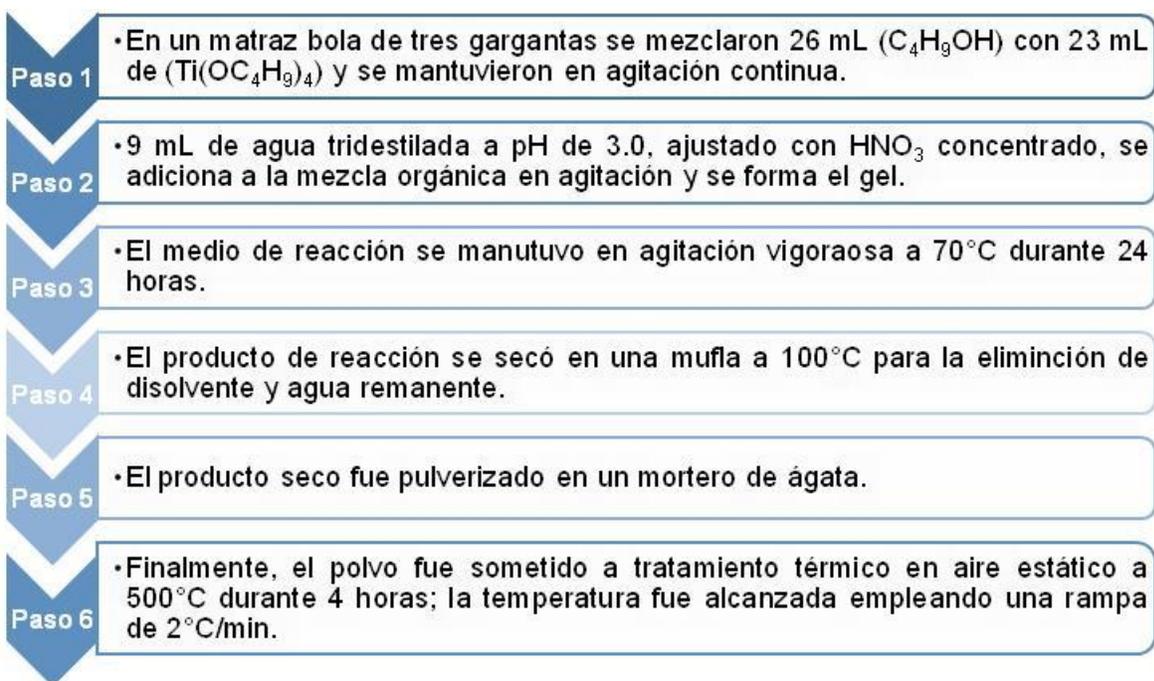


Figura 14. Metodología para la síntesis del catalizador TiO₂ por sol-gel

Los precursores empleados para el depósito de Au, Ag y Cu fueron HAuCl₄•3H₂O 99% (Aldrich), AgNO₃ grado reactivo (Aldrich), Cu(NO₃)₂•2.5H₂O 99% (Aldrich) y urea 99%, respectivamente. El procedimiento depósito-precipitación se llevó a cabo en un reactor de doble pared conectado a un recirculador para mantener una temperatura constante de 80°C. A continuación se detallan los pasos seguidos para lograr el depósito. Las cargas de nanopartículas probadas para cada metal fueron 0.5, 1 y 1.5% en peso.

2.3. Depósito de oro y cobre

El cálculo de las cantidades necesarias de precursor y agente precipitante se muestran en el Anexo 1. El procedimiento experimental seguido para la síntesis y depósito de nanopartículas de Au y Cu se presenta en la Figura 15.

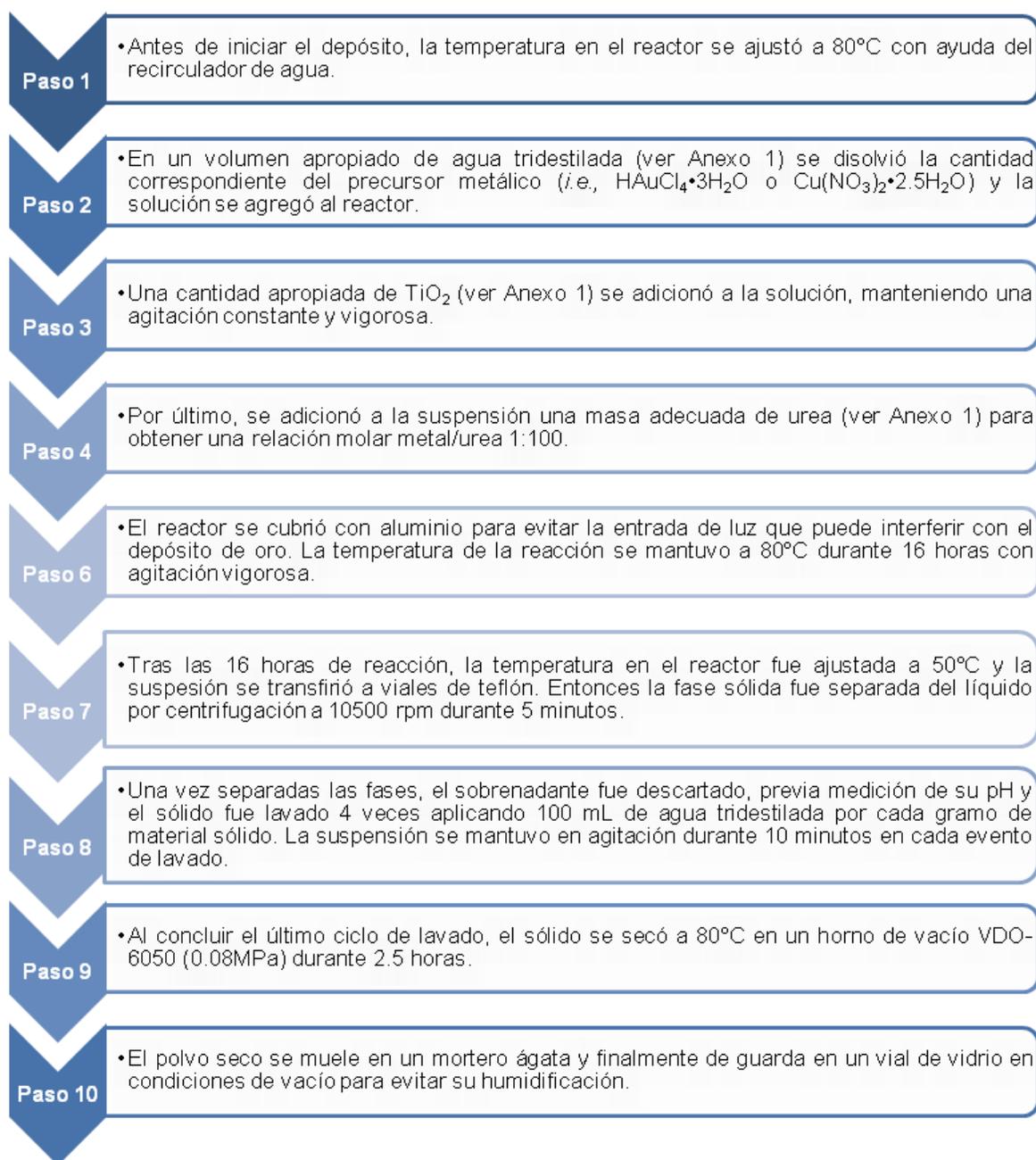


Figura 15 Metodología para el depósito de oro y cobre sobre TiO_2 vía DPU

2.4. Depósito de plata

El depósito de nanopartículas de Ag sobre el catalizador TiO_2 se llevó a cabo por medio del método de depósito-precipitación en medio básico, desarrollado por Zanella *et al.* (2002). El procedimiento experimental seguido para la síntesis y depósito de nanopartículas de Ag se describe en la Figura 16.

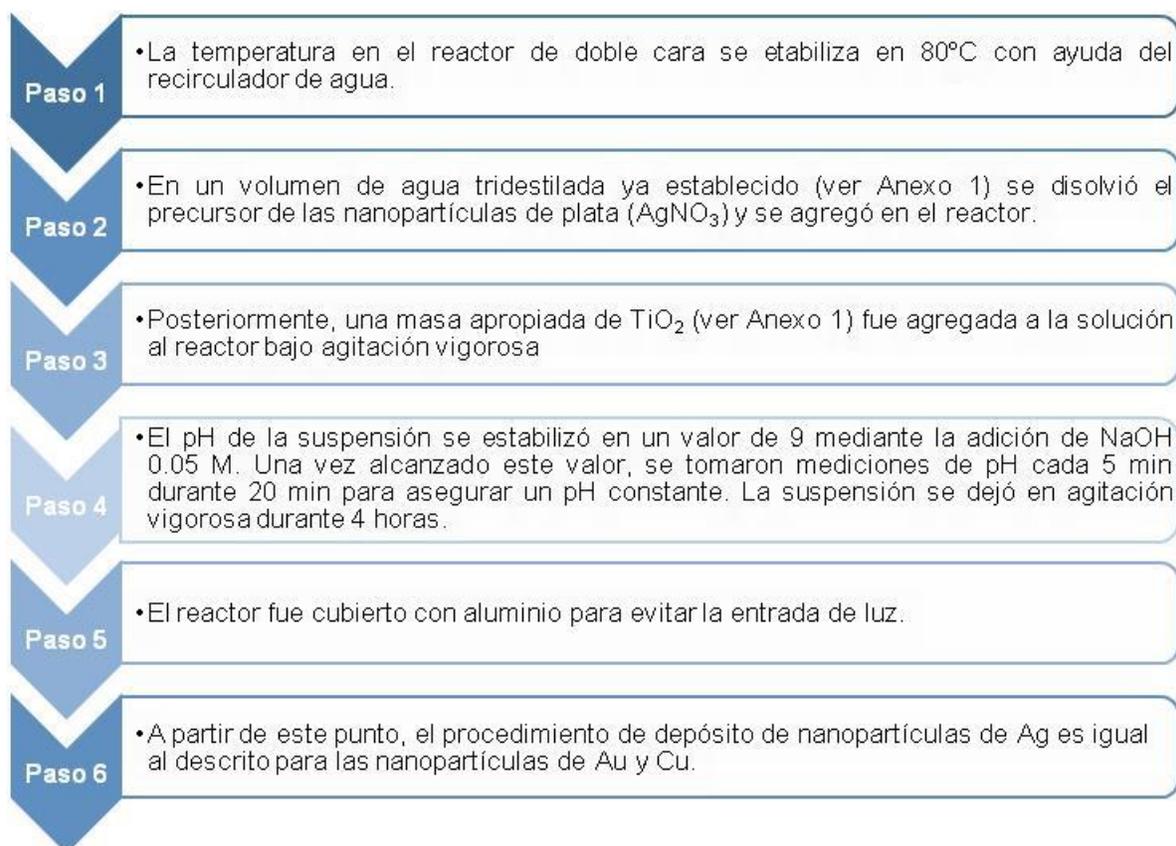


Figura 16. Metodología para el depósito de plata sobre TiO₂ vía DPN

Después del depósito de los iones metálicos en la superficie del TiO₂, las nanopartículas de estos metales fueron formadas a través del tratamiento térmico del material. El tratamiento térmico consistió en colocar al material sólido en un reactor de vidrio con forma de U; el reactor se colocó en un horno de temperatura programable. Entonces, el horno se calentó hasta los 350°C bajo una atmósfera reductora de H₂, a un flujo de 1 mL/mg de material. El calentamiento del horno se realizó mediante una rampa de temperatura de 2°C/min. La temperatura del tratamiento se mantuvo durante 3 horas; posteriormente, el material se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue almacenado en condiciones de vacío.

2.5. Depósito de nanopartículas bi-metálicas sobre TiO₂

Los catalizadores bimetálicos fueron sintetizados por el método depósito-precipitación secuencial, depositando primero Ag o Cu y subsecuentemente el oro.

- ✓ La carga de Au se mantuvo constante en 1% en peso, a diferencia de Ag y Cu para los cuales sus cargas se establecieron en relaciones p/p 1:0.5 % en peso

(ver en Anexo 1 los cálculos correspondientes para la preparación de los precursores).

- ✓ Para esta síntesis se siguieron los pasos arriba descritos; depósito de Au y Cu mediante depósito-precipitación de urea y depósito de Ag empleando el método de depósito-precipitación con NaOH.

2.6. Caracterización de los fotocatalizadores

Una vez sintetizados, los materiales se caracterizaron desde cuatro perspectivas: propiedades físicas, propiedades químicas, propiedades ópticas y de su desempeño como fotocatalizador. En los siguientes sub-apartados se describen los análisis que se realizaron a las muestras de los materiales fotocatalíticos para su caracterización.

2.6.1. Caracterización física

Distribución del tamaño de las nanopartículas depositadas

La determinación de la distribución del tamaño de las nanopartículas de metales nobles depositadas sobre el TiO₂ se llevó a cabo mediante su observación directa en un microscopio electrónico de transmisión JEM-2010FEG *Fast TEM* equipado, con detectores GIF (*Gatan Image Filter*), ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física, UNAM. Las observaciones se realizaron en el modo contraste Z. Para visualizar las micrografías y determinar el tamaño de partícula se empleó el software “Gatan”. Un promedio de 500 imágenes se obtuvieron por cada material sintetizado, en cada una de ellas se contabilizaron las nanopartículas, determinando el tamaño de cada una de ellas con ayuda de una escala. Finalmente, un histograma de tamaño de las nanopartículas fue obtenido a partir del conteo.

Área superficial específica

El área superficial específica de los materiales sintetizados se determinó empleando el método *Brunauer, Emmet Teller* (BET) de adsorción de nitrógeno; ello en un equipo BELSORP-minill. Para este procedimiento se emplearon 240 mg de muestra seca, los cuales se colocaron en una celda de vidrio; entonces, una corriente de nitrógeno se hizo pasar durante 24 h a una temperatura constante de 120°C con el fin de

desgasificar el material. Finalmente, el análisis de adsorción-desorción se llevó a cabo a una temperatura de -196°C .

2.6.2. Caracteización química

Análisis elemental

La carga real de nanopartículas metálicas sobre el TiO_2 se determinó mediante el análisis elemental por microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (EDS), el cual permite colectar los rayos X generados por la muestra tras la incidencia de un haz de electrones. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química, UNAM usando un equipo SEM JEOL modelo 5900-LV con sistema de microanálisis de la marca Oxford Modelo ISIS.

Reducción a temperatura programada

Este análisis se llevó a cabo para determinar el estado de oxidación real de las nanopartículas depositadas en la superficie del TiO_2 mediante la reducción del material con una corriente de H_2 en un rango de temperaturas de 50 a 600°C . Para el análisis, 50 mg de muestra seca se colocaron dentro de un reactor de cilíndrico de vidrio con 2 cm de diámetro. El reactor se colocó en un equipo RIG-150 *in situ Research Unit* y se cubrió con una chaqueta de calentamiento; entonces, un flujo de 30 mL/min de una mezcla de H_2 :Ar 10 : 90 se hizo pasar a través del reactor. La temperatura en el reactor se incrementó hasta los 600°C usando una rampa de temperatura de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El análisis se llevó a cabo en el material antes y después de los experimentos de fotocatalisis.

2.6.3. Caracterización óptica

Espectros de absorción UV-visible y determinación de band gap

Para cada uno de los catalizadores sintetizados se determinaron los espectros de absorción UV-vis usando un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent. Adicionalmente, se realizaron mediciones en el modo de reflectancia difusa para un intervalo de longitudes de onda de los 200 a los 800 nm. Con los datos obtenidos en los espectros de reflectancia difusa se determinó el *band gap* para cada uno de los catalizadores; éste fue calculado mediante el modelo de Kubelka-Munk (Murphy, 2007), representado en la Ecuación 14.

$$\alpha h = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

En dónde: α es el coeficiente de extinción; n se refiere a la transición entre bandas; A equivale al coeficiente de absorción; h es constante de Plank (4.135×10^{-15} eV); ν es frecuencia de la luz; y , E_g equivale a la energía de banda prohibida o *band gap* (eV).

Espectros de fotoluminiscencia

Para cada uno de los materiales sintetizados se determinó el espectro de emisión de fotoluminiscencia en estado sólido. Estos espectros fueron obtenidos en un fluorómetro Horiba Fluorolog-3 modular system, con adaptador para el análisis de muestras sólidas. Aproximadamente 100 mg de muestra seca se colocó en un porta objetos adaptado para la irradiación del material con luz monocromada proveniente de una lámpara de xenón. La excitación de la muestra se llevó a cabo a una longitud de onda de 286 nm. En el espectro de emisión se observó un máximo de banda en 366 nm, la cual fue adjudicada a la transición entre las bandas de valencia y la de conducción; es decir a la recombinación del par hueco-electrón.

2.7. Pruebas fotocatalíticas

2.7.1. Fotocatálisis con luz UV

El desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados se evaluó a través de la degradación y mineralización del herbicida atrazina. Las corridas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de doble cara con capacidad máxima de 250 mL (Figura 16). El reactor se conectó a recirculador de agua para mantener constante la temperatura de la reacción en 25°C. La luz UV fue suministrada en el sistema con ayuda de una lámpara UV Pen-Ray de 15 W, con longitud de onda de emisión primaria de 254 nm. Para todas las pruebas se empleó una solución de atrazina de 15 mg/L en agua tridestilada. En el inicio de las pruebas, 250 mL de la solución del herbicida se colocó en el reactor, seguido por una cantidad apropiada del catalizador. La suspensión se mantuvo en agitación durante 1 hora para garantizar que se alcanzara el equilibrio de adsorción del compuesto sobre el catalizador. Una vez transcurrido ese tiempo, la lámpara se encendió, dando inicio a la reacción de fotocatálisis. En todos los experimentos se suministró un flujo de aire equivalente a 100 mL/min, con el fin de mantener la saturación de oxígeno en la solución.



Figura 16. Foto reactor en funcionamiento

Con el fin de establecer la concentración óptima del catalizador para la degradación fotocatalítica del herbicida, diferentes concentraciones de TiO_2 sin modificar, a saber 0.25, 0.5 y 1 g/L, fueron probados para determinar el desempeño fotocatalítico. Una vez obtenida la concentración óptima del catalizador en la solución se procedió a probar los diferentes materiales modificados. En cada uno de los experimentos se tomaron muestras de agua de 7 mL, con ayuda de una jeringa. Las tomas de muestra se realizaron al inicio del experimento (*i.e.*, la solución antes de suministrar el catalizador), después de alcanzado el equilibrio de adsorción, antes de encender la lámpara (minuto 0) y después de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos de irradiación con luz UV. Todas las muestras tomadas se filtraron empleando membranas de nylon Nalgene, con un tamaño de poro de 0.2 μm . Al finalizar el experimento, el catalizador fue recuperado y empleado en pruebas de reuso por tres ciclos.

2.7.2. Fotocatálisis con luz solar simulada

La actividad fotocatalítica de aquellos materiales que mostraron mejor desempeño en las pruebas con luz UV fue probada con luz solar simulada. Los ensayos de irradiación se realizaron en un simulador solar SUNTEST CPS+ de la marca ATLAS (Figura 17). Este equipo cuenta con una lámpara de xenón de 1500 W que suministra una irradiación en longitudes de onda desde 290 hasta 800 nm en área de 560 cm^2 . Este

rango de longitudes de onda es similar a la luz solar troposférica. La irradiación solar simulada fue aplicada durante 6 h, resultando en una dosis total de 10800 kJ/m². Durante los ensayos, las muestras se agitaron a una velocidad de 150 rpm usando un agitador orbital.



Figura 17 Equipo de simulación solar SUNSET CPS

Todos los experimentos se corrieron a una temperatura no mayor a los 35°C, la cual se mantuvo regulada por un sistema de ventilación automático instalado en el equipo. Al igual que en los ensayos de fotocátalisis con luz UV, muestras sacrificables de 7 mL se tomaron a lo largo de los ensayos de fotocátalisis al iniciar el experimento, antes de encender la lámpara (después de 30 minutos de agitación), así como tras 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos de irradiación.

Tanto para los ensayos con luz UV, como para las pruebas empleando luz solar simulada, se realizaron ensayos de fotólisis, a fin de determinar el grado en que la luz por si misma puede degradar al compuesto, y encontrar con ello el incremento en la degradación que supone el uso de los materiales sintetizados. Adicionalmente, se realizaron pruebas de fotocátalisis con TiO₂ comercial y con el semiconductor obtenido por la reacción sol-gel, ello con fines comparativos.

2.8. Determinación de la concentración de atrazina

La concentración remanente de atrazina en las muestras líquidas tomadas a lo largo de los ensayos de fotocatalisis se realizó empleando dos métodos de cuantificación; por un lado, espectrofotometría UV-vis, y por el otro lado, cromatografía de líquidos con ionización por electrospray y detección de masas con triple cuadrupolo. En el primer caso, se empleó un espectrofotómetro UV-vis-NIR Cary 5000, de la marca Agilent; para el análisis cromatográfico se usó un cromatógrafo de líquidos con detección de masas con triple cuadrupolo de la marca Agilent, modelo 6420 (Figura 18). Los análisis se llevaron a cabo en la Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del CCADET.

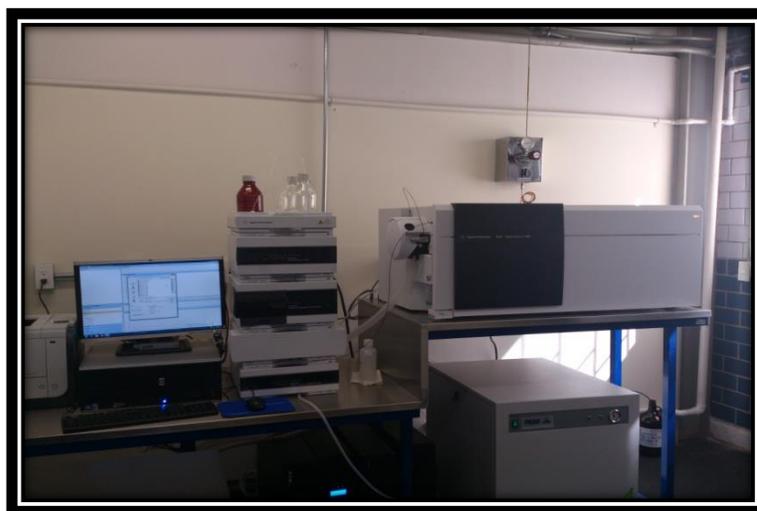


Figura 18. Cromatógrafo de líquidos acoplado a espectrómetro de masas HPLC-ESI-MS/MS

En el análisis de atrazina por espectrofotometría UV, la máxima absorción del analito fue encontrada en 225 nm. La cuantificación del compuesto se llevó a cabo por el método de curva de calibración. Para la separación cromatográfica se llevó a cabo empleando una columna Poroshell 120 EC-C18, de 4.6 x 50 mm de grosor de fase estacionaria. Para el análisis se inyectó en el equipo un volumen 5 μL de muestra. La fase móvil empleada fue una mezcla de acetonitrilo, metanol y ácido fórmico al 0.1% 70%, acetonitrilo 28% y metanol 2%, con un flujo 0.3 mL/min. La duración total del análisis fue de 7 minutos mezcla isocrática. Para la cuantificación de atrazina se empleó el método de curva de calibración (ver Anexo 2) y el uso de simazina como

estándar interno. El tiempo de retención del analito fue de 4.06 min; mientras que para simazina, éste fue de 2.15 min. Para el análisis por espectrometría de masas, las condiciones de la cámara de ionización se muestran en la Tabla 8. El análisis de masas se llevó a cabo en el modo positivo para atrazina, simazina, desisopropilatrazina y desisopropilatrazina-2 hidroxil por otro lado el ácido cianúrico fue analizado en modo negativo. Para el análisis del ácido cianúrico se tomaron en cuenta las condiciones planteadas en la Tabla 9.

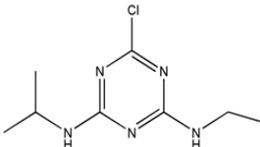
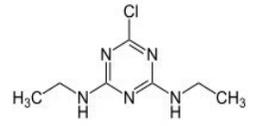
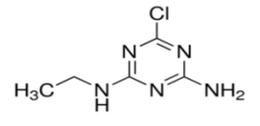
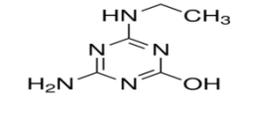
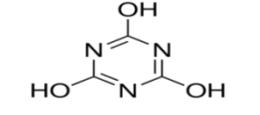
Tabla 8. Condiciones empleadas para el espectrómetro de masas					
COMPUESTO	FRAGMENTACIÓN (m/z)	Voltaje del capilar (V)	Temperatura del gas (°C)	Energía de colisión (eV)	Estructura Química
ATRAZINA	216.68 → 174	2000	330	12	
	216.68 → 146	2000	330	20	
	216.68 → 138	2000	330	20	
SIMAZINA (estándar interno)	202.6 → 132	2000	330	14	
	202.6 → 124	2000	330	14	
<i>SUBPRODUCTOS DE DEGRADACIÓN</i>					
DEISOPROPIL ATRAZINA	174.6 → 132	2000	330	12	
	174.6 → 146	2000	330	12	
DEISOPROPIL ATRAZINA-2 HIDROXI	156 → 86	2000	330	16	
	156 → 114	2000	330	16	
ÁCIDO CIANÚRICO	130 → 42	4000	330	8	
	130 → 85	4000	330	12	

Tabla 9. Fase móvil empleada para el análisis cromatográfico del ácido cianúrico.

Compuesto	Fase Móvil	Flujo gas de secado	Temperatura del gas °C	Presión del nebulizador (psi)	Voltaje del capilar (V)	Modo
Ácido cianúrico	28% Acetonitrilo 2% Metanol 70% Acetato de Amonio 5µM	8 L/min	330	50	5000	Negativo

2.9. Determinación de la mineralización

La tasa de mineralización a la que se llegó con cada uno de los materiales probados se determinó vía el análisis del carbono orgánico en las muestras de agua tomadas a lo largo de la reacción de fotocatalisis. La medición del carbono orgánico se consiguió empleando un analizador de carbono TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu (Figura 19). Dentro del equipo, las muestras se inyectaron en un horno de cerámica que fue calentado a 700°C en presencia de un catalizador de Pt. El CO₂ generado a partir de la combustión se cuantificó en un detector de infrarrojo integrado al equipo.



Fig. 19. Equipo de determinación de carbono orgánico total TOC-LCSH/CPH

Para el análisis, muestras sacrificables de 6 mL se colocaron en un automuestreador. Una jeringa de alta precisión integrada al equipo se usó para enjuagar las líneas del equipo y suministrar el volumen de muestra a la cámara de combustión. El carbono

total se cuantificó mediante la combustión directa de la alícuota, mientras que el carbono inorgánico se determinó mediante la reacción de la alícuota con HCl 1N, el carbono orgánico total se determinó mediante la diferencia entre carbono total y el carbono inorgánico mediante la Ecuación 15.

$$COT = CT - CI \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde COT es carbono orgánico total (mg/L), CT se refiere a carbono total (mg/L) y CI equivale a carbono inorgánico (mg/L). La tasa de mineralización se determinó mediante la Ecuación 16.

$$\%_{\text{mineralización}} = \frac{COT_{\text{inicial}} - COT_{\text{final}}}{COT_{\text{inicial}}} * 100 \quad (\text{Ecuación 16})$$

2.10. Identificación de los sub-productos de degradación generados en la fotocátalisis por luz UV

La identificación de los sub-productos de degradación de atrazina en las muestras tomadas a lo largo de los ensayos de fotocátalisis con luz UV. Estas determinaciones se llevaron a cabo en el cromatógrafo de líquidos usando el detector de arreglo de diodos (DAD) y el de triple cuadrupolo (QQQ). Inicialmente, se identificaron diferentes compuestos mediante los picos cromatográficos obtenidos en el DAD. Posteriormente, para cada pico se identificó el ión molecular con ayuda del espectrómetro de triple cuadrupolo; este ión molecular determina la masa de la molécula identificada. Una vez hecha la identificación del ión molecular, se procedió a identificar los iones producidos por las fragmentaciones de la molécula en el QQQ. Los iones más abundantes se emplearon para la identificación de cada sub-producto seguido en los análisis de las muestras líquidas.

2.11. Determinación de la toxicidad en el efluente de fotocátalisis con luz solar simulada

La toxicidad aguda de atrazina y sus sub-productos de degradación generados en los ensayos de fotocátalisis con luz solar simulada se determinó mediante la técnica estandarizada en la Norma ISO 11348. Las pruebas se realizaron en un equipo LUMIStox 300 (Figura 20) el cual está diseñado para la determinación de la toxicidad mediante la medición de fotoluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio Fishceri* como

bioindicador la cual fue aclimatada de -15°C a -5°C durante 1 hora. Para llevar a cabo los ensayos, inicialmente se tomaron muestras de 20 mL al inicio y al final de los ensayos de fotocátalisis con irradiación solar. Las muestras fueron filtradas con membranas nylon Nalgene, con un tamaño de poro de $0.2\ \mu\text{m}$; luego; se prepararon diluciones consecutivas de la muestra empleando NaCl al 2% como diluyente. En cada una de las diluciones se inoculó el agente bioindicador; adicionalmente, se preparó un blanco en el que se inoculó la bacteria sin la presencia del compuesto. Tras la preparación de las muestras y el blanco, se procedió a leer la bioluminiscencia emitida por la bacteria al inicio del ensayo, así como después de 5, 15 y 30 minutos de exposición al agua. En cada una de las mediciones se observa un decaimiento en la bioluminiscencia, la cual es debida a la mortalidad natural de la bacteria. La determinación de toxicidad se logró comparando el decaimiento en la bioluminiscencia entre las muestras problema y el blanco. La concentración a la cual el 50 % de la población de bacterias muestra efecto de inhibición (EC_{50}) se determinó utilizando las curvas de dosis - respuesta resultantes en las pruebas.



Figura 20. Equipo para mediciones de toxicidad LUMIstox 300

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en cada fase del experimento, junto con la discusión pertinente. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales fotocatalíticos que se sintetizaron. Posteriormente se describen y discuten las cinéticas de degradación y mineralización por fotocátalisis de la molécula de atrazina usando TiO_2 con diferentes cargas de nanopartículas metálicas en su superficie. A partir de estos resultados se determinó la carga óptima de nanopartículas de cada metal sobre el TiO_2 ; entonces, los catalizadores más activos se emplearon para la degradación del compuesto objetivo con luz UV-C y luz solar simulada. En la siguiente sección de este capítulo se muestra la identificación de los sub-productos de degradación de atrazina por HPLC-MS/MS y se propone un mecanismo de degradación de este compuesto por fotólisis y por fotocátalisis. Finalmente, se presentan los resultados correspondientes a las pruebas de toxicidad estándar usando la bacteria *Vibrio fischeri*.

3.1. Caracterización de los materiales fotocatalíticos

3.1.1. Caracterización física

La caracterización física de los materiales fotocatalíticos se basó en la determinación de la distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del semiconductor, así como en el área superficial específica de los diferentes materiales fotocatalíticos.

Distribución del tamaño de las nanopartículas soportadas

A partir de las observaciones realizadas por TEM se obtuvieron las imágenes mostradas en la Figura 21, en las cuales se puede apreciar a las nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu soportadas en la superficie del TiO_2 . Estas imágenes fueron obtenidas en el modo de contraste Z, por lo que, menores diferencias en el radio atómico llevarán a menor resolución en la imagen. Esto es importante de mencionar, ya que en la micrografía correspondiente al material modificado con nanopartículas de Cu (Figura 21c) se nota una deficiencia en el contraste, lo cual puede hacer suponer que una fracción del Cu presente en las nanopartículas se encuentre en estado oxidado,

formando óxido de cobre. Por otro lado, las nanopartículas de Au y Ag se aprecian con mayor definición en las micrografías mostradas en las Figuras 21a y b, debido a que existe un mayor contraste. La determinación del tamaño de las nanopartículas metálicas en la superficie del TiO₂ se realizó por conteo y determinación visual en las micrografías. Un mínimo de 500 nanopartículas metálicas fueron contabilizadas para determinar un tamaño medio y definir una desviación estándar aceptable. En la parte inferior de la Figura 21 se muestran los histogramas en donde se aprecia la distribución de tamaño de las nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu soportadas en la superficie del TiO₂.

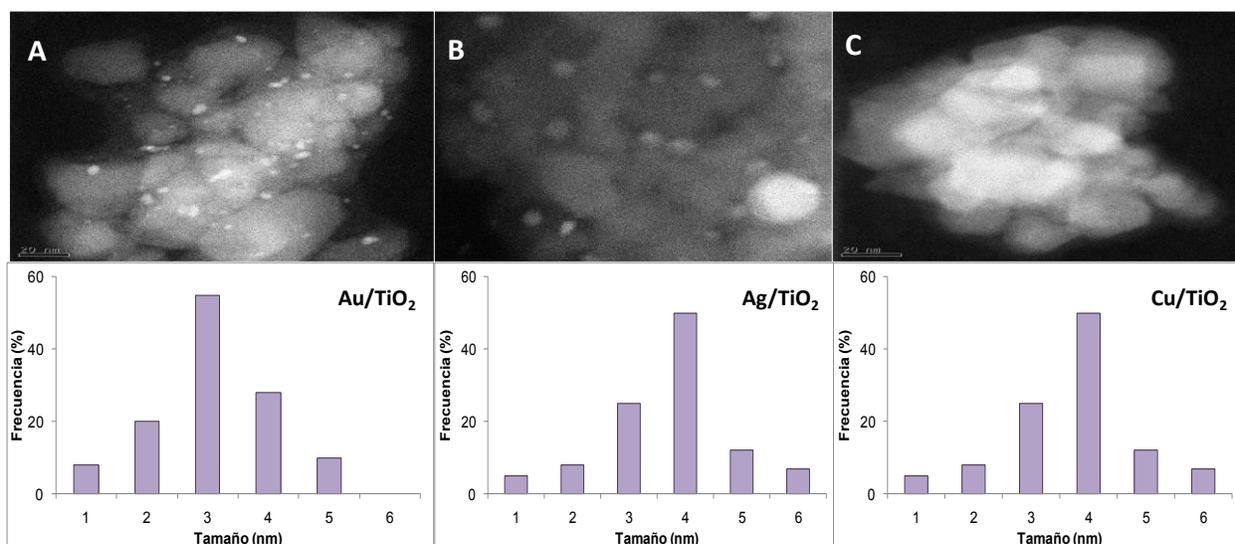


Figura 21. Micrografías obtenidas por TEM del TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas de Au (A), Ag (B) y Cu (C) y distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas

El tamaño medio de las nanopartículas de Au y Cu fue menor a los 3 nm, mientras que para Ag se obtuvieron nanopartículas de mayor diámetro (4 nm). Para los tres metales, el tamaño máximo de las nanopartículas no sobrepasó los 6 nm. El tamaño de las nanopartículas es de gran relevancia en el desempeño fotocatalítico del material modificado, ya que el efecto de resonancia superficial del plasmón ocurre con mayor intensidad cuando el tamaño de las nanopartículas metálicas es de entre 2 y 20 nm (Primo *et al.*, 2011). Cuando se adicionó un segundo metal en las nanopartículas metálicas no se observó un incremento en el tamaño medio de las mismas. Esto quiere decir que el tamaño de las nanopartículas no se halla tan relacionado con su

composición. Resultados similares han sido reportados previamente por (Sandoval *et al.*, 2013; Sano *et al.*, 2000) al sintetizar TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas bi-metálicas de Au con Ag y Au con Cu para la oxidación de CO. Más aun, los autores reportan que la modificación en el tamaño de las nanopartículas metálicas obedece más al tratamiento térmico que a la composición de las mismas.

Área superficial específica

En lo que respecta al área superficial específica de los materiales sintetizados, no se observó un incremento en este parámetro al comparar a los materiales modificados en superficie *vis a vis* en el Degussa P25. En términos generales, el área superficial del TiO₂ P25 es de 57 m²/g. Este material es una mezcla 75-25% de las fases cristalográficas anatasa-rutilo; además es ampliamente usado en los esquemas de fotocatalisis heterogénea debido a su alta eficiencia como catalizador, por ello es comúnmente usado para fines de comparación con los materiales sintetizados en el laboratorio. Como se muestra en la Tabla 10, la adición de nanopartículas mono-metálicas y bi-metálicas no tuvo un efecto significativo en el área superficial específica de los materiales fotocatalíticos.

Tabla 10. Área superficial específica de los materiales fotocatalíticos probados

Material	Área superficial específica (m ² /g)
Degussa P25	57
TiO ₂ sol-gel	48
Au/TiO ₂	52
Ag/TiO ₂	53
Cu/TiO ₂	56
Au-Ag/TiO ₂	60
Au-Cu/TiO ₂	60

El área superficial específica del material sólido es un parámetro importante en el proceso fotocatalítico debido a que conforme ésta incrementa se puede experimentar una mayor adsorción de las moléculas orgánicas en su superficie y en consecuencia una alza en las tasas de fotodegradación. El área superficial específica de un material

sólido está directamente relacionada con los defectos en su superficie, así como con el número, tamaño e interconexión de los poros (Shiba *et al.*, 1996). Es por esta razón que el depósito de nanopartículas de entre 2 y 6 nm de diámetro en la superficie del TiO₂ no tuvo un impacto significativo en el área superficial del material.

3.1.2. Caracterización química

La caracterización química de los materiales sintetizados consistió en el análisis de la carga de metal depositado en la superficie del TiO₂ mediante análisis elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), así como en la determinación del estado de oxidación de los metales depositados mediante el análisis por reducción a temperatura programada.

Carga del metal depositado sobre el TiO₂

Este parámetro refleja la eficiencia en el depósito de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del semiconductor. Esto se relaciona directamente con el poder fotocatalítico de los materiales sintetizados, ya que las nanopartículas actúan como co-catalizador en el sistema M/TiO₂⁵. La Tabla 11 muestra la carga de metal en cada uno de los catalizadores sintetizados y hace una comparación con la carga nominalmente asignada al material antes de la síntesis.

El método de depósito-precipitación de metales nobles en la superficie de semiconductores se basa en la adición de la sal iónica del precursor del metal en una suspensión del semiconductor, para entonces alcalinizar el medio con un agente basificante (Zanella *et al.*, 2005). Este agente basificante promueve la precipitación de los iones metálicos sobre la superficie del semiconductor en forma de hidróxidos. Estos hidróxidos son los precursores de las nanopartículas metálicas. Diferentes agentes basificantes han sido empleados para el depósito de metales sobre la superficie del TiO₂; algunos son de lenta acción, como la urea (Sarria *et al.*, 2002), mientras que otros actúan de manera rápida como el NaOH diluido (Zanella *et al.*, 2002). En todos los casos se busca la mayor eficiencia en el depósito de los metales sobre el semiconductor. Como se observa en la Tabla 11, las cargas metálicas en el TiO₂

⁵ En donde M se refiere a cualquiera de los metales o combinaciones de metales probados (Au, Ag, Cu, Au-Ag, Au-Cu)

modificado con Au y Cu son muy similares a lo prospectado al inicio del depósito. Esto quiere decir que el método de depósito-precipitación con urea es eficiente para el depósito de metales, ya que se pueden obtener tasas de depósito muy cercanas al 100%.

Tabla 11. Carga de metales en la superficie del TiO₂ estimada por EDS y comparación con la carga nominal asignada

Material	Carga nominal de metal (% p/p)	Carga real de metal (% p/p)
Au/TiO₂	0.5	0.56 ± 0.1
	1.0	0.91 ± 0.2
	1.5	1.4 ± 0.4
Ag/TiO₂	0.5	0.4 ± 0.05
	1.0	0.8 ± 0.2
	1.5	1.24 ± 0.05
Cu/TiO₂	0.5	0.55 ± 0.1
	1.0	0.86 ± 0.12
	1.5	1.47 ± 0.22
Au–Ag/TiO₂	1–0.5	Au: 0.98 ± 0.1 Ag: 0.38 ± 0.03
Au–Cu/TiO₂	1–0.5	Au: 1 ± 0.09 Cu 0.42 ± 0.08

En lo que respecta al TiO₂ modificado en superficie con Ag, se observó que la eficiencia de depósito con NaOH fue menor (entre 80 y 85% del metal adicionado se deposita en este caso) que lo conseguido para Au y Cu. Con base en estos resultados se puede afirmar que el método de depósito-precipitación con urea resulta más eficiente que el método de depósito empleando NaOH como agente basificante; esto es consistente con lo reportado en estudios previos (Roze *et al.*, 2009; Thurman *et al.*, 2001; Prieto-Rodríguez *et al.*, 2012; Pelizzetti *et al.*, 2001). Debido a que los iones de Ag forman complejos altamente solubles con la urea, el depósito de este metal sobre la

superficie del TiO_2 se llevó a cabo empleando un agente basificante menos eficiente que permite la precipitación de iones de Ag sin formar especies solubles. Aun cuando la tasa de depósito de Ag fue de 15 a 20% menor que lo observado para Au y Cu, los iones depositados son capaces de formar nanopartículas al aplicar el tratamiento térmico a 350°C y funcionar como co-catalizador para la degradación de atrazina en el agua.

En lo que respecta a los materiales bi-metálicos, la tasa de depósito de Au fue alta para ambos materiales. Por otro lado, menores tasas de depósito fueron observadas para Ag y Cu; previamente se ha explicado el porqué de la baja eficiencia en el depósito de los iones de Ag. En el caso del material modificado en superficie con nanopartículas de Au-Cu se observó una menor eficiencia en el depósito de Cu en comparación con el material mono-metálico. Resultados similares han sido previamente reportados por Sandoval *et al.*, (2013) al depositar nanopartículas bi-metálicas de Au-Ag y de Au-Cu sobre TiO_2 . La baja eficiencia en el depósito de Ag y Cu en los materiales bi-metálicos, comparado con lo observado para los materiales mono-metálicos, puede encontrar una explicación en la lixiviación de los iones de Ag y Cu inicialmente depositados en la superficie del TiO_2 ; dicha lixiviación tendría lugar durante el lavado del material entre los depósitos consecutivos. Como se mencionó anteriormente, Ag y Cu fueron depositados en una primera etapa, seguidos por Au. Ello se hizo como precaución para evitar la precipitación súbita de AgCl y CuCl , los cuales se formarían al entrar en contacto los iones de Ag y Cu con los residuos del precursor de los iones de Au (HAuCl_4^-), en caso de depositar inicialmente el oro.

Determinación del estado de oxidación de las nanopartículas

Después del tratamiento térmico, los iones depositados en la superficie del TiO_2 forman nanopartículas metálicas mediante su reducción en una atmósfera de H_2 . Es importante que las nanopartículas metálicas permanezcan en su estado de valencia cero para expresar la resonancia superficial del plasmón y puedan actuar como co-catalizadores en el espectro de luz visible (Wilberg, 2001). Con el fin de garantizar que los iones depositados sobre el TiO_2 se encuentran en estados de oxidación adecuados y que las nanopartículas formadas tras el tratamiento térmico permanecen en estado de carga cero, se llevó a cabo el análisis de reducción a temperatura programada con H_2 como

gas reductor. En este proceso, el material catalítico se puso en contacto con una corriente de H_2 mientras se calentaba desde 100 hasta 600°C. En este rango de temperaturas, las especies metálicas se reducen hasta su estado de valencia cero, revelando el estado de oxidación al momento del análisis. El flujo de H_2 fue detectado tras su paso por el material analizado con ayuda de un detector de conductividad térmica (TCD). La caída en la concentración de H_2 en la corriente gaseosa (o su consumo) fue interpretado como la presencia de nanopartículas metálicas en estados de oxidación superiores a cero. En la Figura 22 se muestran los gráficos de consumo de H_2 durante el análisis de muestras de los diferentes materiales catalíticos tomadas antes del tratamiento térmico. Cada uno de los picos mostrados en los gráficos corresponde al consumo de H_2 requerido para reducir a los metales hasta su estado de valencia cero a una temperatura dada.

Analizando la Figura 22 se observa que el material modificado con Au presenta un pico centrado en 120°C (desde 100 y hasta 140°C), lo cual es característico de las especies de Au^{3+} (Chan *et al.*, 2004). Este resultado ayuda a explicar las altas tasas de depósito de Au sobre el TiO_2 apelando a la carga positiva de los iones de oro en la superficie del semiconductor. Después del tratamiento térmico del material depositado no se observaron picos de reducción, lo cual indica que la totalidad de los iones depositados sobre el TiO_2 formaron nanopartículas metálicas (i.e., Au cerovalente). En el caso de la plata se presenta un fenómeno interesante, ya que el análisis mostró que los iones depositados se encontraban en estado cerovalente antes del tratamiento térmico. Esto puede deberse a la descomposición del $AgOH$ en Ag^0 y O_2 durante el proceso de depósito-precipitación, lo cual ha sido previamente reportado por Campostrini *et al.*, (1994).

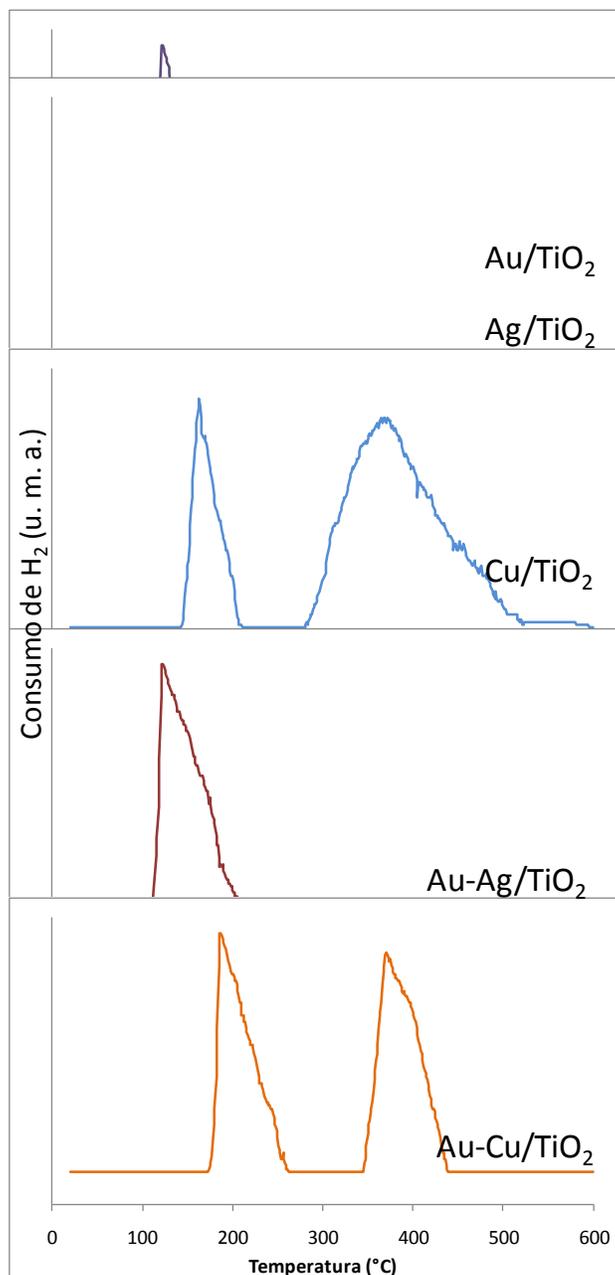


Figura 22. Perfiles de reducción a temperatura programa con H₂ para los diferentes materiales catalíticos antes del tratamiento térmico

En lo que respecta al Cu, se observaron dos picos en el gráfico de consumo de H₂, lo cual indica la presencia de especies oxidadas de cobre sobre la superficie del TiO₂. Los picos de consumo de H₂, uno esbelto en 155°C (desde 140 a 180°C) y otro ancho centrado en 400°C (desde 300 hasta 500°C) son indicativo de la presencia de Cu²⁺ (Chan *et. al.*, 2004). Al igual que lo observado para Au, el análisis mostró que tras el

tratamiento térmico el Cu depositado en la superficie del TiO₂ formó nanopartículas metálicas, ya que no se observó consumo de H₂ en el análisis.

En lo que refiere a los materiales bi-metálicos, el análisis por reducción a temperatura programada mostró la presencia de Au³⁺ en ambos catalizadores (Au-Ag/TiO₂ y Au-Cu/TiO₂). En el caso del Au-Cu/TiO₂, se observó un desplazamiento del pico correspondiente al Au hacia los 180°C, mientras que las especies de Cu²⁺ mostraron solo un pico amplio en 400°C. El corrimiento del pico del Au hacia una mayor temperatura puede deberse al traslape de los picos de Au³⁺ y Cu²⁺, como ya ha sido reportado previamente por Shiba *et al.*, (1996). La presencia de las especies catiónicas de Au y Cu explican las óptimas tasas de depósito observadas en el análisis elemental por EDS. En contraste, los iones de plata volvieron a aparecer como cerivalentes tras el depósito del metal sobre la superficie del TiO₂. La presencia de plata metálica sobre la superficie del TiO₂ antes del tratamiento térmico explica la baja tasa de depósito observada para Ag en comparación a Au y Cu en los materiales bi-metálicos. Al igual que para los catalizadores mono-metálicos, el consumo de H₂ durante el análisis fue nulo al probar los materiales tras el tratamiento térmico a 350°C (ver sección 2.4 en el capítulo de Metodología).

3.1.3. Caracterización óptica

Para la caracterización óptica de los materiales fotocatalíticos sintetizados se obtuvo el espectro de absorción UV-vis, así como la energía de banda prohibida mediante el análisis por reflectancia difusa a través del modelo de Kubelka-Munk. Adicionalmente, se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de los catalizadores para conocer el grado de recombinación del par hueco-electrón y elucidar la efectividad de la trampa de electrones activada por las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del semiconductor.

Espectro de absorción de los materiales fotocatalíticos

En la Figura 23 se muestra el espectro de absorción de los materiales sintetizados en la región UV-vis; entre 200 y 800 nm. Todos los materiales mostraron absorción de luz en el espectro UV, dejando de absorber en longitudes de onda cercanas a los 370 nm. Este límite de absorción es común del TiO₂ (Paul *et al.*, 2010) y pone de manifiesto que

el semiconductor solo puede ser activado como fotocatalizador en el espectro de luz UV, ya que no absorbe luz en la región visible del espectro.

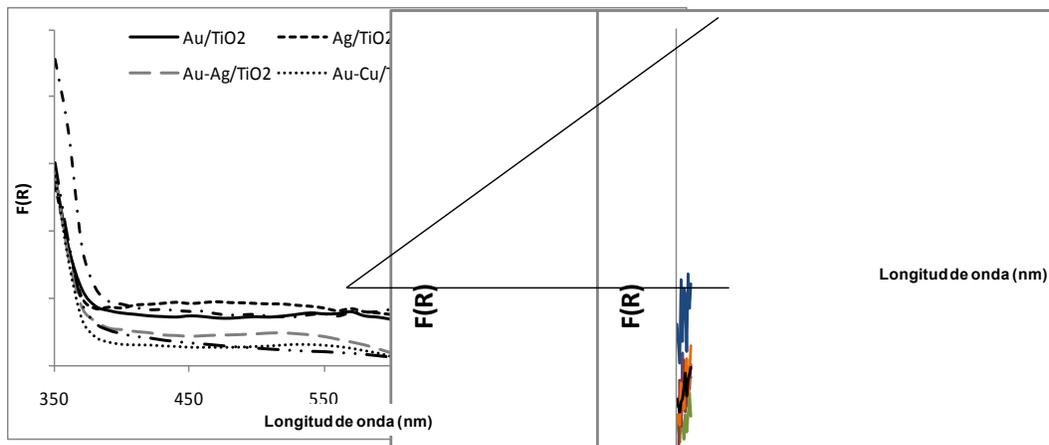


Figura 23 Espectro de absorción de los materiales fotocatalíticos sintetizados (el inserto muestra una ampliación del espectro de luz visible)

En la misma Figura 23 se muestra una ampliación del espectro de absorción de los materiales catalíticos en la región de luz visible (400-800 nm). En esta región del espectro se observa un máximo en la absorción de luz a diferentes longitudes de onda para cada material probado. Por ejemplo, Au/TiO₂ presenta un máximo de absorción en 560 nm, mientras que el máximo para Ag/TiO₂ y Cu/TiO₂ se ubicó en 485 y 678 nm, respectivamente. Los picos encontrados en los espectros de absorción son la prueba de la expresión de la resonancia superficial del plasmón en las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del TiO₂ (Pekakis *et al.*, 2006). Como se mencionó en la sección de antecedentes, la resonancia superficial del plasmón se refiere a la oscilación de los electrones que se encuentran deslocalizados en la banda de conducción de la nanopartícula metálica; ésta se presenta cuando se hace incidir luz de longitud de onda específica sobre la nanopartícula metálica (Costello *et al.*, 2002). El electrón excitado en la banda de conducción de la nanopartícula metálica es capaz de generar radicales libres de carácter oxidante, o bien migrar hacia la banda de conducción del semiconductor, generando en la superficie de éste radicales libres oxidantes. La longitud de onda a la cual las nanopartículas metálica absorben luz para expresar la resonancia superficial del plasmón depende, entre otros factores, de su tamaño y estado de oxidación, por lo que este parámetro puede apoyar en la corroboración de las mediciones del estado de oxidación por reducción a temperatura

programada y del tamaño de las nanopartículas llevadas a cabo por TEM. La expresión del plasmón para todos los materiales modificados en superficie indica que los metales presentes en las nanopartículas llegaron al estado de valencia cero durante el tratamiento térmico a 350°C en una atmósfera reductora de H₂. Por otra parte, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Coleman *et al.*, 2004), las longitudes de onda a las que absorbe luz los materiales Au/TiO₂ y Ag/TiO₂ son consistentes con lo observado para nanopartículas menores a 5 nm soportadas en TiO₂, lo cual corrobora nuestros resultados de tamaño de partícula. En contraste, la absorción encontrada para el material Cu/TiO₂ resulta similar a lo observado por Bianchi *et al.*, (2006) para nanopartículas con diámetro mayor a los 20 nm, lo cual no es congruente con lo observado en las micrografías obtenidas por TEM. No obstante, es importante aclarar que las nanopartículas de Cu no fueron tan nítidas en las imágenes de TEM debido al poco contraste entre Cu y TiO₂, por lo que los conteos para determinar el tamaño de las nanopartículas fueron menos confiables que para los otros dos metales.

En lo que respecta a los materiales bi-metálicos la Figura 23 muestra que el máximo de absorción en la región visible experimentó un corrimiento hacia longitudes de onda de mayor energía. En el caso del material Au-Cu, el máximo de absorción fue encontrado en 545 nm, lo cual implica un importante corrimiento hacia la región UV del espectro en comparación en el Cu. En contraste, para el material Au-Ag, el máximo de absorción de 536 nm denota un corrimiento hacia el UV solo con respecto al Au. El corrimiento del pico de absorción hacia longitudes de onda de mayor energía (i.e., hacia la región UV) ha sido previamente reportado en la literatura (Sandoval *et al.*, 2013), e indica la posibilidad de una menor activación del material al irradiarse con luz visible, comparado con los fotocatalizadores mono-metálicos. Este cuestionamiento se resolverá en la sección de resultados de los ensayos de fotocátalisis con luz solar simulada.

Determinación de la energía de banda prohibida

Como quedó anteriormente establecido, la energía de banda prohibida o *band gap* es la cantidad de energía necesaria para lograr la activación fotocatalítica de un semiconductor a través de la migración de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción (ver Figura 13 en la sección de antecedentes). Cada

semiconductor cuenta con un valor propio de *band gap*, y los materiales con baja energía de banda prohibida son activos al ser irradiados con luz solar (e.g., WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 , entre otros) (Balcioglu *et al.*, 2001). No obstante, se debe tomar en consideración que la rápida migración de los electrones entre las bandas puede darse en ambos sentidos, por lo que un bajo valor de *band gap* puede implicar también la rápida recombinación de los pares hueco-electrón fotoformados; es decir, la desactivación del fotocatalizador. Por esta razón, una caída importante en el valor del *band gap* no necesariamente se traduce en mayor eficiencia fotocatalítica del material. Los valores de la energía de banda prohibida de los materiales fotocatalizadores sintetizados fueron calculados a partir de los espectros de absorción empleando el método matemático de Kubelka-Munk (Arslan *et al.*, 2000). Como se muestra en la Tabla 12, el valor de energía de banda prohibida del TiO_2 no se vio notablemente afectado tras el depósito de las nanopartículas mono- y bi-metálicas.

Tabla 12 Valores de energía de banda prohibida calculados para los materiales probados

Catalizador	Energía de banda prohibida (eV)
TiO_2 sol-gel	3.2
TiO_2 P25	3.18
Au/TiO_2	3.16
Ag/TiO_2	3.19
Cu/TiO_2	3.16
Au-Ag/TiO_2	3.1
Au-Cu/TiO_2	3.15

Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura (Arconada *et al.*, 2010; An *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2014). De acuerdo con DiValentin *et al.*, (2007), los valores de *band gap* de semiconductores como TiO_2 pueden ser efectivamente abatidos cuando éste es dopado con trazas de no metales. Dicho procedimiento consiste en substituir algunos de los átomos de oxígeno en la red atómica del TiO_2 durante la síntesis por sol-gel. Esta substitución lleva a la hibridación de orbitales del no

metal, obteniendo una reducción en el espacio entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor.

Espectros de fotoluminiscencia de los materiales fotocatalíticos

En la naturaleza, algunos materiales sólidos son capaces de emitir fotoluminiscencia al ser excitados a una longitud de onda específica (Pignatello *et al.*, 2006). En el caso de los semiconductores, la emisión de fluorescencia ocurre cuando el electrón fotoexcitado presente en la banda de conducción regresa a la banda de valencia, en un fenómeno de disipación de la energía ganada. En términos prácticos, la medición de la intensidad de fotoluminiscencia de un semiconductor tras su excitación a una longitud de onda dada es un indicador del grado de desactivación del material fotocatalítico. La medición de la fotoluminiscencia de los materiales sintetizados se llevó a cabo en un fluorómetro, excitando a los materiales sólidos a una longitud de onda de 286 nm. En la Figura 24 se muestran los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los diferentes materiales fotocatalíticos sintetizados

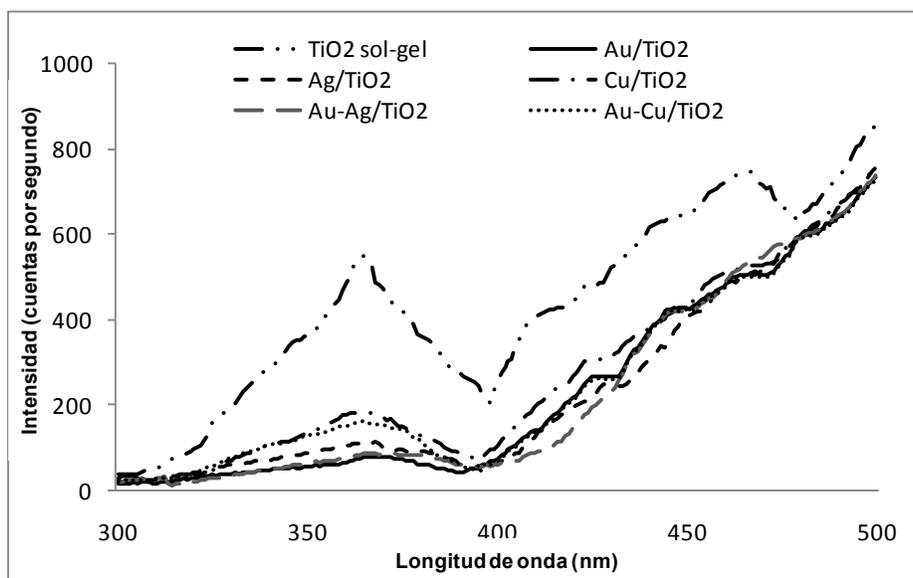


Figura 24. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales fotocatalíticos sintetizados

El máximo de emisión de fotoluminiscencia del TiO₂ ha sido establecido en aproximadamente 366 nm, de acuerdo con estudios previos. Este pico en el espectro de emisión es atribuido a la expresión de un excitón autoatrapado en la red cristalina del semiconductor (Pelizzetti *et al.*, 1990), es decir a la recombinación del par hueco-

electrón foto-formado tras la excitación (o bien, la inactivación del fotocatalizador). Como se puede apreciar en la Figura 24, la intensidad del pico de emisión en 366 nm decae de manera importante en los materiales modificados en superficie con relación al TiO₂ sin modificar. Esto implica que la inactivación del fotocatalizador debida a la recombinación del par hueco-electrón es prevenida por la presencia de las nanopartículas fijadas en la superficie del semiconductor. Estos resultados hallan su explicación en el fenómeno conocido como «trampa de electrones», el cual consiste en que los electrones foto-excitados presentes en la banda de conducción del semiconductor son secuestrados por las nanopartículas metálicas, las cuales actúan como electrófilos fuertes. Es posible evaluar el grado en que las nanopartículas metálicas pueden «atrapar» al electrón desde la banda de conducción del semiconductor a través del parámetro conocido como función de trabajo⁶.

Tabla 13 Valores de función de trabajos reportados para algunos materiales sólidos

Material	Función de trabajo (eV)
TiO ₂	4.3
Au	5.3
Ag	4.5
Cu	4.8
Ni	5.1
Pt	5.5
Pd	5.4
Ru	4.7

En el caso de los componentes estudiados, Au, Ag y Cu, estos presentan mayor función de trabajo que el TiO₂ (Tabla 13), por lo que en todos los casos el electrón migrará desde la banda de conducción del semiconductor hacia la nanopartícula metálica, impidiendo con ello la recombinación (Shu *et al.*, 2008). De los materiales analizados, aquellos que presentaron un mayor decaimiento en la inactivación fueron

⁶ La función de trabajo se define como la energía mínima necesaria para hacer migrar a un electrón desde la superficie de un sólido hasta un punto en el vacío. Este punto se ubica fuera de la superficie del sólido, pero lo suficientemente cerca del mismo para ser influenciado por los campos eléctricos del sólido.

Au/TiO₂ y Au-Ag/TiO₂, lo cual puede explicarse por la gran diferencia en los valores de la función trabajo entre el Au y el TiO₂ (Tabla 13). El grado de inactivación decae conforme disminuye la diferencia entre los valores de función trabajo del metal y del semiconductor. Los resultados obtenidos en este análisis muestran de manera clara los beneficios que lleva consigo la modificación en superficie del TiO₂ con nanopartículas metálicas en términos de eficiencia fotocatalítica.

3.2. Pruebas de degradación fotocatalítica

3.2.1. Adsorción de atrazina sobre el catalizador

Dado que las reacciones de fotocatalisis heterogénea se llevan a cabo en la superficie del catalizador –en este caso el TiO₂– es importante evaluar el potencial de adsorción del compuesto a degradar sobre el semiconductor. En este experimento, la adsorción de atrazina se evaluó mediante la agitación durante una hora de la suspensión del compuesto con TiO₂ en condiciones oscuridad. La Figura 25 muestra la fracción de atrazina remanente en la suspensión tras 1 hora de agitación.

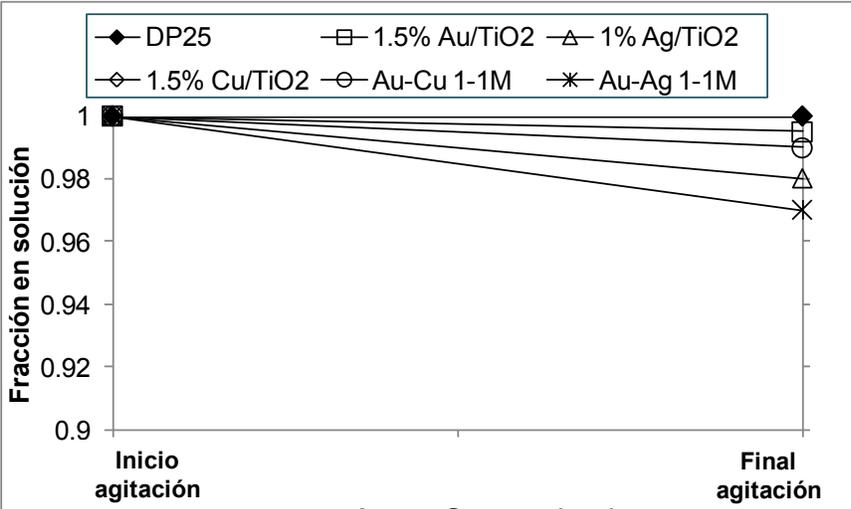


Figura 25. Fracción de atrazina remanente en la suspensión.

Como se observa en el gráfico, la adsorción de atrazina fue despreciable al probar los materiales sintetizados; siendo la máxima retención observada de 3% con el catalizador Au-Ag/TiO₂. Ello significa que entre 97 y 100% de la masa de atrazina agregada al inicio del experimento permaneció en la solución, mientras que el resto migró y se mantuvo en la superficie del fotocatalizador. Debido al nulo incremento en el

área superficial específica tras el soporte de nanopartículas metálicas sobre el TiO₂ no es de sorprender la que no se haya observado incremento en la adsorción del compuesto orgánicos en los materiales modificados e superficie, comparado con el TiO₂ prístino. La adsorción de un compuesto orgánico en la superficie de TiO₂ depende de factores tales como:

- ✓ La formación de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales hidroxilo o carboxilo en la molécula orgánica y las terminaciones OH⁻ en la superficie del TiO₂. En menor medida los puentes de hidrógeno se pueden formar entre los grupos funcionales amino en la molécula orgánica y las terminales OH⁻ en la superficie del TiO₂ (Chan *et al.*, 2004)
- ✓ La ionización de la molécula orgánica por cambios en el pH de la solución, lo cual puede conferir una carga parcial tanto a la molécula orgánica como al semiconductor (Bianchi *et al.*, 2006).
- ✓ La composición del agua, ya que la molécula de orgánica puede entrar en competencia con otros componentes orgánicos disueltos en el agua por los sitios de adsorción en la superficie del TiO₂ (Bianchi *et al.*, 2006).

La molécula de atrazina no presenta grupos funcionales con alto potencial de ionización (e.g., OH, COOH, ver Figura 6 en la sección de Antecedentes), por lo que no se espera la formación de puentes de hidrógeno con las partículas de TiO₂. Para lograr la protonación de atrazina es necesario reducir el pH de la suspensión a valores menores a 2. Al realizar esto, la eficiencia en la degradación foto catalítica puede caer dramáticamente, como fue demostrado por Parra *et al.* (2002). Este decaimiento en la eficiencia de fotocatalisis puede deberse a que al reducir el pH de la suspensión, tanto las moléculas de atrazina como las partículas de TiO₂ adquieren una carga parcial positiva, ya que el punto isoeléctrico del óxido metálico es de 6.4. En este escenario ocurrirá la repulsión de cargas entre los grupos ionizados en la molécula de atrazina y las partículas de TiO₂, por lo que la adsorción será aún menos viable. No obstante, los grupos amino secundario presentes en las cadenas alifáticas de la molécula de atrazina pueden establecer en cierta medida puentes de hidrógeno con los grupos OH terminales en las partículas de TiO₂; esto mismo ha sido reportado para ciertas

moléculas orgánicas, como el antibiótico sulfametoxazol (Kolmakov *et al.*, 2000). Esta puede ser la causa de la incipiente adsorción de atrazina observada en este experimento. Los resultados de adsorción de atrazina encontrados en este trabajo son similares a lo reportado por Chan *et al.*, (2005); Parra *et al.*, (2002); Jain *et al.* (2009); McMurray *et al.*, (2006); Héquet *et al.*, (2001) y Cheng *et al.*, (2009), quienes probaron la adsorción de atrazina en la superficie de TiO_2 y otros óxidos metálicos semiconductores.

La adsorción de atrazina fue ligeramente mayor para los materiales modificados en superficie con nanopartículas metálicas, mostrando que la molécula orgánica puede ser afín a estos componentes. Hasta ahora no existen estudios en los que se reporte la capacidad de nanopartículas metálicas de Au, Ag o Cu para adsorber a moléculas del grupo de las triazinas, por lo que es recomendable desarrollar estudios al respecto. No obstante, debido a su carácter orgánico, baja polaridad y escaso potencial de ionización, la atrazina difícilmente podría ser adsorbida en sustratos inorgánicos ionizables, como los óxidos metálicos y las nanopartículas metálicas. Es por ello que el grueso de los estudios acerca de la adsorción de las triazinas se centra en el uso de nanopartículas de carbono (Kaur *et al.*, 2012).

3.2.2. Determinación de la carga óptima de metal sobre TiO_2

En esta fase experimental se determinó la carga óptima de nanopartículas metálicas sobre el TiO_2 para lograr la eficiente degradación fotocatalítica de atrazina empleando luz UV. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 26, las mejores velocidades de degradación del herbicida fueron alcanzadas al emplear cargas de nanopartículas de Au y Cu del 1.5% peso/peso, y de 1.0% peso/peso para Ag. La mayor rapidez de degradación de atrazina fue obtenida al emplear el TiO_2 modificado con nanopartículas de oro, en comparación con los materiales Ag/TiO_2 y Cu/TiO_2 . Este comportamiento es similar a lo reportado para la degradación fotocatalítica de otros contaminantes en agua, tales como colorantes azo (Durán-Álvarez *et al.*, 2014), metil-ter-butil y algunos antibióticos (Oros-Ruíz *et al.*, 2013; Pugazhenthiran *et al.*, 2011 y 2014). Estudios previos reportan que elevadas tasas de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en el agua pueden ser alcanzadas cuando se utilizan cargas de

nanopartículas metálicas similares a lo encontrado en este estudio. Por ejemplo, Santiago-Morales *et al.* (2012) estudiaron la degradación fotocatalítica de uno de los herbicidas más recalcitrantes, el bromacil, empleando 1% Au/TiO₂ en suspensiones irradiadas con luz solar. El uso de nanopartículas de oro sobre el semiconductor incrementó la velocidad de reacción en 5 veces comparado con lo observado para el TiO₂ comercial (Degussa P25). En otro estudio, Min *et al.*, (2009) emplearon TiO₂ modificado en superficie con cargas de 2% en peso de nanopartículas de Ag para la degradación fotocatalítica del herbicida paraquat. La modificación en superficie del semiconductor duplicó la tasa de degradación fotocatalítica del contaminante en suspensiones irradiadas con luz UV-A (365 nm), comparado con el TiO₂ sin modificar, mientras que menores velocidades de degradación se observaron al emplear cargas de nanopartículas metálicas mayores al 4% en peso.

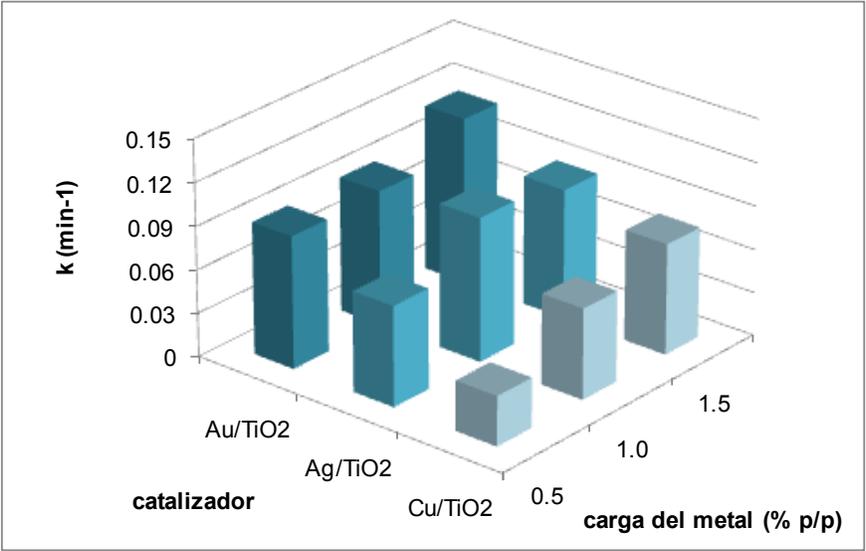


Figura 26. Rapidez de reacción de fotocatalisis de atrazina empleando TiO₂ modificado en superficie con diferentes cargas metálicas en experimentos con irradiación UV-C

En contraste con lo antes dicho, es de destacar que algunos estudios reportan tasas aceptables de degradación de contaminantes orgánicos en el agua al emplear semiconductores modificados en superficie con cargas de nanopartículas metálicas menores a las encontradas como óptimas en este trabajo (Oros-Ruiz *et al.*, 2013). Tales resultados pueden deberse al tipo de luz empleado, a las condiciones de

reacción o al tipo de molécula estudiada. En este experimento, el incremento en la carga de nanopartículas metálicas sobre el valor de carga óptima resultó en un ligero decaimiento de la rapidez de la reacción. Esto es consistente con lo reportado en la literatura, en donde se afirma que al emplear altas cargas de nanopartículas metálicas, tales como Au, Ag, Ni o Cu, sobre semiconductores ocurre el descenso de la actividad fotocatalítica, es decir, la caída de la rapidez de la reacción (Primo *et al.*, 2011). Ello puede explicarse por los siguientes fenómenos:

- ✓ Las nanopartículas metálicas en exceso ocupan los sitios activos de adsorción en la superficie del semiconductor,
- ✓ Las nanopartículas metálicas en exceso pueden formar aglomerados de gran tamaño, los cuales son menos activos que las nanopartículas metálicas menores a 20 nm de diámetro (Primo *et al.*, 2011),
- ✓ Las nanopartículas metálicas en exceso pueden apantallar a la luz incidente en el catalizador, disminuyendo la eficiencia fotónica de la reacción.

Como se explicó en previamente, las nanopartículas metálicas sobre la superficie del TiO_2 pueden funcionar como trampa de los electrones foto-formados en la banda de conducción del semiconductor, lo cual impide la recombinación y por ello incrementa la actividad del fotocatalizador. Esto se ve reflejado en el espectro de fotoluminiscencia presentado en la Figura 24, el cual muestra menor fluorescencia (i.e., recombinación del par hueco-electrón) en el material Au/TiO_2 , que en los otros catalizadores. El desempeño de las nanopartículas metálicas como trampas de los electrones foto-formados depende de la función trabajo del metal. Al tener el oro una mayor función trabajo que la plata y el cobre (ver Tabla 13), las nanopartículas de oro previenen la desactivación del TiO_2 debido a la recombinación del par hueco-electrón, lo cual le da una ventaja a este catalizador sobre los materiales modificados con otros metales, o el TiO_2 sin modificar. A diferencia de otras nanopartículas metálicas, las nanopartículas de oro pueden activarse al ser activas en el espectro de luz UV, ello debido a las transiciones de electrones de las bandas 5d hacia las bandas 6sp en los átomos de oro (Zhu *et al.*, 2009).

3.2.3. Cinéticas de degradación fotocatalítica de atrazina con luz UV usando los materiales óptimos

En la Figura 27 se muestran las cinéticas de degradación de atrazina por fotólisis y por fotocatalisis empleando TiO₂ comercial y el material modificado en superficie con la carga óptima de nanopartículas de diferentes metales. Ciertamente, la degradación del herbicida aumentó al modificar el TiO₂ con las nanopartículas metálicas, lo cual se observa al comparar las cinéticas de degradación obtenidas para el TiO₂ modificado con nanopartículas de mono-metálicas de Au, Ag y Cu y bi-metálicas de Au-Cu contra el TiO₂ comercial (Degussa P25). Este comportamiento es consistente con lo reportado por Parra *et al.*, (2004) y McMurray *et al.*, (2006). La mayor rapidez de degradación fotocatalítica fue obtenida para el material modificado en superficie con nanopartículas de Au, con el cual se alcanzó la completa degradación de atrazina tras 45 minutos de irradiación (Tabla 14). Por otra parte, velocidades de reacción relativamente menores fueron obtenidas para los materiales Ag/TiO₂ y Cu/TiO₂, para los cuales la completa remoción del herbicida fue alcanzada tras 60 minutos de irradiación UV. En el caso del catalizador modificado en superficie con nanopartículas bi-metálicas de Au-Ag, la cinética de degradación fue prácticamente igual a lo observado para el Degussa P25, probando que dicha modificación del material no incrementa su actividad para la degradación fotocatalítica de atrazina. En contraste, el material Au-Cu/TiO₂ mostró una actividad fotocatalítica significativamente alta en términos de rapidez de degradación, la cual es similar a la de Au/TiO₂, pero ligeramente menor que lo observado para su contraparte mono-metálica modificada con cobre (Tabla 14).

Tabla 14. Parámetros cinéticos de degradación fotocatalítica con luz UV

Material	Tiempo de degradación total de atrazina (min)	k (min ⁻¹)	R ²
Fotólisis	60	0.08	0.979
TiO₂ P25	120	0.035	0.989
Au/TiO₂	45	0.11	0.987
Ag/TiO₂	60	0.10	0.977
Cu/TiO₂	60	0.077	0.991
Au-Ag/TiO₂	90	0.031	0.974
Au-Cu/TiO₂	45	0.063	0.989

El uso de semiconductores modificados en superficie con nanopartículas bi-metálicas tiene sus orígenes en la premisa de que al sintetizar nanopartículas con aleaciones de dos metales, uno con mayor electronegatividad que el otro, se produce un compuesto en el cual el metal de mayor electronegatividad (en este caso el Cu) adsorberá al oxígeno disuelto en la suspensión, mientras que los electrones de la banda de conducción del TiO₂ atrapados en la nanopartícula metálica serán transferidos al O₂ adsorbido para producir al radical superóxido ([•]O₂⁻) y otras especies oxidantes. Por su parte, la molécula de atrazina puede ser adsorbida o depositada sobre los átomos de Au en la aleación y quedar a disposición de las especies oxidantes producidas en los átomos de Cu. Este modelo de degradación ha sido propuesto para la oxidación de CO en corrientes gaseosas (Sandoval *et al.*, 2013) y puede explicar hasta cierto punto lo observado para moléculas orgánicas en agua; no obstante, estudios cinéticos y de mecanismo de reacción para diferentes moléculas orgánicas en agua serán necesarios en el futuro.

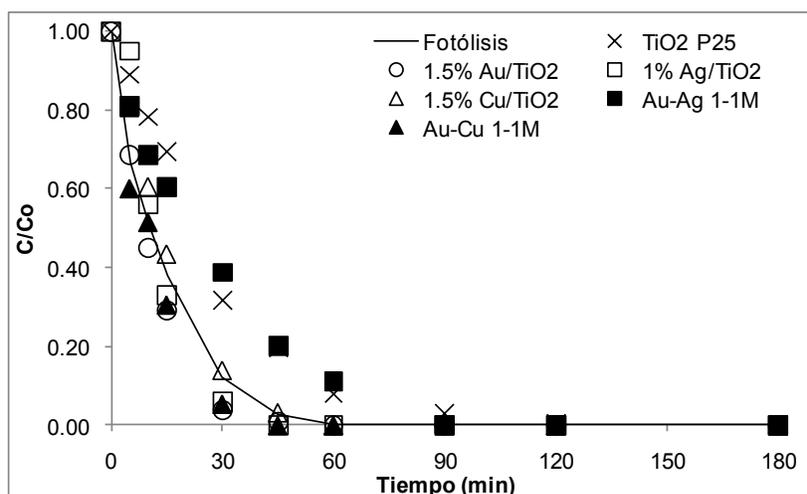


Figura 27. Cinéticas de degradación fotolítica y fotocatalítica de atrazina

Cuando se comparan las cinéticas de degradación obtenidas para los materiales modificados con nanopartículas bi-metálicas (Au-Ag vs. Au-Cu) es evidente la mayor actividad del material Au-Cu/TiO₂. Existen muy pocos estudios que reporten el desempeño fotocatalítico de semiconductores modificados en superficie con nanopartículas bi-metálicas para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, por lo que no es posible hacer comparaciones de los resultados obtenidos en este

trabajo. No obstante, lo reportado para la reacción de oxidación de CO (Sandoval *et al.*, 2013 o para la oxidación de $^+NH_4$ en agua (Minero *et al.*, 2000) sugieren que Au-Cu/TiO₂ puede ser más eficiente que otros semiconductores modificados con nanopartículas bi-metálicas. Tal comportamiento puede deberse a ciertos factores, los cuales pueden actuar individualmente o como conjunto, tales como:

- ✓ La mejor dispersión de los átomos de Au y Cu en las nanopartículas bi-metálicas, debido a que el método de depósito usando para Au y Cu (depósito-precipitación con urea) es más eficiente que el utilizado para depositar Ag (depósito precipitación con NaOH), tal y como se mencionó anteriormente.
- ✓ La oxidación de los átomos de Cu en las nanopartículas bi-metálicas, la cual puede resultar en la formación de un compuesto Au-CuO/TiO₂, el cual puede actuar de manera más eficiente (o por lo menos diferente) que el material Au-Cu/TiO₂ (Paul *et al.*, 2010).

Por ejemplo, An *et al.*, (2015) reportaron que el compuesto terciario conformado por los semiconductores TiO₂, Cu₂O y nanopartículas metálicas de Cu es ligeramente más eficiente en la degradación fotocatalítica del herbicida 2,4,5-T que el TiO₂ comercial. Debido a que la molécula de atrazina puede absorber luz en 254 nm, el cual es el pico de emisión de la lámpara empleada en los ensayos de irradiación (ver Figura 28), la fotólisis del compuesto ocurre paralelamente a la fotocatalisis.

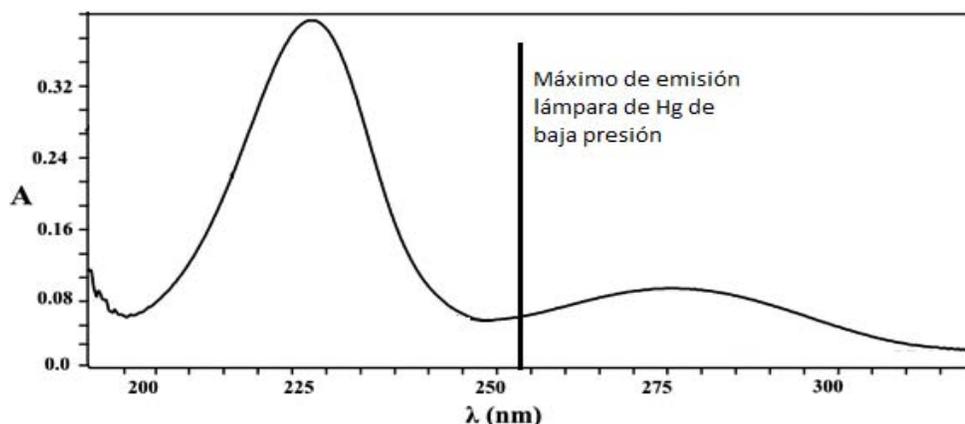


Figura 28. Espectro de absorción obtenido para atrazina y máxima emisión de la lámpara empleada en los ensayos de fotocatalisis con luz UV

La completa degradación de atrazina por fotólisis fue observada tras 60 minutos de irradiación con luz UV; resultados similares han sido previamente reportados en la literatura para sistemas similares (Bianchi *et al.*, 2006). La cinética de degradación de atrazina por fotólisis resultó ser menor que lo observado en el proceso de fotocatalisis con los materiales modificados en superficie (ver Figura 27 y Tabla 14). En contraste, el rendimiento de la fotólisis decayó al probar tanto el TiO₂ comercial como Au-Ag/TiO₂.

Algunos estudios en la literatura reportan un decaimiento similar en la cinética de degradación de atrazina en suspensiones de TiO₂ comercial (Jain *et al.*, 2009). Esto puede atribuirse a la baja en la dispersión de la luz a través del agua como producto de la turbidez en el agua y a la baja actividad de ambos catalizadores. A este respecto, estudios previos se llevaron a cabo para encontrar la concentración óptima del catalizador en las suspensiones, de modo que se favoreciera al máximo la dispersión de luz sin sacrificar el poder fotocatalítico del material (Avella, 2015). Estos experimentos mostraron que a concentración óptima del catalizador es de 0.5 g/L, misma que fue empleada en esta tesis.

3.2.4. Comparación de los métodos de análisis

La concentración de atrazina en las muestras de agua tomadas a lo largo de los experimentos de fotólisis y fotocatalisis fue determinada tanto por espectrofotometría UV-vis como por cromatografía de líquidos con detector de masas. A partir de las mediciones realizadas fue posible determinar la constante cinética de la reacción, ajustando los datos a un modelo cinético de primer orden (ver Anexo 3). Como se puede observar en la Figura 29, las constantes cinéticas de degradación fotocatalítica para atrazina resultaron diferentes al ser determinadas por los dos métodos de medición mencionados. Para todos los fotocatalizadores probados y en la reacción de fotólisis, la rapidez de la reacción fue menor al medir la concentración del compuesto por espectrofotometría UV-vis. Esto encuentra su explicación en el hecho que el análisis por espectrofotometría UV-vis se basa en la absorción de luz por parte del grupo cromóforo⁷ en la molécula orgánica, por lo que a menos que exista una

⁷ Cromóforo se denomina al átomo o grupo de átomos que son capaces de absorber luz a una determinada longitud de onda. En moléculas orgánicas, el grupo cromóforo es el responsable de la absorción de luz en el espectro UV o de la generación de color.

modificación en la estructura del cromóforo en la atrazina no se registra un decremento en la concentración del compuesto. En contraste, en el análisis por espectrometría de masas, cualquier modificación en la molécula se traduce en un decaimiento de su señal, y ello se ve reflejado en modificaciones en la rapidez de la reacción. En la molécula de atrazina, el grupo cromóforo se ubica en el anillo de triazina, y puede estar relacionado a las insaturaciones de los enlaces carbono=carbono (grupos enino) y a los enlaces carbono=nitrógeno (grupos imino), los cuales pueden absorber en longitudes de onda de 220-230 nm y de 200 a 300 nm, respectivamente (Parra *et al.*, 2002; Ege, 1998). El espectro de absorción de la molécula de atrazina se muestra en la Figura 28.

Ciertamente, al comparar los resultados de rapidez de reacción obtenidos para los diferentes materiales fotocatalíticos, y para la reacción de fotólisis, se observan importantes diferencias entre ellos; siendo en todos los casos menor al medir la concentración de la molécula por espectrofotometría UV-vis.

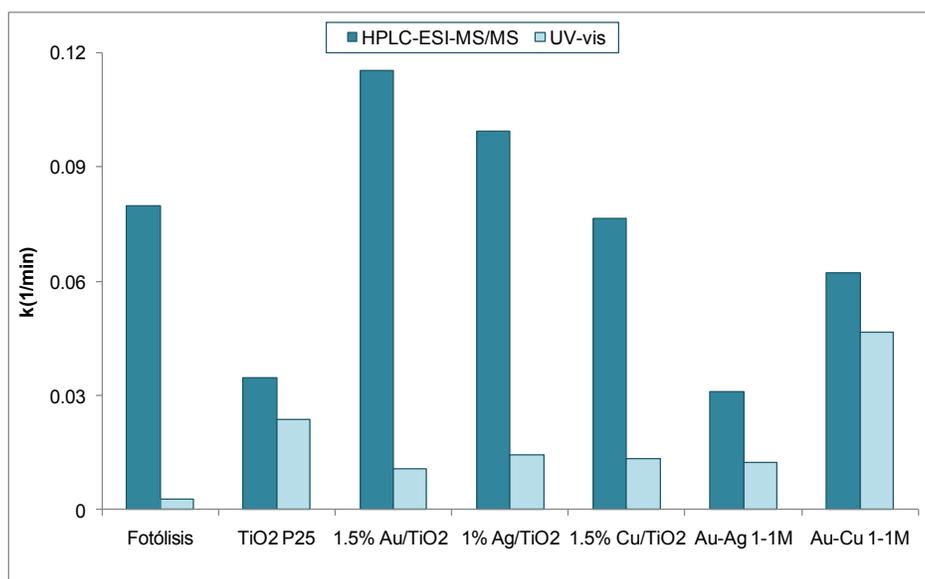


Figura 29. Constantes de rapidez de reacción de primer orden obtenidas a partir del análisis de atrazina por espectrofotometría UV-vis y espectrometría de masas

La mayor diferencia en la velocidad de reacción encontrada por ambos métodos se observa en el caso de la fotólisis, indicando con ello pocas modificaciones en el cromóforo dentro de la molécula de atrazina por la fotodegradación con luz UV en 254 nm. Por otra parte, la constante de degradación determinada al emplear TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas mono-metálicas se mantuvo constante

para los tres metales probados (i.e., mayor cuando se midió por HPLC-MS/MS en un factor cercano a 10), lo cual indica una limitada degradación del grupo cromóforo en la molécula de atrazina durante el proceso de fotocatalisis. Finalmente, las constantes de rapidez obtenidas al emplear el material Au-Cu/TiO₂ mostraron ser significativamente consistentes al comparar los dos métodos de medición, lo cual indica que la degradación fotocatalítica de atrazina usando este material involucra la transformación del cromóforo en la molécula.

En la Figura 30 se muestran las cinéticas de degradación de atrazina obtenidas al emplear los dos métodos de medición. Una clara diferencia en el decaimiento de la concentración del herbicida puede ser observada para todos los materiales probados. Al medir la concentración de atrazina por espectrofotometría UV-vis la mayor tasa de degradación fue obtenida con los materiales Ag/TiO₂ y Au-Cu/TiO₂, con los que se obtuvo la completa degradación del compuesto tras 120 minutos de irradiación UV. De acuerdo con el análisis por espectrofotometría UV-vis, el material Au/TiO₂ fue el menos activo fotocatalíticamente; lo cual está en contraste con lo obtenido por el análisis por HPLC-MS/MS. Lo anterior sugiere que la degradación de atrazina empleando los materiales Ag/TiO₂ y Au-Cu/TiO₂ involucra la modificación del cromóforo en la molécula orgánica, mientras que la degradación fotocatalítica se lleva a cabo por vía de una transformación mínima de los grupos cromofóricos en la molécula orgánica.

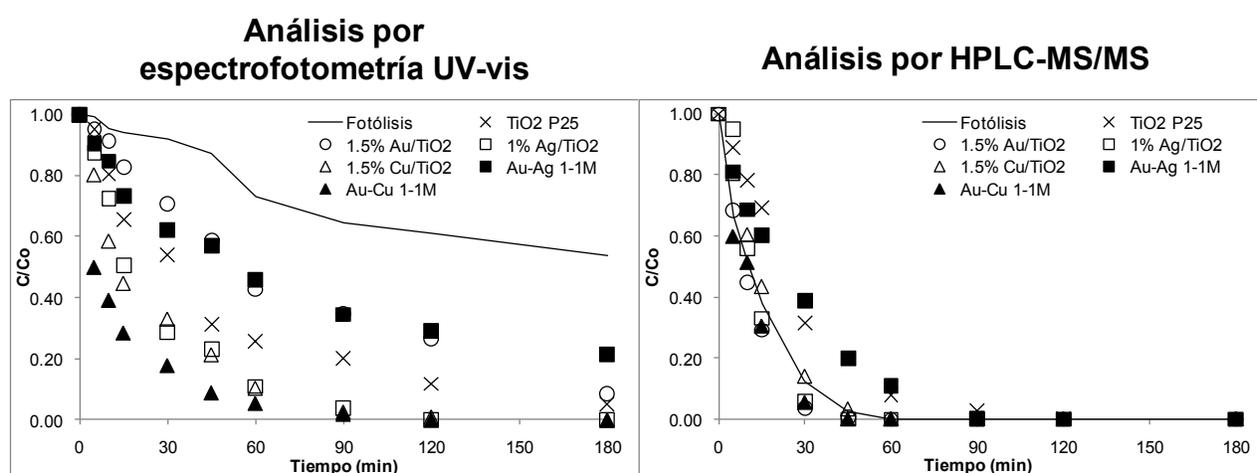


Figura 30. Comparación de las cinéticas de degradación fotocatalítica de atrazina obtenidas por dos métodos de análisis

Es posible concluir a partir de las observaciones hechas en la comparación de los dos métodos de medición que las rutas de degradación de atrazina pueden variar al emplear los diferentes fotocatalizadores, así como al comparar la fotólisis con la fotocatalisis. Por esta razón, un estudio profundo acerca de los mecanismos de reacción de atrazina en las reacciones de fotólisis y fotocatalisis serán necesarios en el futuro.

3.2.5. Mineralización de atrazina con luz UV usando los materiales óptimos

En la Figura 31 se muestra el perfil de mineralización de atrazina alcanzado a diferentes tiempos de los ensayos de fotólisis y fotocatalisis con luz UV a 254 nm. De acuerdo con esta Figura, la tasa de mineralización de atrazina por fotólisis fue mínima (menor al 20% de la masa del compuesto inicialmente adicionada) tras 180 minutos de irradiación UV. Esto quiere decir que aun cuando hubo una alta degradación de atrazina en los ensayos de fotólisis, los sub-productos de degradación fueron recalcitrantes a la fotodegradación. La masa mineralizada de atrazina en la fotólisis se triplicó entre los 30 y los 180 minutos de reacción. De acuerdo con Bianchi et al. (2006), cerca del 40% de atrazina puede ser mineralizado tras 350 minutos de irradiación con luz UV a 254 nm.

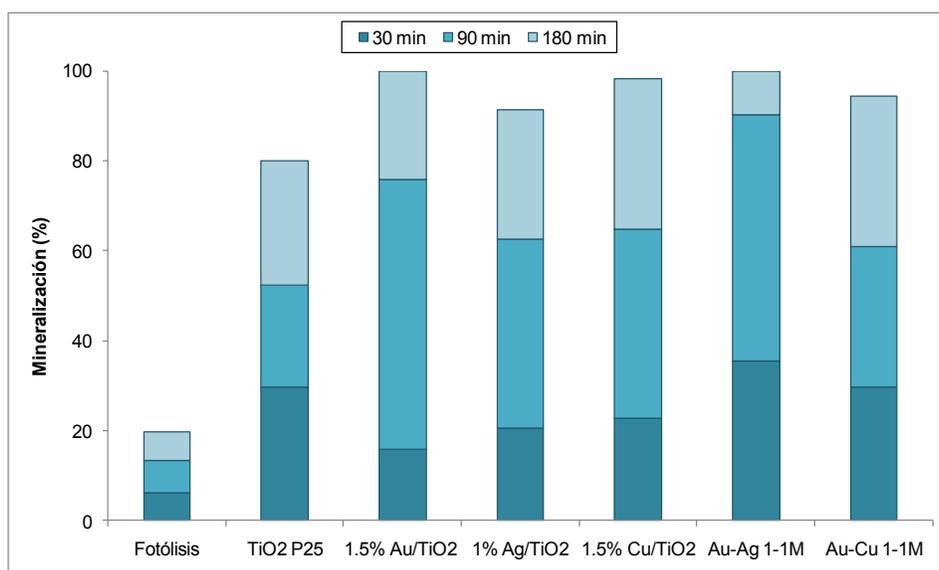


Figura 31. Perfil de mineralización de atrazina a lo largo de los ensayos de fotólisis y fotocatalisis con luz UV

En el caso de la fotocatalisis, la menor tasa de mineralización de atrazina fue observada al emplear el TiO_2 comercial (cerca del 80%). Este resultado es contrastante con lo reportado por Parra *et al.* (2004), quienes observaron una muy discreta mineralización de atrazina por fotocatalisis empleando TiO_2 comercial y aplicando luz UV. Por otra parte, el uso de los materiales modificados en superficie resultaron en un incremento la tasa de mineralización del compuesto de manera substancial en comparación con la fotólisis y con el semiconductor sin modificar. La máxima mineralización alcanzada con estos materiales fue de entre 86 y 100% al final del experimento. Entre los catalizadores modificados en superficie, el material mono-metálico Au/TiO_2 y el bi-metálico Au-Ag/TiO_2 mostraron mayor actividad, al alcanzar rendimientos del 100% de mineralización al final del experimento. Sorprendentemente, el material bi-metálico Au-Cu/TiO_2 , el cual mostró excelente actividad en la degradación del contaminante, no logró alcanzar el 100% de la mineralización tras 180 minutos de irradiación con luz UV. Ello significa que aun cuando el catalizador resultó más eficiente que los otros materiales para transformar a atrazina en sus sub-productos de degradación, éste no lo fue para degradar a los sub-productos hasta sus componentes minerales, como CO_2 , H_2O , NH_4^+ ó NO_3^- . El material bi-metálico Au-Ag/TiO_2 fue más eficiente para degradar a los sub-productos de degradación que a la molécula de atrazina. Al probar el catalizador Au/TiO_2 se obtuvo la completa mineralización del herbicida, lo cual es consistente con lo observado en las pruebas de degradación mostradas en secciones anteriores. Lo anterior significa que el material modificado en superficie con nanopartículas de Au es el más apropiado para degradar rápidamente y mineralizar por completo a atrazina.

En términos de cinética, la reacción de mineralización de atrazina mostró llevarse a cabo en dos etapas: la primera etapa es lenta, en ella se refleja que la molécula está siendo transformada en sus sub-productos de degradación, los cuales son mineralizados mínimamente; esta etapa ocurre en los primeros 30 minutos de irradiación. En la segunda etapa, después de los 30 minutos de irradiación, la mineralización ocurre en mayor medida; esta etapa de la mineralización inicia cuando la mayor parte de atrazina ha sido degradada y los sub-productos de degradación son transformados a sus componentes minerales. En la Figura 32 se comparan las

cinéticas de degradación y de mineralización de atrazina en los ensayos de fotólisis y fotocátalisis con luz UV usando Au/TiO₂ y TiO₂ comercial. En esta Figura se observan las dos etapas de la cinética de mineralización del compuesto, especialmente en el caso del catalizador bi-metálico Au-Cu/TiO₂, en donde la cinética de mineralización cambia drásticamente al degradarse completamente la molécula de atrazina, iniciando el proceso de degradación de los sub-productos hasta sus componentes minerales.

Este comportamiento puede indicar que existe una competencia entre atrazina y sus sub-productos de degradación por los fotones y los radicales libres producidos en la superficie de los fotocatalizadores. En el caso de la fotólisis se observa una cinética de mineralización similar antes y después de la completa degradación del herbicida, lo cual sugiere poca competencia entre atrazina y sus sub-productos de degradación por las especies oxidantes.

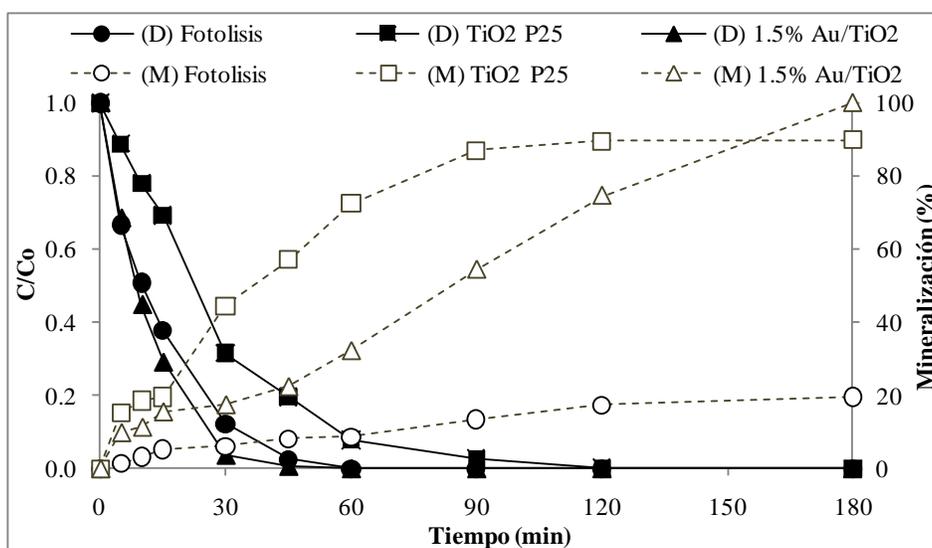


Figura 32. Comparación de las cinéticas de degradación (D) y mineralización (M) de atrazina en los ensayos de fotólisis y fotocátalisis con luz UV

Tomando esto en cuenta se puede decir que las diferencias entre la primera y segunda etapa de la cinética de mineralización observadas en los ensayos de fotocátalisis son debidas a la competencia entre atrazina y los sub-productos de degradación por los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) y los huecos foto-formados en la superficie del fotocatalizador.

3.2.6. Degradación de atrazina en ensayos de fotocátalisis con luz solar simulada

La Figura 33 muestra las cinéticas de degradación de atrazina en los procesos de fotólisis y fotocátalisis empleando luz solar simulada. Los ensayos de irradiación se llevaron a cabo en un simulador solar SUNTEST CPS+, cuya fuente lumínica es una lámpara de Xenon de 500 W, la cual suministró una dosis de 10800 kJ/m² de luz a longitudes de onda en el rango de 290 a 800 nm.

Al comparar las cinéticas de degradación del herbicida obtenidas con irradiación solar simulada vis a vis lo observado en los ensayos de fotocátalisis con luz UV a 254 nm se observa un claro decaimiento en la rapidez de la reacción de degradación. La total transformación del herbicida fue apenas alcanzada tras 360 minutos de irradiación para algunos de los materiales fotocatalíticos probados, mientras que en otros casos, la degradación fue incompleta al final del experimento (Tabla 15). Este comportamiento obedece en primer lugar a la menor energía de la fuente lumínica. Otro factor es el incremento de la temperatura en el sistema de reacción (35°C, sostenido) debido al uso de la lámpara de Xenón de alta potencia. Aun cuando el incremento en la temperatura de la reacción puede ser beneficioso en términos cinéticos, tal y como reportan Bianchi et al. (2006), la adsorción del compuesto orgánico sobre superficies metálica decae con el aumento de la temperatura (Yan *et al.*, 2008), dando como resultado el decremento en la rapidez de degradación debido a la disminución del contacto entre la molécula y el catalizador.

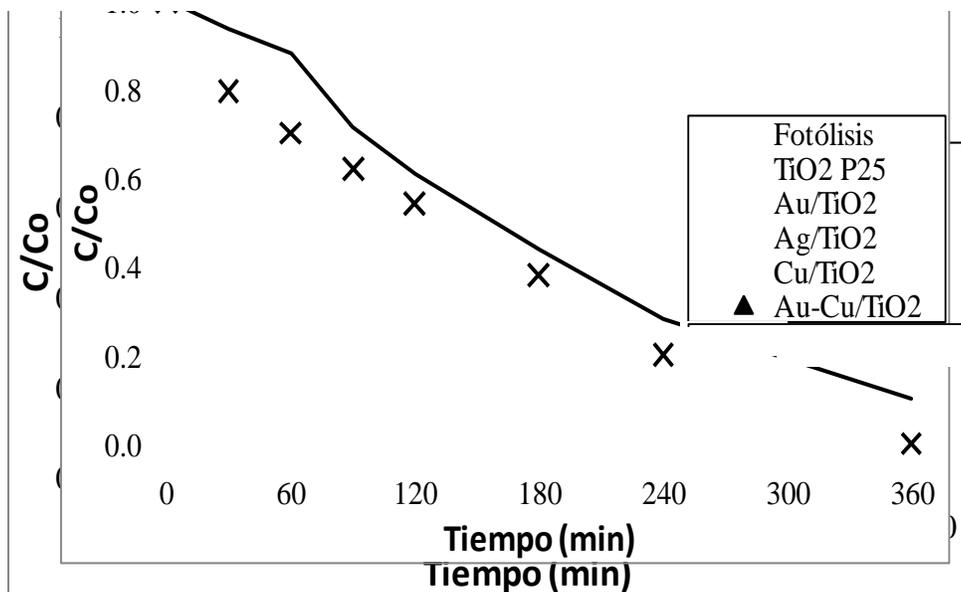


Figura 33. Cinética de degradación de atrazina por los procesos de fotólisis y fotocatalisis empleando luz solar simulada

El menor valor de la constante de rapidez de degradación se observó en el ensayo de fotólisis. Tras 360 minutos de irradiación con la lámpara de Xenón, la degradación total del compuesto fue de cerca del 90%. Este resultado indica que, al igual que en los ensayos con luz UV, la fotólisis directa tiene un papel importante en la degradación fotocatalítica de atrazina con luz solar simulada.

Tabla 15. Parámetros cinéticos de la degradación fotolítica y fotocatalítica de atrazina en ensayos con irradiación solar simulada

Material	Tiempo de degradación total de atrazina (min)	k (min ⁻¹)	R ²
Fotólisis	>360	0.005	0.974
TiO₂ P25	360	0.006	0.977
Au/TiO₂	360	0.012	0.983
Ag/TiO₂	120	0.025	0.96
Au-Cu/TiO₂	360	0.009	0.991

La degradación fotolítica de atrazina por luz solar, tanto en agua como en suelo es un fenómeno que se ha reportado ampliamente en la literatura, afirmándose

consistentemente que el herbicida tiene un tiempo de vida media⁸ de 26 a 56 días al ser irradiado con luz solar en diferentes tipos de agua (i.e., agua destilada, agua de pozo, agua de mar, agua superficial). Por otro lado, cuando el compuesto se halla en el suelo, los tiempos de vida media pueden llegar a decaer hasta los 18 días, implicando una degradación fotolítica más rápida (Konstantinou *et al.*, 2001). En este trabajo, la dosis de luz solar suministrada (10800 kJ/m^2) durante 6 horas de experimento es equivalente a la irradiación solar recibida en la Ciudad de México en 8 días de verano sin nubosidad⁹. En este tiempo se logró el 90% de la remoción de atrazina en el agua irradiada, lo cual es superior a lo encontrado en la literatura. Las discrepancias en los tiempos de degradación obtenidos en este estudio y lo reportado en la literatura se deben a que las condiciones de irradiación solar son diferentes para las diferentes zonas del mundo. En la Ciudad de México se cuenta con irradiación solar más intensa y por más horas que lo experimentado en países más alejados del Ecuador, como los europeos.

El uso de TiO_2 como fotocatalizador incrementó la velocidad de degradación de atrazina con respecto a lo observado en la fotólisis. Aun cuando fue discreto, el incremento en la rapidez de la reacción fue suficiente para alcanzar la completa degradación del herbicida tras 360 minutos de irradiación (Tabla 15). Este resultado es consistente con lo reportado en la literatura, en donde se observa el incremento en la velocidad de fotodegradación de atrazina por la adición del semiconductor TiO_2 (Ge *et al.*, 2006). Los materiales modificados en superficie incrementaron, en la mayoría de los casos, la rapidez de degradación de atrazina. Por ejemplo, la rapidez de degradación fotocatalítica obtenida con el material Au/TiO_2 fue mayor a lo observado para el catalizador sin modificar en un 100%, mientras que para el material bi-metálico Au-Cu/TiO_2 el incremento en la constante de rapidez fue del 90% en relación al TiO_2 comercial. El catalizador que mostró el mejor desempeño en la fotodegradación de atrazina fue el modificado con nanopartículas de Ag. La completa degradación de atrazina con este material fue alcanzada en tan solo 2 horas de irradiación con luz

⁸ El tiempo de vida media es el tiempo que se requiere para consumir a la mitad de la masa de un compuesto orgánico sometido a un proceso de degradación en cualquier matriz ambiental.

⁹ Considere que el SUNTEST CPS+ es un simulador de intemperismo acelerado, en el que se suministran dosis elevadas de irradiación a fin de lograr el efecto de días en solo horas.

solar. La rapidez de la degradación alcanzada con este material fue el doble de lo observado para el material modificado en superficie con nanopartículas de Au, y 5 veces mayor que lo encontrado en el ensayo de fotólisis. El comportamiento sobresaliente del material Ag/TiO₂ resultó sorprendente, pues en los ensayos de fotocátalisis con luz UV no mostró un comportamiento muy diferente al material Au/TiO₂. Indudablemente, las nanopartículas de plata soportadas en la superficie del semiconductor son las responsables de tales resultados. A este respecto, el estudio de Ge *et al.* (2006) reporta la completa degradación de atrazina con el catalizador Ag/TiO₂ en un tiempo menor a una hora, lo cual reafirma el resultado obtenido en este trabajo. En contraste a lo observado con los catalizadores Au/TiO₂ y Ag/TiO₂, la eficiencia en la degradación fotocatalítica de atrazina fue ligeramente menor al emplear el material bi-metálico Au-Cu/TiO₂, y aun menor que el alcanzado en la fotólisis para el material Cu/TiO₂. Estos resultados indican la baja actividad de las nanopartículas de Cu en la superficie del TiO₂ para la degradación de atrazina con luz solar, lo cual sorprende, pues el TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas de Cu al 1% p/p ha mostrado excelentes resultados en la degradación de otros herbicidas, tales como el 2,4,5-T (An *et al.*, 2015).

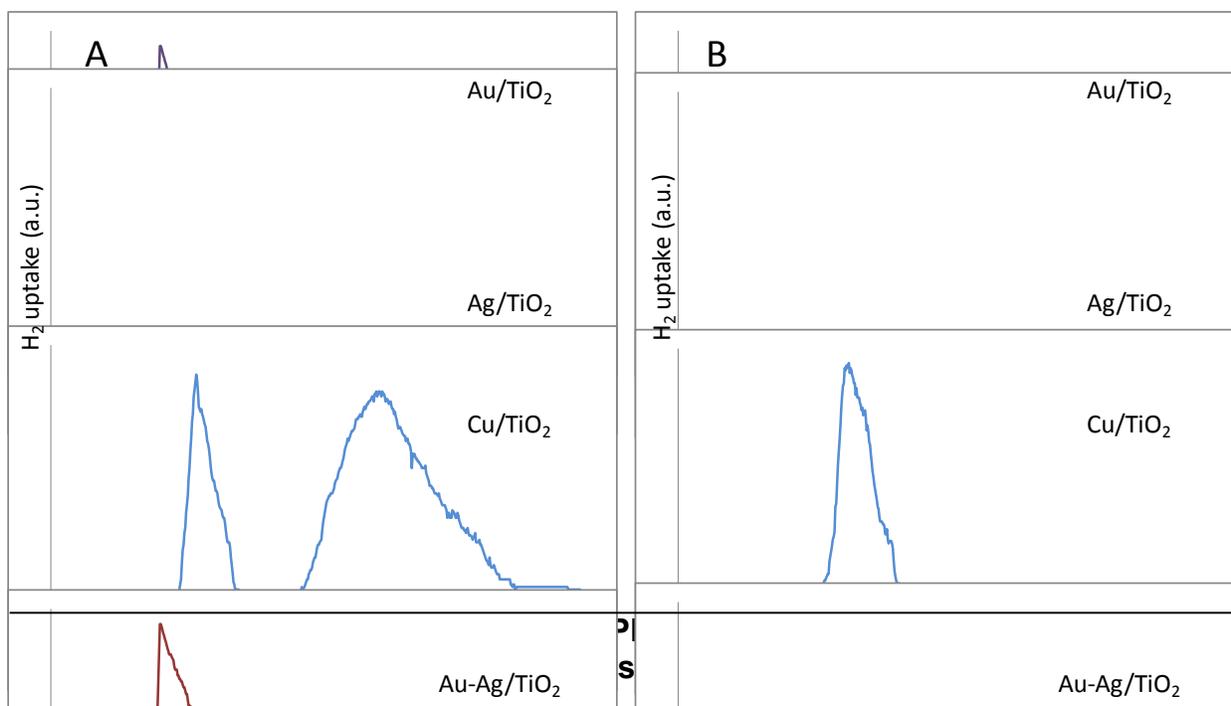
En los ensayos de irradiación con luz solar simulada, la degradación de atrazina ocurre en buena medida por la fotólisis directa. En segundo lugar se puede mencionar a la cascada de reacciones de oxidación-reducción que ocurren en la superficie del TiO₂ tras su excitación con la fracción de luz UV presente en la luz suministrada. No obstante, hay que tener presente que en la luz solar, solamente una fracción muy reducida corresponde a la luz solar (menos de 5% de la luz están en longitudes de onda de 290 a 400 nm). Finalmente, se pueden considerar a las reacciones de oxidación-reducción que son activadas por las nanopartículas metálicas soportadas en la superficie del TiO₂, las cuales actúan como co-catalizadores junto al semiconductor. Como se mencionó previamente, la presencia de nanopartículas metálicas bien dispersas en la superficie del TiO₂ tiene como resultado dos fenómenos que coadyuvan a la degradación de contaminantes orgánicos en agua:

- a) **El efecto de trampa de electrones ejercido por las nanopartículas metálicas.** Debido a su carácter de conductor, las nanopartículas metálicas son capaces de transferir a los electrones presentes en la banda de conducción del semiconductor hacia la superficie de la nanopartícula metálica. Ello resulta en el impedimento de la recombinación del par hueco-electrón, y por esto en una baja de la desactivación del catalizador, lo que se traduce en un mayor tiempo de actividad fotocatalítica. La eficiencia con la que las nanopartículas metálicas funcionan como trampa de electrones varía para cada metal, y es posible de medirse a través de la propiedad conocida como función trabajo. En el caso de los metales probados, esta eficiencia es como sigue $Au > Ag > Cu$ (ver Tabla 13).
- b) **El efecto de resonancia superficial del plasmón.** La resonancia superficial del plasmón se define como la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción de una nanopartícula de metal noble cuando ésta se excita con luz de una longitud de onda específica. Cuando el efecto de resonancia superficial del plasmón se expresa en las nanopartículas metálicas, tanto los electrones excitados, como los huecos formados en la superficie de la nanopartícula por la carencia de electrones serán capaces de producir especies oxidantes, tal y como ocurre con el semiconductor cuando es excitado para formar el par hueco-electrón. La longitud de onda a la cual se expresa la resonancia superficial del plasmón se encuentra en el espectro visible (ver Tabla 7).

Como se puede observar en los espectros de absorción de luz UV-vis de los materiales sintetizados en la Figura 23, la resonancia superficial del plasmón de las nanopartículas metálicas se expresa entre los 400 y 600 nm, por lo cual se puede asegurar que este proceso ocurre para todos los fotocatalizadores. Las nanopartículas de Au son las que presentan un mayor valor de función de trabajo, por lo que teóricamente son las que funcionan más eficientemente como trampas de electrones, seguidas por las nanopartículas de Ag y finalmente las de Cu. En el caso del material Ag/TiO₂, el más activo con luz solar simulada, la resonancia superficial del plasmón se expresa en 425 nm, y mostró mayor intensidad que los otros materiales, mientras que el plasmón del material Au/TiO₂ se ubicó en los 560 nm y fue de menor intensidad. Este fenómeno

podría explicar la alta actividad del material Ag/TiO₂ con luz solar simulada. En contraste con Au y Ag, la resonancia superficial del plasmón del Cu fue encontrada en los 678 nm y con una intensidad muy disminuida. La resonancia superficial del plasmón de las nanopartículas bi-metálicas de Au-Cu se localizó en una longitud de onda de 554 nm, la cual es muy similar a la longitud de onda del plasmón del Au (560 nm), pero menor que la del Cu (678 nm); esto puede explicarse por la mayor proporción de átomos de oro en la aleación (Au: 1.5% p/p vs Cu: 0.5% p/p). No obstante, aun cuando las nanopartículas metálicas exhibieron resonancia del plasmón, el desempeño fotocatalítico del material bi-metálico fue inferior al del material Au/TiO₂. Es posible que la caída en la actividad fotocatalítica al probar materiales modificados en superficie con nanopartículas de Cu se deba a una baja afinidad de la atrazina por este metal, a una menor intensidad en la resonancia superficial del plasmón (ver Figura 23), o bien a su bajo valor de la función trabajo, comparado a lo observado para Au y Ag, lo que le lleva a ser menos eficiente como trampa de electrones.

Finalmente, una explicación a la baja actividad del TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas metálicas puede ser su oxidación durante la reacción de fotocátalisis. En la Figura 34 se muestra el perfil de reducción de los materiales modificados en superficie con nanopartículas mono-metálicas de Au, Ag y Cu después de su síntesis (extracto de la Figura 22), como después de la reacción de fotocátalisis. En esta Figura se observa que las nanopartículas metálicas de Au y Ag se mantienen cerivalentes (i.e., sin consumo de H₂) tras la reacción de fotocátalisis, mientras que las nanopartículas de Cu fueron oxidadas hacia especies de Cu²⁺.



La oxidación de las nanopartículas de Cu puede tener un impacto negativo en la actividad del fotocatalizador. Por un lado, una de las condiciones que deben cumplir las nanopartículas de metales para expresar el plasmón es la de mantener el estado de valencia cero (Primo *et al.*, 2011), por lo que al producirse CuO en la nanopartícula, desaparece el efecto de resonancia de plasmón superficial. En este trabajo no se determinó la proporción de Cu oxidado en la superficie de las nanopartículas metálicas, pero se presume que puede ser una gran proporción debido al amplio tiempo de exposición del material a un medio acuoso aireado. Las nanopartículas de CuO, menos activas, en la superficie del TiO₂ disminuyen el área superficial específica de las partículas del semiconductor, disminuyendo la adsorción de atrazina; esto podría explicar el pobre desempeño del material Cu/TiO₂ en comparación al semiconductor sin modificar. Aun con la potencial desactivación de las nanopartículas de Cu sobre la superficie del TiO₂ el material sigue mostrando cierta actividad fotocatalítica. Ello puede deberse a que el óxido de cobre (II) en la superficie de las nanopartículas puede estar actuando como un semiconductor de bajo nivel de energía de banda prohibida (1.2 eV), el cual es activo en el espectro de luz visible. La posible formación de este compuesto binario TiO₂-CuO fue también contemplada en la discusión de los resultados de fotocátalisis con luz UV.

3.2.7. Mineralización de atrazina en ensayos de fotocátalisis con luz solar simulada

La Figura 35 muestra la tasa de mineralización de atrazina tras 6 horas de irradiación con luz solar simulada, tanto en el proceso fotolítico como en la fotocátalisis. La mineralización obtenida en los ensayos de irradiación con luz solar simulada fueron menores a lo obtenido con luz UV, lo cual indica que los sub-productos de degradación de atrazina formados son recalcitrantes a la luz solar. Una tasa de mineralización menor al 20% se obtuvo en el ensayo de fotólisis, aun cuando en esta prueba se observó cerca de 90% de degradación del herbicida. Ello indica una alta recalcitrancia por parte de los sub-productos de degradación de atrazina generados en este proceso.

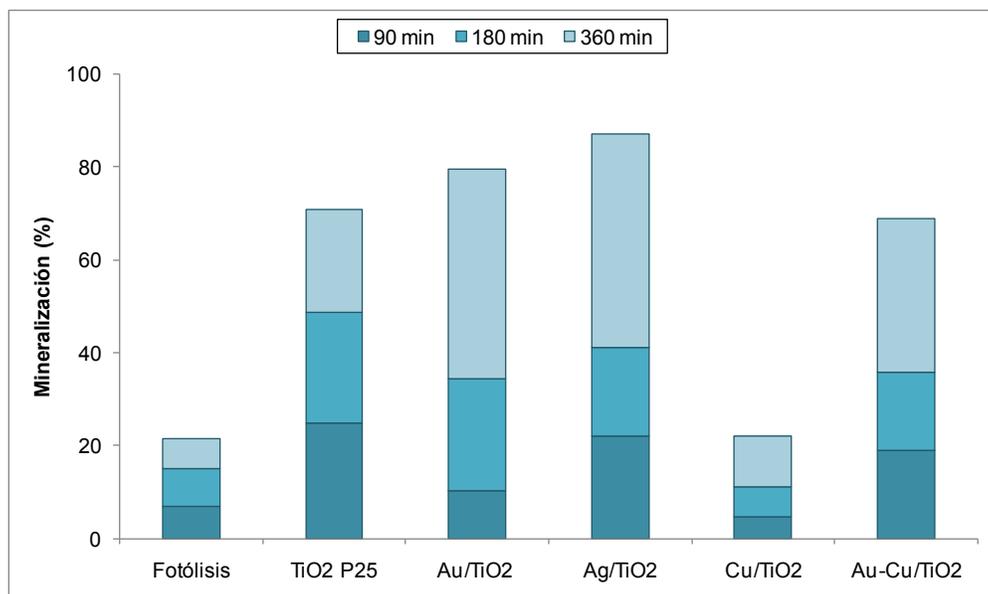


Figura 35. Perfil de mineralización de atrazina a lo largo de los ensayos de fotólisis y fotocátalisis con luz solar simulada

Como se mencionó antes, el ácido cianúrico es el sub-producto de degradación más recalcitrante en la degradación fotolítica y fotocatalítica de atrazina y por ello es de esperarse que este compuesto se encuentre en la solución aportando la mayor cantidad de carbono. La baja mineralización de atrazina en plantas de tratamiento de agua con luz solar ha sido reportada por las últimas dos décadas. Minero *et al.* (1996) reporta la casi nula mineralización del compuesto tras varias horas de irradiación solar directa en Almería, España. Por otro lado, McMurray *et al.* (2006) encontraron tasas de mineralización de hasta 40% tras 300 minutos de irradiación, aunque usando luz UV de

baja energía suministrada con una lámpara de mercurio de baja presión. El hecho de alcanzar tasas de degradación y mineralización similares no implica que todas las moléculas de sub-productos de degradación hayan sido transformadas en sus componentes minerales; mayormente en CO₂.

La mineralización alcanzada en los ensayos de fotocátalisis con TiO₂ comercial y modificado en superficie con nanopartículas bi-metálicas de Au-Cu fue 2.5 mayor que lo observado en los ensayos de fotólisis. La mineralización de atrazina por fotocátalisis con TiO₂ resultó ser ligeramente mayor a lo reportado en la literatura para plantas de tratamiento de agua con energía solar ubicadas en países del sur de Europa (Minero *et al.*, 1996). Por su parte, Parra *et al.* (2004) reportaron una caída muy discreta en el estado de oxidación promedio¹⁰ de atrazina en un ensayo de degradación fotocatalítica con TiO₂, lo cual se relaciona con una alta eficiencia de degradación del compuesto junto a una baja tasa de mineralización. Las mayores tasas de mineralización encontradas en este experimento se obtuvieron al probar los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Au y Ag; aun así, la mineralización no fue mayor al 85% de la masa total de carbono orgánico adicionada al agua. Muy pocos estudios acerca de la mineralización de atrazina por fotocátalisis heterogénea empleando semiconductores modificados en superficie se encuentran disponibles en la literatura, pero es posible encontrar reportes de la mineralización catalítica de otros herbicidas. Por ejemplo, Yu *et al.* (2010) encontraron tasas de mineralización del herbicida organofosforado malation cercanas al 50% tras 4 horas de irradiación con luz UV de baja energía (365 nm) y usando TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas metálicas de Au-Pd. Más recientemente, An *et al.* (2015) reportaron tasas de mineralización de hasta 90% del herbicida recalcitrante 2,4,5-T, tras solo 100 minutos de irradiación con luz solar simulada y empleando como fotocatalizador un composito terciario Cu-TiO₂-Cu₂O. Recientemente, esta clase de compositos terciarios conformados por dos semiconductores (TiO₂ y Cu₂O) y nanopartículas metálicas han comenzado a mostrar su eficacia en la remoción de contaminantes en agua y pueden

¹⁰ El estado de oxidación promedio se define como la relación entre el contenido de carbono orgánico en una solución y la demanda química de oxígeno necesaria para mineralizar al carbono presente en la misma. Este parámetro se define matemáticamente como: $4(\text{TOC}-\text{DQO})/\text{DQO}$. En donde TOC es la concentración de carbono orgánico total y DQO es la demanda química de oxígeno.

ser el siguiente paso en el desarrollo de fotocatalizadores que sean activos en el espectro de luz visible. La mineralización fotocatalítica de atrazina empleando luz solar ha sido reportada para otros sistemas de oxidación avanzada. Por ejemplo, Pineda-Arellano *et al.* (2013) encontraron que al acoplar el proceso de fotocatálisis homogénea foto Fenton con fotocatálisis con TiO_2 es posible alcanzar tasas de mineralización de atrazina cercanas al 68% después de 360 minutos de irradiación solar en una planta piloto de la Ciudad de México. Las elevadas tasas de mineralización de atrazina en este experimento se alcanzaron mediante una primera etapa de 2 horas con el proceso foto Fenton a pH de 2.8, seguido por 4 horas de fotocatálisis heterogénea al adicionar 0.25 g/L de TiO_2 comercial. La mineralización alcanzada por fotocatálisis heterogénea fue del 30%, lo cual fue menor a lo alcanzado en el proceso foto Fenton, indicando que el proceso foto Fenton es más eficiente para degradar a los sub-productos de degradación de atrazina.

3.3. Determinación de los sub-productos de degradación de atrazina en el proceso de fotocatálisis con luz UV

La determinación de algunos de los sub-productos de degradación de atrazina se realizó en muestras tomadas en los ensayos de fotocatálisis con el material Au/TiO_2 , el cual resultó ser el más eficiente en los ensayos de degradación con luz UV. Para la identificación y cuantificación de estos sub-productos se empleó el equipo de cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas con triple cuadrupolo HPLC-MS/MS. Los sub-productos de degradación identificados fueron: a) hidroxil atrazina, b) desetil atrazina, c) desetil desisopropil atrazina, d) desisopropil atrazina, e) desisopropil 2-hidroxil atrazina y f) ácido cianúrico. Esta identificación se llevó a cabo en el modo «cualitativo» del triple cuadrupolo mediante la interpretación de las fragmentaciones en el espectro de masas. Por otro lado, para la cuantificación de las concentraciones de los sub-productos se requirió el uso de patrones para la obtención de una curva de calibración, junto con el estándar interno, simazina. Dicha cuantificación solo fue posible de realizar para los sub-productos d, e y f de la lista antes mostrada, ya que se tenía a disposición estos estándares. En la Figura 36 se muestra los perfiles de aparición-desaparición de los sub-productos de degradación (cuantificables para las condiciones analíticas empleadas) generados a partir de la

molécula de atrazina en los ensayos de fotocatalisis con luz UV empleando el material Au/TiO₂.

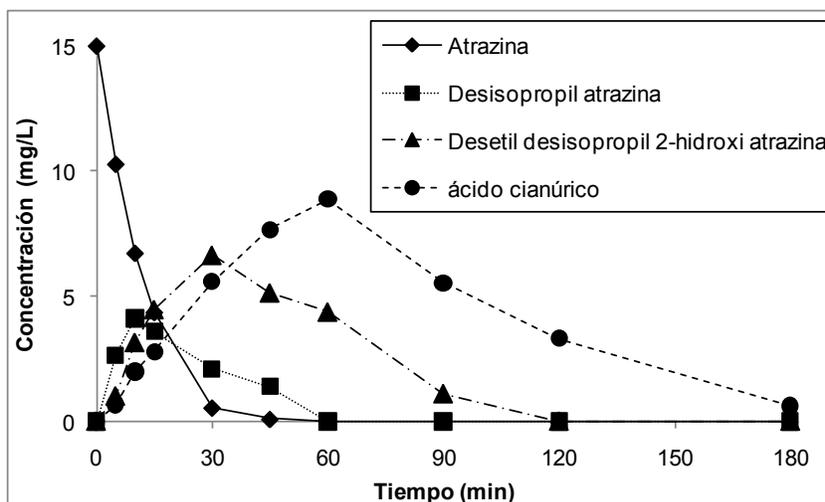


Figura 36. Cinética de aparición y desaparición de atrazina y algunos de sus sub-productos de degradación en la reacción de fotocatalisis con luz UV y usando el material Au/TiO₂

Como se puede ver en la Figura 36, los cambios en la molécula de atrazina derivados de la fotocatalisis ocurrieron en las cadenas alifáticas ubicadas en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo de triazina. Los primeros pasos en la reacción de degradación fueron la remoción de las cadenas de isopropilo y etilo en las posiciones 3 y 5, respectivamente. Esto tuvo como resultado la generación de aminas primarias en estas posiciones del anillo trianzina. Aun cuando la substitución de halógenos por un ion hidroxilo (hidroxilación) es una de las reacciones más comunes en los procesos de fotodegradación con luz solar o luz UV (Borren et al. 2003); esto se explica por la baja energía de disociación de enlace C-Cl (< 80 kcal/mol, lo cual es la energía de disociación más baja entre carbono y un halógeno). La hidroxilación de atrazina ocurrió pobremente en el proceso de fotocatalisis, por lo que sub-producto hidroxil atrazina fue apenas detectado en algunas de las muestras de agua tomadas en la reacción. La hidroxilación de la molécula ocurrió en mayor medida después de que la molécula de atrazina perdió la cadena de isopropilo, para generar al sub-producto desisopropil 2-hidroxi atrazina. Posteriormente, la cadena de etilo es removida de la molécula para resultar en los sub-productos desetil desisopropil atrazina y desetil desisopropil 2-hidroxi atrazina. Por último, los grupos amino en las posiciones 3 y 5 son substituidos

por hidroxilos para formar al ácido cianúrico. La energía de disociación de enlace entre el carbono en un análogo de piridina y el grupo amino se estima en 103-105 kcal/mol (Zhao *et al.*, 2006). El ácido cianúrico mostró ser el más recalcitrante de los sub-productos de degradación, y probablemente uno de los principales contribuyentes del carbono orgánico total en las muestras líquidas durante las pruebas de fotocatalisis. El mecanismo de degradación de atrazina propuesto para fotocatalisis con luz UV se muestra en la Figura 37.

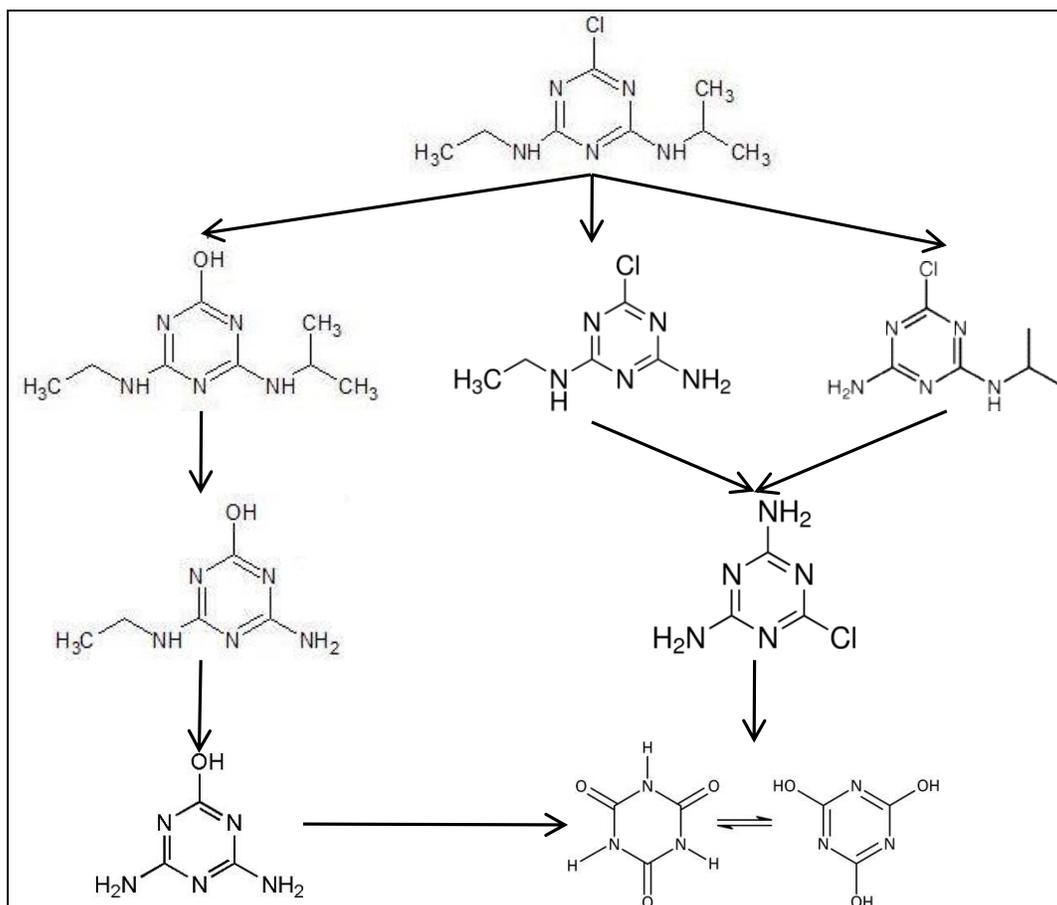


Figura 37. Mecanismo de degradación de atrazina propuesto para la reacción de fotocatalisis con luz UV

3.4. Determinación de la toxicidad del agua producida tras las pruebas de fotocatalisis

Debido a que en los ensayos de fotólisis y fotocatalisis con luz solar simulada no se alcanzó la completa mineralización –y en algunos casos tampoco la completa degradación- de atrazina en el agua fue necesario llevar a cabo una prueba que

muestre el potencial de toxicidad aguda del agua producida tras 360 minutos de irradiación, la cual contiene trazas de atrazina y a sus sub-productos de degradación. La toxicidad del agua producida en los ensayos de fotólisis y fotocátalisis con luz solar simulada se determinó mediante el método estandarizado para medir toxicidad ISO 11348-3. Este método se basa en exponer a la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* a diferentes diluciones del agua tomada en diferentes tiempos del experimento de fotocátalisis. El efecto tóxico de los compuestos orgánicos presentes en la muestra de agua analizada se determina por la pérdida en la bioluminiscencia de la solución debido a daños en el metabolismo de las células bacterianas.

Los resultados de toxicidad mostrados en la Tabla 16 muestran al factor G_L como factor de equivalencia de toxicidad. El factor G_L está en función del factor de dilución de la muestra con el cual se encontró una inhibición menor al 20% en la emisión de luz por parte de las bacterias luminiscentes. Por ejemplo, en la solución patrón de atrazina, con una concentración de 15 mg/L, se requiere de una dilución de al menos 1:32 para inhibir la bioluminiscencia de las células de *Vibrio fischeri* en un 20% de la población bacteriana total.

Tabla 16 Evaluación de la toxicidad de atrazina y sus sub-productos de degradación en muestras de agua tomadas tras 360 minutos de radiación de luz solar simulada

Muestra	G_L
Solución patrón 15 mg/L	32
Fotólisis	6
TiO ₂ P25	2
Au/TiO ₂	2
Ag/TiO ₂	2
Cu/TiO ₂	9
Au-Cu/TiO ₂	2

G_L corresponde al valor de factor de dilución en el que se alcanza una inhibición en la bioluminiscencia de un 20%

En la Tabla 16 se muestra un importante descenso en el factor G_L para el agua tratada por fotólisis y fotocátalisis, llegando a valores de 5 a 16 veces menores que lo

observado para la solución patrón de atrazina. Esto significa que los sub-productos de atrazina tienden a ser menos tóxicos que el compuesto original. La disminución del factor G_L en fotólisis y fotocátalisis con el material Cu/TiO_2 fue menos pronunciada que lo observado para los otros fotocatalizadores. Ello se explica fácilmente por la baja degradación y mineralización alcanzada en ambos casos; especialmente para el material Cu/TiO_2 , para el cual se obtuvo un bajo desempeño de degradación y mineralización.

Comparado con otros herbicidas, atrazina ha mostrado bajos niveles de toxicidad (Farré *et al.*, 2005). La fotocátalisis ha mostrado ser eficiente para la eliminación, no solo del compuesto, sino de la toxicidad relacionada a la presencia de este compuesto en agua. De acuerdo con el estudio de Farré *et al.* (2005), otros procesos de oxidación avanzada, como la ozonación pueden degradar al herbicida en agua, pero generando sub-productos de degradación con mayor toxicidad que el compuesto original. En un caso como este, se mantiene el proceso de degradación hasta llegar al producto más recalcitrante, ácido cianúrico, cuya toxicidad es menor.

A partir de estos resultados se puede concluir que la degradación fotocatalítica de atrazina empleando los materiales sintetizados y luz solar es incompleta, pero los sub-productos de degradación generados son menos tóxicos (al menos para la especie bacteriana probada) que el compuesto original; por ello se puede decir que la eliminación fotocatalítica de la toxicidad en el agua es posible tras la fotocátalisis con los materiales sintetizados. No obstante, es importante mencionar la importancia de realizar estudios de toxicidad aguda empleando otros organismos, ya que algunos estudios apuntan a que la bacteria *Vibrio fischeri* no es particularmente sensible a la presencia de atrazina en el medio acuático (Bonnet *et al.*, 2008), por lo que los resultados obtenidos podrían subestimar en algún punto la toxicidad del herbicida.

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. En este trabajo se sintetizaron fotocatalizadores basados en TiO_2 modificado en superficie con nanopartículas de metales nobles mono-metálicas de Au, Ag y Cu y bi-metálicas de Au-Ag y Au-Cu. El método de síntesis por depósito-precipitación mostró ser eficiente para depositar a las nanopartículas metálicas sobre el semiconductor.
2. La modificación en superficie del TiO_2 mostró incrementar la actividad fotocatalítica del material para la degradación de atrazina en agua. Ello debido a la disminución de la recombinación del par hueco-electrón en el semiconductor. Los catalizadores mostraron alta eficiencia aun cuando las nanopartículas metálicas son oxidadas durante el proceso fotocatalítico.
3. La completa degradación de atrazina bajo irradiación UV a 254 nm es alcanzada entre 45 y 90 min después de iniciar el experimento. El material modificado más activo en los ensayos con luz UV fue el Au/ TiO_2 con una carga de oro del 1.5% p/p. La degradación y mineralización completa de atrazina fue alcanzada al probar este catalizador.
4. El método de medición de atrazina tiene un impacto muy importante en la determinación de la velocidad de degradación del compuesto, mayores velocidades de degradación se determinaron al medir atrazina por HPLC-MS/MS, mientras que al medir por espectrofotometría UV se subestima la degradación del compuesto.
5. En los experimentos con luz solar simulada el catalizador más eficiente resultó ser el material Ag/ TiO_2 , con el cual se degradó por completo el herbicida y una mineralización 85% tras 360 minutos de irradiación.
6. Los sub-productos de degradación de atrazina en el proceso de fotocátalisis con luz UV fueron determinados y algunos de ellos cuantificados. A partir de la identificación y cuantificación de los sub-productos de degradación se propuso un mecanismo de degradación del compuesto.
7. Los sub-productos de degradación de atrazina mostraron muy baja toxicidad, la cual fue significativamente menor que la observada para atrazina.

REFERENCIAS

Albanis T., Konstantinou I., *Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 319-335.

Albert L. A., Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo, II Simposio Internacional Sobre Agricultura Sostenible, México, 1998.

Allinger N. L., *Química Orgánica*, 2ª ed., Reverte Barcelona, 1991.

An T., Yang H., Li G., Song W., Cooper W. J., Nie X., *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 288-294.

An, X., Liu, H., Qu, J., Moniz, S. J., & Tang, J. (2015). Photocatalytic mineralisation of herbicide 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid: enhanced performance by triple junction Cu–TiO₂–Cu₂O and the underlying reaction mechanism. *New Journal of Chemistry*, 39(1), 314-320.

Araña J., Pulido-Melián E., Rodríguez-López V., Peña-Alonso A., Doña-Rodríguez J., González-Díaz O., *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2001) 520-528.

Arconada N., Castro Y., Durán A., *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 101-107.

Arqués A., Galindo F., Miranda M. A., Santos-Juanes L., Vercher R. F., Vicente R., *Applied Catalysis B: Environmental* , 73 (2007) 220-226.

Arslan I., Balcioglu I. A., Banheman D. W., *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 193.

Atkins P., Jones L., *Principios de química: los caminos del descubrimiento*, Ed. Médica Panamericana, España, 2006.

Avella E., 2015, Uso de TiO₂ modificado en superficie con nano partículas mono- y bi-metálicas de Au, Ag y Cu para la remoción fotocatalítica de Ciprofloxacino y Sulfametozasol y agua.

Balcioglu I. A., Arslan I., Sacan M. T., *Environmental Technology*, 22 (2001) 813- 822.

Bandala E. R., Octaviano J. A., Torres L. G., Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables, CIEMAT 2002, Almeira, España.

Bastida F., Menéndez J., Producción integrada y manejo integrado de malas hierbas para el uso de herbicidas en la agricultura del siglo XXI, 1ª ed., Universidad de Córdoba, España, 2001.

Bian L., Song M., Zhou T., Zhao X., Dai Q., Journal of Rare Earths, 27 (2009) 461-468.

Bianchi C. L., Pirola C., Ragaini V., Selli E., Applied Catalysis B: Environmental, 64 (2006) 131–138.

Bonnet, J. L., Bonnemoy, F., Dusser, M., & Bohatier, J. (2008). Toxicity assessment of the herbicides sulcotrione and mesotrione toward two reference environmental microorganisms: Tetrahymena pyriformis and Vibrio fischeri. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 55(4), 576-583.

Burrows H. D., Canle L. M., Santaballa J. A., Steenken S., Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 67 (2002) 71-108.

Campostrini R., Carturan G., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., Materials Chemistry Physics, 38 (1994) 277–283.

Cárdenas-Lizana F., Zahara M., Gómez-Queroa S., Keane A., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 326 (2010) 48–54.

Castellan G. W., Fisicoquímica. 2ª ed., Addison Wesley Longman, México, 1998.

Chan C. Y., Tao S., Dawson R., Wong P.K., Environmental Pollution, 131 (2004) 44 – 45.

Chan K. H., Chu W., Applied Catalysis B: Environmental, 58 (2005) 165.

Chang R., Química, McGraw-Hill, 6ª ed., México, 2003.

Chen D., Sivakumar M., Ray A. K., Journal of Chemical Engineering, 8 (2000) 505 – 550.

Chen S. F., Li J. P., Qian K., Xu W. P., Lu Y., Huang W. X., Yu S. H., Nano Research, 3 (2010) 244.

Chester G., Anderson M., Read H., Esplugas S., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 71 (1993) 291–297.

Coleman H., Sumpter J., Eggins B., Byrne J., Water Research, 38 (2004) 3233 - 3240.

CONAGUA, Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2007 Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada, 2015 Febrero 21, http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5105753&fecha=18/08/2009

Costello C. K., Oh H. S., Kung K. H., Applied Catalysis A: General, 232 (2002) 159.

Crosby D. G., Kearney C., Kaufman D. D., Herbicides. Chemistry, Degradation and Mode of Action, 1ª ed., Marcel Dekker, New York, 1976.

Cushing S. K., Li J., Meng F., SENTRY T. R., Suri S., Zhi M., Li M., Bristow A. D., Wu N., Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 15033.

Daté M., James M. H., Journal of Catalysis, 201 (2001) 221.

Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E., Chemical Physics, 339 (2007) 44.

Doménech X., Litter M., Jardim W., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea 1ª ed., Blesa, Buenos Aires, 2001.

Durán-Álvarez J. C., Zanella R., Oros-Ruiz S., Heterogeneous Gold Catalysis and Catalysis, Royal Society of Chemistry (RSC) Catalysis, 18 (2014) 154 – 228.

Ege S., Química Orgánica: Estructura y Reactividad, Reverte, España, 1998.

EPA, U.S. Basic Information about Atrazine in Drinking Water, 2015 Febrero 18, <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/atrazine.cfm>.

FAO, International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides, FAO, Roma, 2010.

Farré, M. J., Franch, M. I., Malato, S., Ayllón, J. A., Peral, J., & Doménech, X. (2005). Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 58(8), 1127-1133.

Fernández A., Du Mortier C., Evaluación del agua para consumo humano en Latinoamérica - Tecnologías solares para desinfección y descontaminación del agua, 2ª ed., Blesa, Buenos Aires, 2008.

Fuentes S., Díaz G., Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?, La ciencia para todos, México, 1997.

Furube A., Du L., Hara K., Katoch R., Tachiya M., Journal of American Society, 129 (2007) 14852.

Gao Y., Fan X., Zhang W., Zhao Q., Zhang G., Zhang F., Li Y., Materials Letters, 130 (2014) 1 - 4.

Hequet V., Gonzalez C., Le Cloirec P., Water Research, 35 (2001) 4253.

Hermann J., Guillard C., Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used water, 1ª ed., Academic Science, Paris, 2001.

Hernández F., Pozo O. J., Sancho J. V., Bijlsma L., Journal of Chromatography A, 1109 (2006) 242-252.

Horikoshi S., Wada Y., Watanabe N., Hidaka H., Serpone N., New Journal of Chemistry, 27 (2003) 1216–1223.

Iizuka Y., Miyamae T., Miura T., Okumura M., Daté M., Haruta M., Journal of Catalysis 262 (2009) 280.

INE, Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas, 1ª ed., Instituto Nacional de Ecología, México, 2000.

INE, Sistema de Consulta de Plaguicidas. Atrazina, 2015 Febrero 12, <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/index.html>

INEGI, Boletín de información oportuna del sector alimentario, México, 2012.

Jiménez–Cisneros, La contaminación ambiental en México. Causas Efectos y Tecnología, Limusa, México, 2001.

Jones A., McNicol B., Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, CRC Press, Estados Unidos, 1986.

Kaur R., Pal B., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 355 (2012) 39 - 43.

Kolmakov A., Goodman D. W., Catalisys Letters, 70 (2000) 93.

Konstantinou I. K., Sakellarides T. M., V. Sakkas A., Albanis T. A., Environmental Science & Technology 35 (2001) 398 – 405.

Konstantinou, I. K., Zarkadis, A. K., & Albanis, T. A. (2001). Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *Journal of Environmental Quality*, 30(1), 121-130.a

Krysova H., Jirkovsky J., Krysa J., Mailhot G., Bolte M., Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003) 1 – 12.

Li J., Zeng H. C., Chemistry of Materials., 18 (2006) 4270.

Litter M., Palmisano J., Soria J., Journal of Photochemistry and Photobiology, 7 (2006) 127 - 144.

Louis A. M., Neves M. C., Mendonca M. H., Monteiro O. C., Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2011) 20 - 25.

Lux A., Microscopia Electronica, Ultraestructura y Citología Vegetal, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 1987.

Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M. I, Blanco J., Gernjak W., *Catalysis Today* 147 (2009) 1 - 59.

Martínez–Huitle C. A., Brillas E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 20 (2009)105 - 145.

Mayorga-Castañeda F. J., *Información del Sector Alimentario 2010*, Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, México, 2010.

McMurray T.A., Dunlop P.S., Byrne J.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 182 (2006) 43 - 51.

Meng F., Hong Z., Arndt J., Li M., Zhi M., Yang F., Wu N. Q., *Nano Research*, 5 (2012) 213.

Min B. K., Heo J. E., Youn N. K., Joo O. S., Lee H., Kim J. H., Kim H. S., *Catalysis Communications*, 10 (2009) 712.

Minero C., Maurino V., Pelizzetti E., *Journal of Catalysis*, 23 (2000) 291 - 310.

Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S., & Blanco, J. (1996). Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine. *Solar Energy*,56(5), 411-419.

Moslemi S., Sipahutar H., Benachour N., Seralini G., *Environmental Health Perspectives*, 113 (2005) 16 – 20.

NCBI PUBCHEM, Atrazine, 2015 Febrero 12, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256?from=summary>

NCHEM, Physico chemical properties, Triazine herbicides, 2015 Febrero 12, <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg013.htm#PartTitle:3>

Niessen M. A., *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 3^a ed., Taylor & Francis, United States of America, 2006.

Ongley E., Control of water pollution from agriculture – FAO irrigation and drainage, Burlington, 1997.

Oros-Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández-Gordillo A., Gómez R., Journal of Hazardous Materials 263 (2013) 2 - 10.

Parra S., Malato S., Pulgarin C., Applied Catalysis B: Environmental, 36 (2002)131 - 135.

Paul T., Dodd M. C., Strathmann T. J., Water Research 44 (2010) 3121 - 3132.

Pekakis P., Xekoukoulotakis A., Mantzavinos D., Water Research, 40 (2006) 346 - 351.

Pelizzetti E., Maurino V. , Minero C., Carlin C., Pramauro B., Environmental Science and Technology, 24 (2001)1559 - 1565.

Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Tosato M. L., Environmental Science and Technology, 24 (1990) 1559.

Peralta-Hernández J. M., Mejía S., Codinez L., Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research, (2005) 101 - 130.

Pignatello J. J, Oliveros E., MacKay A., Environmental Science and Technology 36 (2006) 156 - 159.

Pizutti I. R., Kok A., Zanella R., Hiemstra M., Journal of Chromatography A, 1142 (2007) 123 - 136.

Pollak F. H., Shen H., Materials Science and Engineering: Reports, 10 (1993) 275 – 374.

Poole C., Owens F., Introducción a la nanotecnología, Reverte, España, 2007.

Prieto-Rodríguez L., Miralles-Cuevas S., Oller I., Aguera A., Li Puma G., Malato S., Journal of hazardous materials 211 - 212 (2012) 131 - 137.

Primo A., Corma A., Garcia H., Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 886 - 910.

Pugazhenthiran N., Murugesan S., Sathishkumar P., Anandan S., Chemical Engineering Journal, 241 (2014) 401.

Pugazhenthiran N., Sathishkumar P., Murugesan S, Anandan S., Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 1227.

Ramírez-Espítia J. A., Lacasaña-Navarro M., Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición, 2ª ed., Editorial CSIC, Barcelona, 2001.

Roze E., Gravejat P., Quinet E., Rousset J. L., Bianchi D., Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 1037.

Sandoval A., Louis C., Zanella R., Applied Catalysis B: Environmental 140 (2013) 363 - 377.

Sano T., Negeshi N., Tak K., Journal of Catalysis, 194 (2000) 71 - 75.

Santiago-Morales J., Agüera A., Gómez M. M., Fernández-Alba A. R., Giménez J., Esplugas S., Rosal R., Applied Catalysis B: Environmental, 129 (2012) 13.

Sarria V., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarín C., Catalysis Today, 76 (2002) 301 - 315.

Schmitt P., Freitag D., Sanlaville Y., Lintelmann A, Journal of Chromatography A, 709 (1995) 215

Sclafani A., Hermman J., Journal of Physical Chemistry, 24 (1996) 13655 – 13661.

Shiba K., Watanabe N., Catalisys Letters, 58 (1996) 133 - 137.

Shu Y., Murillo, Bosco J. P., Huang W., Frenkel A. I., Chen J. G., Applied Catalysis A: General, 339 (2008) 169 - 179.

Silbilia J., A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, John Willey and Sons, Estados Unidos, 1996.

Smith J. M., Ingeniería de la cinética Química, 6ª ed., Compañía Editorial Continental, México, 1991.

- Tanaka K., Reddy K., *Applied Catalysis B Environmental*, 39 (2002) 305 - 310.
- Thurman E. M., Ferrer I., Barceló D., *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 5441 - 5449.
- Trueba J. L., *Hidrografía: océanos, mares y ríos. Aguas marinas y continentales*, 1ª ed., Prisa-Santillana, Madrid, 2012.
- Venkata K., M. Subrahmanyam, P. Boule, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 239 - 240.
- Wang A. Q., Liu J. H., Lin S. D., Lin T. S., Mou C. Y., *Journal of Catalysis*, 233 (2005) 186 - 191.
- Wilberg E., *Inorganic Chemistry*, 1ª ed., Academic Press, Estados Unidos, 2001.
- Xu Q., Jiang L., *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 2655.
- Yan, X. M., Shi, B. Y., Lu, J. J., Feng, C. H., Wang, D. S., & Tang, H. X. (2008). Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321(1), 30-38.
- You H., Liu R., Liang C., Yang S., Wang F., Lu X., Ding B., *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 4097.
- Yu, H., Wang, X., Sun, H., & Huo, M. (2010). Photocatalytic degradation of Malathion in aqueous solution using an Au–Pd–TiO₂ nanotube film. *Journal of hazardous materials*, 184(1), 753-758.
- Zanella R., Giorgio S., Henry C. R., Louis C., *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 7634.
- Zanella R., Louis C., Delannoy L., *Applied Catalysis A: General*, 291 (2005) 62.
- Zhao, J., Cheng, X., & Yang, X. (2006). Theoretical studies of C–NH₂ bond dissociation energies for some amino compounds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 766(2), 87-92.

Zhu H. Y., Chen X., Zheng Z. F., Ke X. B., Jaatinen E., Zhao J. C., C. Gou, Xie T. T., Wang D. J., Chemical Communications, 67 (2009) 7524.

ANEXOS

ANEXO 1

Síntesis de TiO₂ Síntesis de TiO₂ (Método sol-gel)

La reacción que ocurre en la formación del dióxido de titanio es la siguiente:



- Para obtener 10 g de TiO₂

Condiciones

T = 70°C

pH = 3 (Se emplea HNO₃)

Tabla A.1 Propiedades de los reactivos empleados en la síntesis de TiO₂

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Pureza %
Ti(OBu) ₄	340.32	0.881	97
BuOH	74.12	0.81	99
H ₂ O	18	1	-
TiO ₂	79.9	-	-

- La cantidad de butóxido empleado se determinó empleando los siguientes cálculos:

$$10 \text{ g } TiO_2 \left(\frac{340.32 \text{ g } Ti(OBu)_4}{79.9 \text{ g } TiO_2} \right) = 42.59 \text{ g } Ti(OBu)_4$$

$$V = \frac{42.59 \text{ g}}{\frac{0.881 \text{ g}}{\text{cm}^3}} = 48.34 \text{ ml Ti(OBu)}_4$$

$$48.34 \text{ ml Ti(OBu)}_4 \left(\frac{97}{100} \right) = 46.91 \text{ ml Ti(OBu)}_4$$

- La cantidad de butanol adicionada al reactor se determina mediante siguientes cálculos:

$$10 \text{ g TiO}_2 \left(\frac{4 * 72.12 \text{ g BuOH}}{79.9 \text{ g TiO}_2} \right) = 36.42 \text{ g Ti(OBu)}_4$$

$$V = \frac{36.42 \text{ g}}{\frac{0.81 \text{ g}}{\text{cm}^3}} = 45.09 \text{ ml BuOH}$$

$$45.09 \text{ ml BuOH} \left(\frac{97}{100} \right) = 43.73 \text{ ml BuOH}$$

- Se añaden gota a gota al reactor 18 mL de agua acidulada a un pH de 3, el cual se alcanza con la adición de HNO₃.

ANEXO 2

Cálculos para la síntesis de catalizadores mono-metálicos Síntesis de catalizadores mono-metálicos

Cálculos para depósito de Au/TiO₂

En el depósito de nanopartículas mono-metálicas de Au se emplearon los reactivos que se encuentran en la Tabla A.2, en donde se enuncian sus principales características.

Tabla A.2 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Au sobre TiO₂

Compuesto	Masa Molar (g/mol)
HAuCl ₄ · 3H ₂ O	393.72

Au	196.96
Urea	60.06
Relación molar Au:Urea	1:100

Para las diferentes cargas de metal se empleó una concentración del precursor metálico de 4.2×10^{-3} M. La relación molar oro/urea empleada fue de 1:100 respectivamente. La masa de catalizador requerida para cada una de las diferentes cargas de metal fue de 3 g. A continuación se presenta el ejemplo de cálculo de la cantidad de reactivos necesarios en la síntesis Au/TiO₂ 0.5%:

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3g * 0.5}{100} = 0.015g$$

masa de $\text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O}$ requerida

$$= \frac{\text{masa del metal necesaria} * \text{masa molar de } \text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O}}{\text{masa molar de Au}}$$

$$= \frac{0.015 g * \frac{393.72g}{\text{mol}}}{196.96 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.03 g \text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O}$$

masa de urea *requerida*

$$= \frac{\text{masa de } \text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * 100 * \text{masa molar de urea}}{\text{masa molar de } \text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{0.03 g * 100 * 60.06 g/\text{mol}}{393.72 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.457 g \text{ urea}$$

volumen de agua requerido

$$= \frac{\text{masa de } \text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * 1000 \text{ ml/L}}{\text{masa molar de } \text{HAuCl}_4 * 3 \text{H}_2\text{O} * \text{concentración óptima}}$$

$$= \frac{0.03 \text{ g} * 1000 \text{ ml/L}}{393.72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(4.2 * 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = 18.13 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

Los cálculos para la diferentes cargas de oro se realizaron de manera análoga, solamente variando el valor de la carga requerida.

Cálculos para depósito precipitación Cu/TiO₂

110

Tabla A.2 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Cu sobre TiO₂

Compuesto	Masa Molar (g/mol)
Cu(NO ₃) ₂ * 2.5 H ₂ O	232.59
Cu	63.546
Urea	60.06
Relación molar Cu:Urea	1:50

Los cálculos para determinar la cantidad de reactivos necesarios en el depósito de nanopartículas de Cu se realizó de manera similar al Au. Es decir se usó una concentración del precursor metálico de 4.2×10^{-3} M, sin embargo la relación Cu: urea que se empleó fue de 1:50. A continuación se presenta el ejemplo del cálculo de la cantidad de reactivos necesarios para en la síntesis Cu/TiO₂ 0.5%.

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3 \text{ g} * 0.5}{100} = 0.015 \text{ g}$$

masa de Cu(NO₃)₂ * 2.5 H₂O requerida

$$= \frac{\text{masa del metal necesaria} * \text{masa molar de Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{\text{masa molar de Cu}}$$

$$= \frac{0.015 \text{ g} * \frac{232.59 \text{ g}}{\text{mol}}}{63.54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.054 \text{ g Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{ H}_2\text{O}$$

masa de urea *requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{ H}_2\text{O requerida} * 50 * \text{masa molar de urea}}{\text{masa molar de Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{ H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.054 \text{ g} * 50 * 60.06 \text{ g/mol}}{232.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.708 \text{ g urea} \end{aligned}$$

volumen de agua requerido

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{ H}_2\text{O requerida} * 1000 \text{ ml/L}}{\text{masa molar de Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{ H}_2\text{O requerida} * \text{concentración óptima}} \\ &= \frac{0.054 \text{ g} * 1000 \text{ ml/L}}{232.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(4.2 * 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = 56.18 \text{ ml de H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Cálculos para depósito precipitación Ag/TiO₂

Tabla A.2 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Cu sobre TiO₂

Compuesto	Masa Molar (g/mol)
AgNO ₃	169.87
Ag	107.86

La síntesis de nanopartículas de plata se llevó a cabo mediante el método de depósito precipitación con NaOH. Se empleó una concentración del precursor metálico de 4.2×10^{-3} M. A continuación se ejemplifica el cálculo de la cantidad de reactivos necesarios para en la síntesis Ag/TiO₂ 0.5%.

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3 \text{ g} * 0.5}{100} = 0.015 \text{ g}$$

masa de AgNO₃ *requerida*

$$= \frac{\text{masa del metal necesaria} * \text{masa molar de AgNO}_3}{\text{masa molar de Ag}}$$

$$= \frac{0.015 \text{ g} * \frac{232.59 \text{ g}}{\text{mol}}}{107.86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.023 \text{ g AgNO}_3$$

volumen de agua requerido

$$= \frac{\text{masa de AgNO}_3 \text{ requerida} * 1000 \text{ ml/L}}{\text{masa molar de AgNO}_3 \text{ requerida} * \text{concentración óptima}}$$

$$= \frac{0.023 \text{ g} * 1000 \text{ ml/L}}{169.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(4.2 * 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = 33.1 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

La solución encontrada dentro del reactor se llevó a pH 9 mediante la adición de NaOH 0.05 M.

Cálculos para la síntesis de catalizadores bi-metálicos

Síntesis de catalizadores bi-metálicos

La síntesis de catalizadores bi-metálicos se realizó mediante la técnica depósito precipitación secuencial en fase húmeda. Los catalizadores bi-metálicos fueron sintetizados con una relación 1:0.5% en carga metálica. Para todos los casos se fijó al Au como catalizador con carga mayor con una carga de 1%, esto debido a que resultó ser la carga con la cual presentó mejor actividad fotocatalítica. A continuación se ejemplifican algunos cálculos para obtener de la cantidad de reactivos necesarios para la síntesis de catalizadores bi-metálicos. En estos la ejemplos se fijó una cantidad de 3g de catalizador como la deseada.

Au-Cu/TiO₂ 1- 0.5% masa

Debido a que se realiza primero el depósito del metal de menor carga se realizan los cálculos para la carga de 0.5% de Cu en 3g de TiO₂.

$$\text{masa de Cu necesaria} = \frac{\text{masaTiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3g * 0.5}{100} = 0.015g$$

masa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O}$ requerida

$$= \frac{\text{masa del metal necesaria} * \text{masa molar de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O}}{\text{masa molar de Cu}}$$

$$= \frac{0.015 g * \frac{232.59g}{\text{mol}}}{63.54 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.054 g \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O}$$

masa de urea *requerida*

$$= \frac{\text{masa de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * 50 * \text{masa molar de urea}}{\text{masa molar de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{0.054 g * 50 * 60.06 g/\text{mol}}{232.59 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.708 g \text{ urea}$$

volumen de agua requerido

$$= \frac{\text{masa de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * 1000 \text{ ml/L}}{\text{masa molar de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * \text{concentración óptima}}$$

$$= \frac{0.054 g * 1000 \text{ ml/L}}{232.59 \frac{g}{\text{mol}} \left(4.2 * 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = 56.18 \text{ ml de } \text{H}_2\text{O}$$

Cálculos para el segundo metal. Para determinar la cantidad de reactivos necesarios para realizar el segundo depósito, es necesario medir la masa obtenida de Cu/TiO₂ proveniente del primer depósito. Con fines ilustrativos se supondrá que en lugar obtener los 3g solo se obtuvieron 2.9 g debido a pérdidas en los lavados. Cálculos para el depósito del segundo metal. Se dado que ahora tenemos una masa de Ag/TiO₂ de 2.9 g se debe calcular la cantidad de reactivos necesarios para depositar una carga de 1% de Au.

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{masaTiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{2.9g * 1}{100} = 0.029g$$

masa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ requerida

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa del metal necesaria} * \text{masa molar de } \text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}}{\text{masa molar de Au}} \\ &= \frac{0.029 \text{ g} * \frac{393.72 \text{ g}}{\text{mol}}}{196.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.058 \text{ g } \text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

masa de urea requerida

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de } \text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * 100 * \text{masa molar de urea}}{\text{masa molar de } \text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.058 \text{ g} * 100 * 60.06 \text{ g/mol}}{393.72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.884 \text{ g urea} \end{aligned}$$

volumen de agua requerido

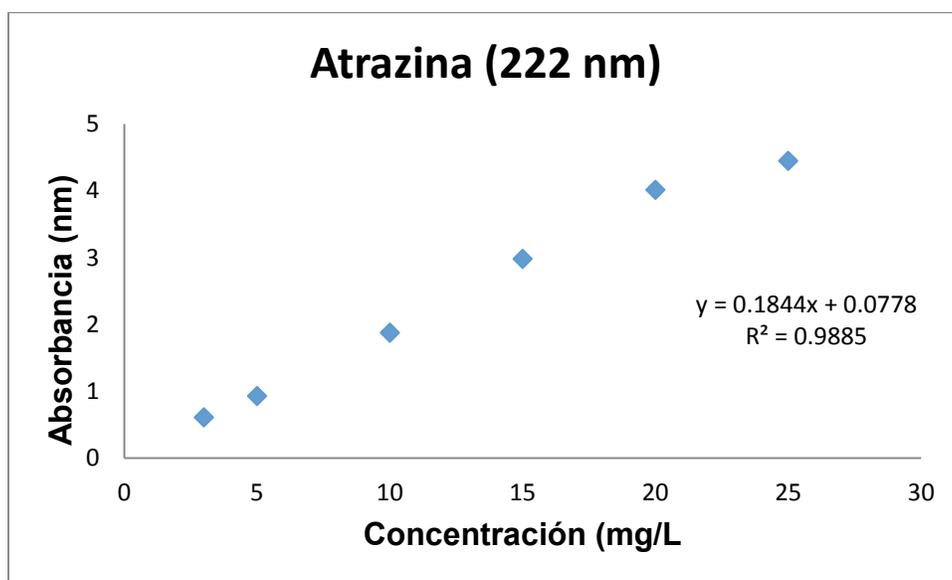
$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de } \text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * 1000 \text{ ml/L}}{\text{masa molar de } \text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \text{ requerida} * \text{concentración óptima}} \\ &= \frac{0.058 \text{ g} * 1000 \text{ ml/L}}{393.72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(4.2 * 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)} = 35.1 \text{ ml } \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Los cálculos para la síntesis de Au-Ag/TiO₂ 1-0.5% masa se realizan de manera análoga.

ANEXO 3

Curvas de calibración UV Curvas de calibración UV

Curva de calibración de UV Atrazina



Para el herbicida atrazina la concentración se determinó mediante la ecuación de la recta, mediante la cual se relaciona la concentración con la absorbancia para cada compuesto. La siguiente ecuación se empleó determinar la concentración de atrazina:

$$c \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{A - 0.0778}{0.1844}$$

Para determinar la constante cinética de la reacción, ajustando los datos a un modelo cinético de primer orden se llevaron a cabo los siguientes pasos:

$$y = 0.1844x + 0.0778$$

Constante cinética de reacción: $k = x = \frac{y-0.0778}{0.1844}$

