



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

OXIDACIÓN FOTOCATÁLITICA DE CLORPIRIFOS MEDIANTE  
UN FOTOCATALIZADOR INMOVILIZADO DE  $\text{TiO}_2$  CON  
NITRÓGENO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

DIANA IRIS TAPIA PINO

Asesor:

DR. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

Co-asesor:

M.C. RAFAEL ALMANZA SALGADO



CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO. 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## **DEDICATORIA**

Agradezco a dios y a mis padres, por todo el apoyo incondicional que me han brindado durante todos estos años y por que siempre me aconsejaron y me guiaron por el buen camino, gracias a ustedes me he convertido en la persona que soy ahora.

A mi **MADRE** Isela Pino Estevez por impulsarme cada día a ser mejor persona y no decaer ante las adversidades.

A mi **PADRE** Luis Antonio Tapia Flores te dedico este trabajo porque siempre estuviste ahí cuando te necesite y por estar siempre presente en mi vida.

A mi **HERMANA** Adriana Tapia Pino por apoyarme durante toda mi carrera y por cuidarme y preocuparte por mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi **ASESOR** Julio Cesar Morales Mejía por permitirme realizar este proyecto, le agradezco su apoyo y su paciencia que tuvo conmigo durante la realización de la tesis.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PPIIT) de la UNAM IA106318, Depositado de TiO<sub>2</sub> sobre soportes densos para la oxidación fotocatalítica solar de contaminantes de preocupación emergente en agua. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

# CONTENIDO

---

## *Índice*

INTRODUCCIÓN	i
JUSTIFICACIÓN	ii
OBJETIVOS	iii
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 Plaguicidas	1
1.1.1 Plaguicidas en México	4
1.1.2 Plaguicidas organofosforados: características generales	5
1.2 Clorpirifos	6
1.2.1 Clorpirifos en el agua	7
1.2.2 Efectos en el ser humano y los animales	8
1.3. Fotocatálisis heterogénea	9
1.3.1 Reacciones de la fotocatalisis heterogénea	9
1.3.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	12
1.3.3 Factores que afectan la reacción fotocatalítica	13
1.4 El fotocatalizador	17
1.4.1 TiO <sub>2</sub> en tierras de diatomeas	18
1.5 Dopantes	18
1.5.1 Dopantes no metálicos	20
1.6 Fotorreactores	22
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.1 Materiales, equipos e instrumentos	24
2.2 Descripción del reactor fotocatalítico	25
2.3 Síntesis del fotocatalizador (N-TiO <sub>2</sub> inmovilizado en tierras diatomeas)	26
2.4 Pruebas de oxidación fotocatalítica y de reacciones no fotocatalíticas	30
2.4.1 Preparación del contaminante	30
2.4.2 Hidrólisis	30
2.4.3 Fotólisis y oxidación química	30
2.4.4 Oxidación fotocatalítica	31
CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
3.1 Curva de calibración de clorpirifos	33
3.2 Pruebas no fotocatalíticas	34
3.2.1 Hidrólisis	34

3.2.2 Fotólisis y oxidación química	35
3.3 Pruebas fotocatalíticas	36
3.4 Cinética de reacción de las pruebas fotocatalíticas	40
3.5 Análisis de varianza (ANOVA)	44
CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFÍA	51

# INTRODUCCIÓN

---

El crecimiento poblacional origina una demanda en ascenso por más alimentos, lo que lleva a los agricultores aplicar diversos agroquímicos para mantener los cultivos libres de plagas. Sin embargo, la utilización indiscriminada de los agroquímicos ocasiona efectos adversos en el suelo y en diferentes ecosistemas, como el acuático. Algunas de estas sustancias no se disipan fácilmente y pueden permanecer en el medio ambiente durante largo tiempo (Rodríguez *et al.*, 2014).

El clorpirifos es un plaguicida organofosforado de amplio espectro con acción sistemática y de contacto, que actúa contra un rango amplio de plagas agrícolas como barrenadoras o termitas subterráneas. En México es uno de los insecticidas más usados en el sector agrícola, además de que también se llega a utilizar para uso doméstico en la eliminación de termitas y otras plagas en los céspedes. El clorpirifos llega a ser bioacumulable debido a que tienen un tiempo de vida media relativamente amplio entre los 60 y 120 días dependiendo de las condiciones ambientales, ocasionando la contaminación de los suelos, el aire y el agua (George *et al.*, 2014).

Para contrarrestar un poco los efectos de estos químicos en el agua, en los últimos años se han generado nuevas tecnologías, entre las cuales están los procesos avanzados de oxidación, que se caracterizan por la producción de radicales hidroxilos, capaces de oxidar compuestos orgánicos complejos y persistentes (Mejía G. *et al.*, 2010). Uno de estos procesos avanzados es la fotocatalisis heterogénea, la cual hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato (Rubiano *et al.*, 2004).

Para mejorar la efectividad de la reacción fotocatalítica, se han implementado nuevas estrategias. En una de ellas se modifica la pureza del catalizador; esta técnica se llama dopaje, la cual ha sido un proceso clave para fabricación de fotocatalizadores sensibles a luz visible; cualquier fotocatalizador con poca actividad de luz visible puede modificarse con elementos metálicos o no metálicos para que se activen bajo esta irradiación (Ohtani, 2010).

## JUSTIFICACIÓN

---

Los plaguicidas, en la mayoría de los casos, son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada, ocasionando un grave daño ambiental (Albert,1998). En otras partes del mundo, algunos plaguicidas están prohibidos; sin embargo, en México muchos se comercializan y se usan sin demasiada restricción, causando un daño latente en los cuerpos de agua y en las poblaciones animales, vegetales y, potencialmente, en las humanas. En el caso del clorpirifos, se ha encontrado que la exposición a este pesticida inhibe la enzima acetilcolinesterasa, la cual se encuentra en sistema nervioso central, además de afectar el sistema cardiovascular y el sistema respiratorio. Para el caso de los organismos acuáticos y los polinizadores como las abejas, la toxicidad del clorpirifos ha causado daños en el crecimiento y reproducción, malformaciones y disminución de las poblaciones (John, Shaik, 2015).

Debido a esto, en este proyecto se busca oxidar la mayor cantidad de clorpirifos posible, mediante la fotocatalisis heterogénea solar con el fotocatalizador modificado haciendo un dopaje con nitrógeno, el cual nos ayudará a aumentar la fotoactividad del catalizador al activarlo con luz UV-visible.

# OBJETIVOS

---

## **- GENERAL**

Determinar las condiciones de operación adecuadas para la oxidación del clorpirifos mediante fotocátalisis heterogénea solar.

## **- PARTICULARES**

- Preparar el fotocatalizador modificado con nitrógeno y depositado sobre tierras diatomeas mediante el método sol gel.
- Evaluar la actividad fotocatalítica sobre el clorpirifos.
- Establecer parámetros de operación que permitan la eliminación del contaminante (oxidante químico, pH inicial).
- Comparar la actividad fotocatalítica de los catalizadores dopados con nitrógeno, y los catalizadores ya preparados de Evonik P25 (catalizador comercial) para comprobar su desempeño como fotocatalizador.



# CAPITULO 1. ANTECEDENTES

---

## 1.1 Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias o mezclas que se utilizan para prevenir, controlar, repeler o exterminar cualquier plaga, maleza o enfermedades en las plantas. Estos plaguicidas pueden ser agroquímicos u organismo (bacteria y hongos) y se utilizan en la horticultura, selvicultura y la producción ganadera, y algunos se utilizan como agentes de control de vectores en los programas del sector público (Lidén, 2011).

Los plaguicidas se pueden clasificar de varias maneras; entre las más manejadas son las siguientes:

De acuerdo con el organismo que afecta (CICOPLAFEST,1991):

- I. Herbicidas: Control de hierbas y maleza
- II. Insecticidas: Control de insecto
- III. Fungicidas: Control de hongos y levaduras
- IV. Acaricidas: Control de ácaros
- V. Molusquicidas: Control de moluscos
- VI. Rodenticidas: Control de roedores

De acuerdo con su origen (COFEPRIS, 2017):

- I. Químicos:
  - a) Inorgánicos: Compuestos que carecen de carbono, solo se consideran los derivados de cobre, azufre, zinc y aluminio.
  - b) Orgánicos: Compuestos que son de origen sintético, fabricados a partir de compuesto químicos básicos. Dentro de estos compuestos existen distintos grupos o familias químicas, las cuales se pueden clasificar en:

- Organoclorados
  - Organofosforados
  - Carbamatos
  - Piretroides
- II. Bioquímicos: Como las feromonas y aleloquímicos (sustancia química liberada por un organismo que ejerce efectos conductuales o fisiológicos, generalmente adversos, en otro organismo).
- III. Botánicos: Son aquellos que son extraídos de plantas.
- IV. Misceláneo: Son aquellos que no poseen propiedades fitoquímicas y toxicológicas de un plaguicida, pero que se presentan características que permiten el control de plagas.

De acuerdo con su modo de acción (CICOPLAFEST, 1991):

- I. Contacto: Actúa al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga.
- II. Ingestión: Debe ser ingerido por la plaga.
- III. Sistémico: Se absorbe por el sistema vascular a puntos remotos del lugar en que se aplica.
- IV. Repelente: Impide que las plagas se acerquen.
- V. Fumigante: Se difunde en estado gaseoso, penetrando a los organismos por todas las vías de exposición.
- VI. Defoliante: Causa la caída del follaje de las plantas.

De acuerdo con su uso (COFEPRIS, 2017):

- I. Industrial: Empleado en la elaboración de productos de uso directo no comestible, como pinturas, lacas, barnices, papel, celulosa o carbón.
- II. Agrícola: Se usa en vegetales.
- III. Domestico: Se aplica de manera directa en casas, edificaciones e instalaciones no industriales.
- IV. Forestal: Destinado para utilizarlos en organismos que afecten los recursos forestales.
- V. Pecuario: Utilizado para el control de plagas que afectan a los animales.
- VI. Urbano: Plaguicida formulado para uso exclusivo en áreas urbanas, incluido el usa en predios baldíos y vías ferroviarias.
- VII. Jardinería: Utilizado en jardines y plantas de ornato.

De acuerdo con su persistencia (CICOPLAFEST, 1991):

- I. Ligeramente persistentes (menos de 4 semanas)
- II. Poco persistentes (4 a 27 semanas)
- III. Medianamente persistentes (27 a 52 semanas)
- IV. Altamente persistentes (más de 52 semanas)

Los plaguicidas representan un riesgo para la salud humana y el medio ambiente, ya que son capaces de transferirse de una matriz a otra, ocasionando la contaminación de los suelos, aguas, sedimentos y aire. Estas sustancias llegan al agua a través de los procesos de infiltración, escurrimiento y erosión de los suelos. Los residuos de los plaguicidas también pueden movilizarse, alcanzando los cuerpos de agua con la consecuente transferencia a los organismos acuáticos o,

eventualmente, pueden llegar a niveles freáticos y contaminar el agua extraída para consumo humano. El consumir dicha agua contaminada es un medio por el cual los plaguicidas pueden entrar directamente al organismo. Por otro lado, a través de la dispersión por el aire los plaguicidas pueden entrar en contacto directo con los insectos, animales de granja, frutas, verduras, semillas e incorporarse en la cadena alimenticia (Ortiz, *et al.*, 2013).

Adicionalmente, los plaguicidas se pueden bioacumular debido a sus propiedades lipofílicas, es decir, acumularse en los tejidos grasos del organismo, de esta forma su vida media puede aumentarse.

### 1.1.1 Plaguicidas en México

Una de las principales actividades económicas en México es la agricultura, que cuenta con 18 980 517 hectáreas de uso agrícola de temporal y 3 771 3 de riego; en estas extensiones se siembra principalmente maíz, sorgo, frijol, café, trigo y caña de azúcar. Debido a esta actividad el uso de plaguicidas es una práctica frecuente. En el compendio de estadísticas nacionales de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) se presentan los datos de consumo aparente de insecticidas y plaguicidas, los que se calcularon con base a la producción, sumando la importación y restando la exportación. Se utilizaron los datos desde 1994 hasta el 2007; después de este año no se ha determinado la cantidad exacta de plaguicidas que se usan en México (Figura 1.1).

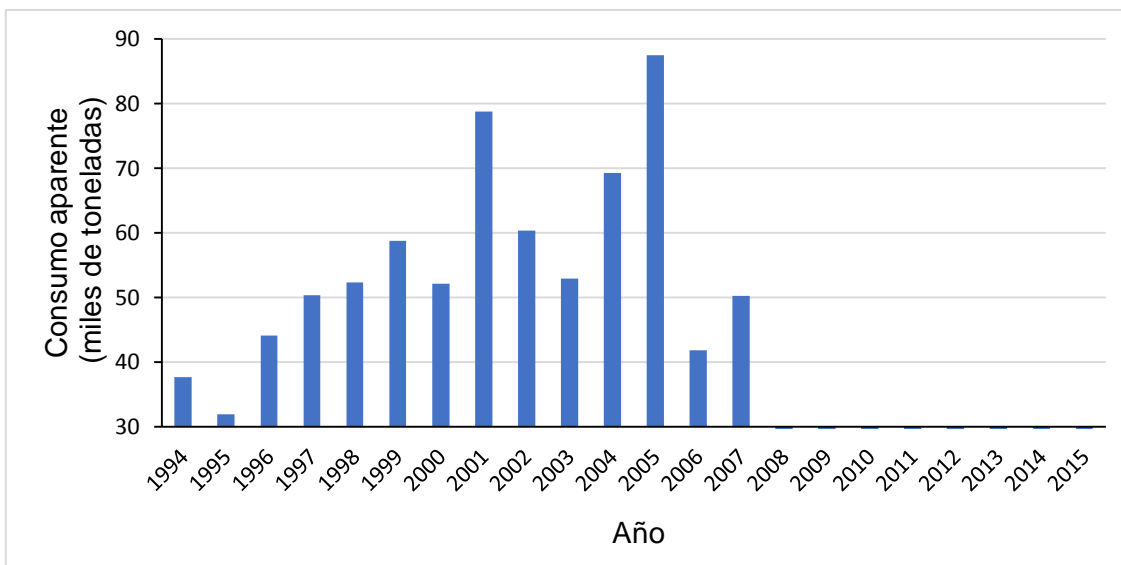


Figura 1.1 Consumo aparente de plaguicidas en la República Mexicana de 1994 a 2007 (SEMARNAT, 2015)

Las entidades que más plaguicidas usan en el país son Campeche, Chiapas, Estado de México, Morelos, Nayarit, Puebla, Sinaloa, Sonora, Tabasco, Tamaulipas, Veracruz y Yucatán; las consecuencias de su empleo se ve reflejado en la acumulación de sus restos en los ecosistemas terrestres y acuáticos (Porcayo, Gatica G., 2018).

### 1.1.2 Plaguicidas organofosforados: características generales

De acuerdo con la CICOPLAFEST (1991), los plaguicidas organofosforados (OF) son compuestos derivados de ácido fosfórico, en donde uno o más oxígenos del ácido pueden encontrarse sustituidos por azufre o por diferentes radicales orgánicos. La mayoría de los plaguicidas OF son insecticidas y algunos también acaricidas, que actúan en su mayor parte por contacto y por ingestión; otros son sistémicos y algunos tiene la acción fumigante. La mayoría de ellos son tóxicos para los peces, abejas y a la vida silvestre.

El mecanismo de acción de estas sustancias se atribuye a la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa, la cual se encarga de la reducción de los niveles de acetilcolina; uno de los principales neurotransmisores del sistema central. Se ha encontrado que estos plaguicidas atraviesan con facilidad la mucosa, la piel y

otras barreras biológicas, y el uso masivo y frecuente de los organofosforados favorece su amplia distribución en el ambiente (Narváez Valderrama *et al.*, 2012).

Los compuestos organofosforados son los insecticidas más vendidos a nivel mundial con un porcentaje de ventas del 34% aproximadamente, estos plaguicidas vinieron a sustituir a los plaguicidas organoclorados debido a que se creen, erróneamente, menos persistentes y con un bajo potencial de bioacumulación en organismos acuáticos (Lorenzo *et al.*, 2016).

En México el uso de plaguicidas organofosforado ha aumentado de manera considerable alcanzando un segundo nivel en América Latina en especial aquellos plaguicidas que están permitidos. El clorpirifos se encuentra entre los organofosforados permitidos y uno de los más utilizados debido a su fuerte actividad como insecticida.

## 1.2 Clorpirifos

El clorpirifos es un insecticida organofosforado que está permitido en México por la COFEPRIS, es utilizado actualmente en los cultivos de fruta, granos, nueces y hortalizas. También se usa para reducir las plagas domesticas como las termitas, reducir las plagas en los céspedes y campos de golf, y para tratar madera (Amiri *et al.*, 2018). Este insecticida muestra un amplio espectro de actividad biológica y se usa para controlar plagas de insectos de amplio rango, como larvas que habitan en el suelo, gusano que se encuentran en la raíz, barrenadores y termitas subterráneas. Debido a su estructura y propiedades fisicoquímicas, el clorpirifos es altamente tóxico y persistente durante un periodo relativamente largo. Tienen una naturaleza no polar, baja solubilidad en agua y gran partición de disolventes acuosos a orgánicos. La vida media del clorpirifos es de 60 a 120 días, pero puede persistir hasta más de un año, dependiendo en gran medida de las condiciones climáticas (George *et al.*, 2014). Su estabilidad hidrolítica disminuye al aumentar el pH y su degradación es relativamente baja en condiciones aeróbicas, lo que ocasiona que sean más persistentes en el medio ambiente.

Tabla 1.1 Ficha técnica clorpirifos	
Nombre químico	0,0-dietil 0-3, (5,6-tricloro-2-piridinil)fosforotioato
Grupo químico	Organofosforado
Clasificación toxicológica	Clase III
Formula	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
Peso molecular	350.6 g/mol
Solubilidad	0.0014 g/L a 25°C, emulsionable en agua
Punto de fusión	42-43°C
Presión de vapor	1.87 mm Hg a 20°C

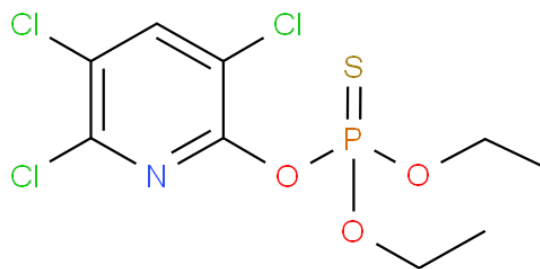


Figura 1.2 Estructura molecular del clorpirifos

### 1.2.1 Clorpirifos en el agua

El clorpirifos penetra en el ambiente (primeramente, el suelo) mediante la aplicación directa de pesticidas, a través del rocío o el lavado foliar. La adsorción, desorción y movilidad del clorpirifos en el suelo y el agua depende en gran medida de la naturaleza de adsorbentes y la solubilidad en agua. La adsorción tiende a reducir la movilidad del clorpirifos y aumenta la persistencia en el suelo al reducir su disponibilidad a fuerzas degradantes.

El clorpirifos que se ha aplicado al suelo, por lo general, permanece en el área donde fue aplicado porque se adhiere firmemente a las partículas del suelo. Este insecticida puede transportarse a los mantos acuíferos por la corriente de agua o por la erosión del suelo (MDH, 2013)

En los ríos de Argentina se ha encontrado concentraciones de clorpirifos de 10 mg/ L de clorpirifos en agua y 19 mg/ Kg de clorpirifos en sedimentos (Bonifacio *et al.*, 2017). En México todavía no se han realizado estudios de la cantidad de clorpirifos que se encuentra en el agua o en el subsuelo.

### 1.2.2 Efectos en el ser humano y los animales

Los datos muestran que el clorpirifos son mutagénicos y genotóxico para los peces y altamente tóxicos para los anfibios. La alta toxicidad aguda y la persistencia en los sedimentos del suelo representan un peligro para los habitantes del fondo marino, crustáceos marinos y de agua dulce.

Se ha detectado que, en los mamíferos, en los animales acuáticos y los organismos polinizadores como las abejas, el clorpirifos inhibe la enzima acetilcolinesterasa en las uniones sinápticas del sistema nervioso. Como resultado de esta inhibición, la acetilcolina acumulada en la sinapsis provoca una estimulación repetida e incontrolada del axón postsináptico, interrumpiendo el sistema nervioso, lo cual causa la muerte del animal. También se ha demostrado que el clorpirifos puede inhibir la mitosis (Giesy, Solomon, 2014).

Además de afectar el sistemas nervioso en las abejas el uso de clorpirifos afecta la actividad celular normal a lo largo del ciclo de vida de la abeja en funciones celulares como la síntesis, el transporte, producción de energía y la acción o la eliminación de hormonas u enzimas (Chauzat *et al.*, 2009; Meixner *et al.*, 2010; Mao *et al.*, 2017). Como consecuencia, la hipersensibilidad de las abejas a clorpirifos podría aumentar la letalidad a efectos subletales en la etapa larval, debido a la exposición prolongada.



En humanos se ha encontrado que el clorpirifos es un anti-androgénico y estrogénico (así, se considera un disruptor endocrino). Induce alteraciones en la tiroides y en las glándulas suprarrenales, lo que reduce los niveles séricos de las hormonas. Además de que provoca abortos espontáneos, restricción del crecimiento intrauterino y partos prematuros en mujeres embarazadas expuestas al clorpirifos (Riadano *et al.*, 2017).

### 1.3. Fotocatálisis heterogénea

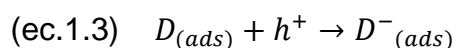
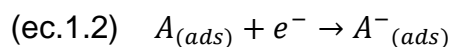
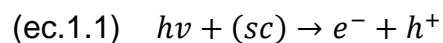
La fotocatálisis heterogénea es una reacción fotoquímica en donde se aprovecha y/o se aplica una energía proveniente de una fuente de luz que se acelera en presencia de un catalizador. En este tipo de reacciones el reactivo y el fotocatalizador están en diferentes fases.

La fotocatálisis heterogénea principalmente se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador). En la región interfacial, entre el sólido foto-excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. El fotocatalizador puede estar en forma de suspensión para aumentar el área acción o inmovilizado sobre algún soporte para evitar una posterior etapa de separación y adicionalmente para permitir su reutilización (Malato *et al.*, 2009).

#### 1.3.1 Reacciones de la fotocatálisis heterogénea

El proceso fotocatalítico comienza cuando el o los reactivos son transferidos de la fase líquida o gaseosa a la superficie del catalizador, en donde serán adsorbidos sobre la superficie de este (Herrmann, 2010). Simultáneamente sucede la activación del fotocatalizador al absorber fotones de energía superior o igual a la energía de banda prohibida, un electrón ( $e^-$ ) de valencia se transfiere a la banda de conducción que genera un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. La absorción de estos fotones crea un par hueco-electrón, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia (Hernández y Medina, 2015). En presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una

adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que un foto hueco positivo es transferido a una molécula donadora (la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido)



Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido, pero no de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo (Herrmann, 2005).

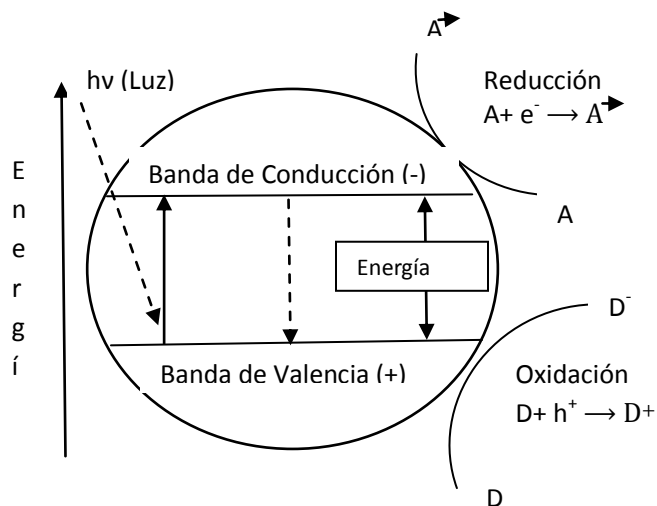


Figura 1.3 Representación esquemática de las reacciones de transferencia de electrones (Nan *et al.*, 2010).

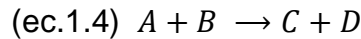
El par hueco-electrón puede recombinarse en la superficie o en la mayor parte de la partícula, liberando la energía en forma de calor, o migrando a la superficie donde puede reaccionar con moléculas adsorbidas sobre la partícula. Las especies adsorbidas pueden ser reducidas por electrones en la banda de conducción si tienen potenciales redox más negativos.

En presencia de agua adsorbida, los electrones se transfieren de la molécula de agua a los huecos ( $h^+$ ) para producir radicales  $OH^\bullet$  que son poderosos oxidantes y reaccionan con compuestos orgánicos. Los radicales  $OH^\bullet$  juegan un papel importante en el inicio de las reacciones de oxidación especialmente para las sustancias que se absorben débilmente en la superficie del fotocatalizador (Hernández y Medina, 2015).

### 1.3.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

La fotocatalisis heterogénea frecuentemente sigue un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood, de acuerdo con el cual la velocidad de reacción (r) se elige la expresión de la actividad catalítica, siendo proporcional a las coberturas superficiales de los reactivos (Herrmann, 2010).

Para una reacción biomolecular



La tasa de reacción varia como:

$$(ec. 1.5) \quad r = k\theta_A \theta_B$$

Por lo tanto, la cobertura  $\theta_i$  varia a:

$$(ec. 1.6) \quad \theta_i = \frac{K_i X_i}{(1 - K_i X_i)}$$

Donde  $K_i$  representa la constante de adsorción (en la oscuridad) y  $X_i$  es la concentración en la fase liquida o la presión parcial  $P_i$  en la fase gaseosa. Por lo que la velocidad de reacción se convierte en:

$$(ec. 1.7) \quad r = k\theta_A \theta_B = \frac{kK_A K_B X_A X_B}{(1 + K_A X_A)} (1 + K_B X_B)$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad verdadera que depende de la masa del catalizador y de la temperatura según la ley de Arrhenius:

$$(ec. 1.8) \quad k = k_0 \exp \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

De acuerdo Con Van Hoff, la constante de adsorción  $K_i$  también varia con la temperatura.

$$(ec.1.9) \quad K_i = (k_i)_0 \exp \exp \left( -\frac{\Delta H_i}{RT} \right)$$

$\Delta H_i$  representa la entalpia de adsorción de los reactivos i.

### 1.3.3 Factores que afectan la reacción fotocatalítica

Diferentes factores influyen en el proceso de fotocatalisis tanto cualitativamente como cuantitativamente, estos factores resultan determinantes a la hora de realizar la experimentación ya que afectan el rendimiento de la reacción.

#### I. Concentración inicial del contaminante

La concentración inicial del contaminante se rige por el modelo Langmuir-Hinshelwood la cual confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad  $r$  varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento  $\theta$ .

$$\text{(ec. 1.10) } r = k\theta = k \left( \frac{KC}{1+KC} \right)$$

$k$  = verdadera constante de velocidad

$K$ =constante del equilibrio de adsorción

$C$ = concentración instantánea

Para soluciones diluidas ( $C < 10^{-3}$  M),  $KC \ll 1$  y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que  $5 \times 10^{-3}$  M, ( $KC \gg 1$ ), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero.

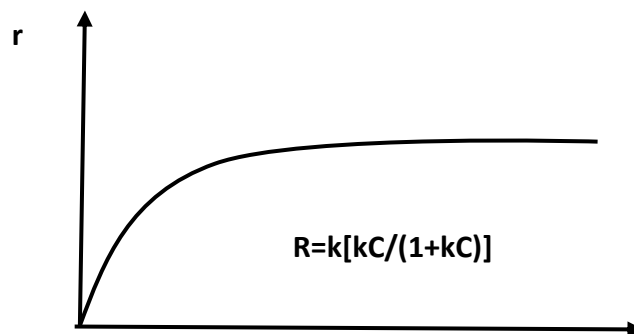


Figura 1.4 Efecto de la concentración inicial del contaminante (Herrmann, 2010)

## II. Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía de la banda prohibida (Herrmann, 1995).

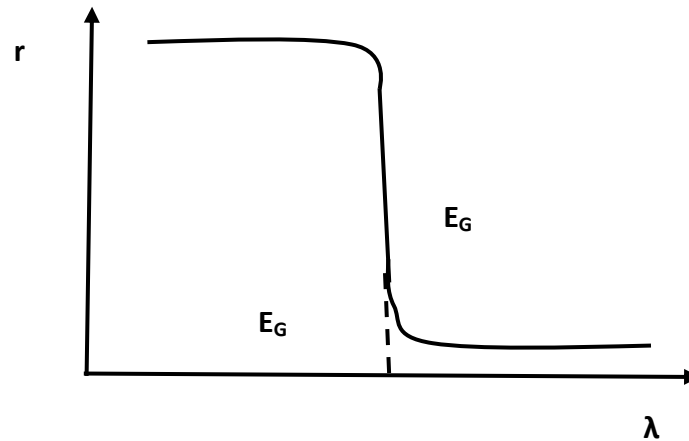


Figura 1.5 Efecto de la longitud de onda de la velocidad (Herrmann, 2010)

## III. Temperatura

Debido a la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento y están funcionando a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación es nula, mientras que la energía de activación aparente suele ser muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de la temperatura media (entre 20 y 80°C). Si la temperatura está por debajo 0 a 8° C la energía de activación aparente aumenta causando la desorción del producto final siendo una limitante en la velocidad de reacción y en las tendencias del calor de adsorción del producto debido a que la desorción del producto. Por otro lado, si la temperatura aumenta por encima de los 80°C y se aproxima al punto de ebullición del agua, la adsorción exotérmica de los reactivos se vuelve desfavorable y tiende a convertirse en paso limitante de la velocidad (Malato *et al.*,2009).

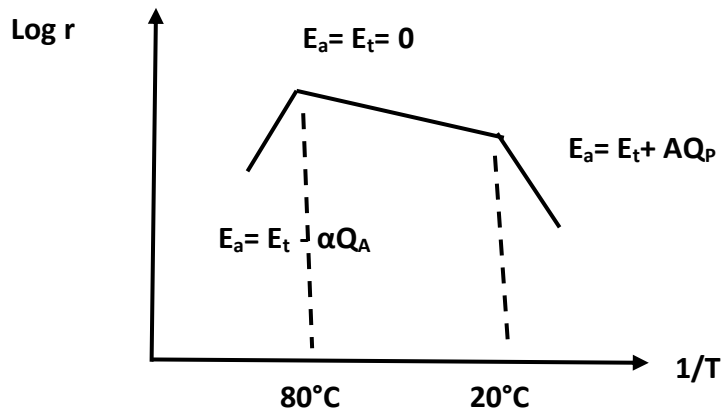


Figura 1.6 Efecto de temperatura sobre r (Herrmann, 2010)

#### IV. Irradiancia (Flujo radiante)

La velocidad de reacción fotocatalítica depende en gran medida del grado de absorción de radiación del fotocatalizador por lo que se ha demostrado que, a bajas irradiancias, la tasa de reacción (r) es proporcional al flujo radiante ( $\phi$ ). Solo a partir o cerca de  $250 \text{ W/m}^2$  se tiene un cambio a una dependencia tipo no lineal. Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción (Herrmann, 2005).

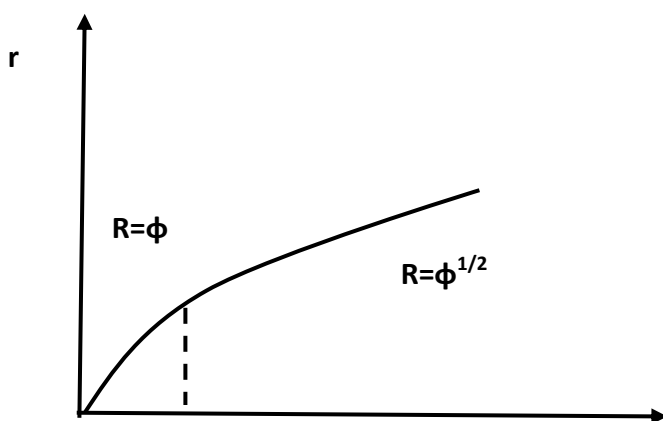


Figura 1.7 Efecto de la irradiancia (Herrmann, 2010)

## V. Masa del catalizador

La velocidad de reacción inicial  $r_0$  es proporcional a la masa ( $m$ ) del catalizador llegando hasta la meseta correspondiente a la absorción completa de los fotones potencialmente absorbibles por el catalizador. Sin embargo, si nos pasamos de cierto valor de  $m$ , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de  $m$ , causando que las partículas en exceso enmascaren la parte de la superficie fotosensible (Herrmann, 2005).

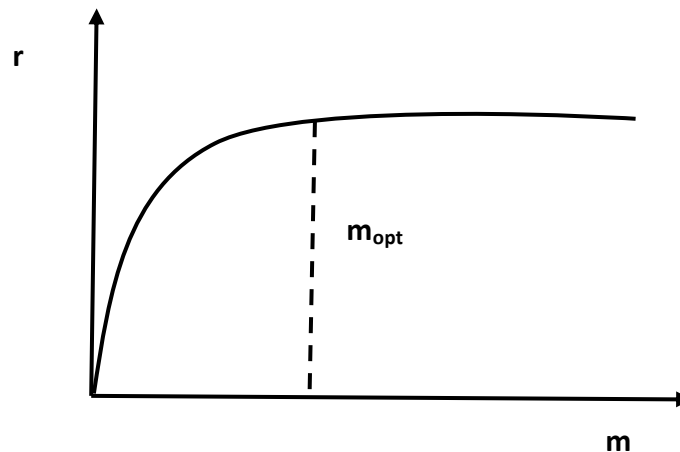


Figura 1.8 Efecto de la masa del catalizador (Herrmann, 2010)

## VI. pH

El pH de la solución acuosa afecta significativamente al catalizador, incluida la carga sobre las partículas, el tamaño de los agregados que conforma y las posiciones de las bandas de conducción y valencia. Por lo que cada fotocatalizador tiene una carga de punto cero (pzc), que para  $\text{TiO}_2$  depende del método de producción ( $4.5 < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ). A pH menor al pKa del contaminante la carga del catalizador será neutra, mientras que si está por encima del pKa del contaminante la carga será negativa (Malato *et al.*, 2009).



## VII. Presencia de oxígeno

El oxígeno es el aceptador de electrones más seguro, más barato y disponible para su uso en la degradación fotocatalítica. El oxígeno puede influir positivamente en la velocidad de reacción fotocatalítica al eliminar electrones para formar superóxido (Gaya, Ibrahim, 20014).

### 1.4 El fotocatalizador

Un fotocatalizador es una sustancia semiconductor que puede activarse químicamente mediante radiación de luz que da como resultado una reacción de oxidación-reducción (redox), es decir, tiene una acción de fotocatalisis o fotoactividad (Yoshihiko, Germert, 2011).

Diferentes investigadores han estudiado varios fotocatalizadores tales como CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, ZnS, etc. Sin embargo, se ha encontrado que el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) con una estructura cristalina especialmente en fase anatasa, es el fotocatalizador más efectivo para destruir contaminantes orgánicos, gracias a sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química, disponibilidad, resistencia a la corrosión y a su baja toxicidad. Además de eso el dióxido de titanio es utilizado en la industria como pigmento blanco para pinturas, cosméticos y productos alimenticios (Fresno *et al.*, 2005).

El TiO<sub>2</sub> es activo en la región ultravioleta (UVA) debido a que su energía de banda prohibida se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV. Por este motivo únicamente se puede aprovechar un 5% de la intensidad del espectro solar, la cual corresponde a la región ultravioleta  $\lambda < 388 \text{ nm}$ . (Peiró, 2001).

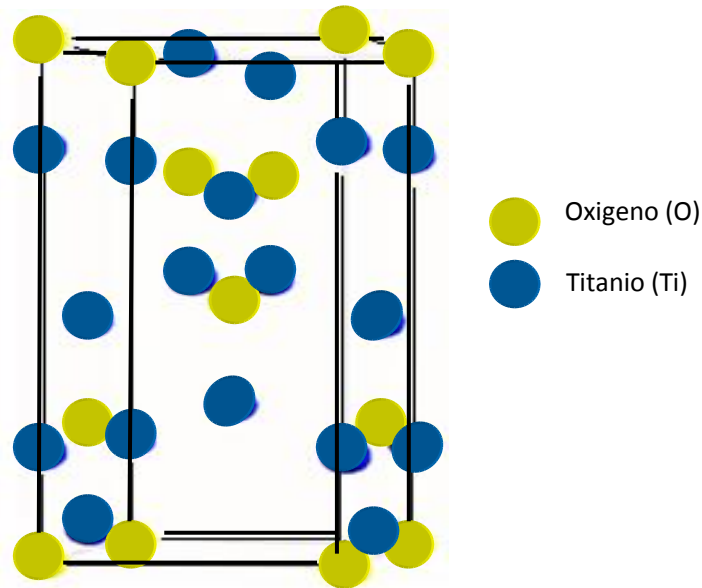


Figura 1.9 Estructura de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (Abdullah H. *et al.*, 2017)

#### 1.4.1 $\text{TiO}_2$ en tierras de diatomeas

La diatomita o tierras de diatomeas es una roca sedimentaria de origen biogénico en cuya composición predomina la sílice amorfa, que proviene de esqueletos fosilizados de algas unicelulares. La diatomita pura está compuesta de sílice opalina o hídrica, puede contener pequeñas cantidades de componentes inorgánicos como la alúmina, hierro, tierras y metales alcalinos, así como constituyentes menores (Coordinación de Minería, 2012).

La diatomita ha atraído mucho la atención como soporte de fotocatalizadores debido a que presente una estructura compleja, con numerosos poros microscópicos, cavidades y canales, por lo que posee un área superficial alta, alta permeabilidad, elevada porosidad, baja densidad, estabilidad química, así como una gran resistencia térmica (Sosa, Zalts, 2012).

#### 1.5 Dopantes

El dióxido de titanio presenta una limitante en la activación fotocatalítica, ya que solo es activo en la región ultravioleta (UVA); por lo tanto, es muy deseable ampliar el rango de absorción de este semiconductor, para que así se pueda

aprovechar más del 5% de la luz visible. Además de eso la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  se ve restringida por la alta tasa de recombinación par hueco-electrón.

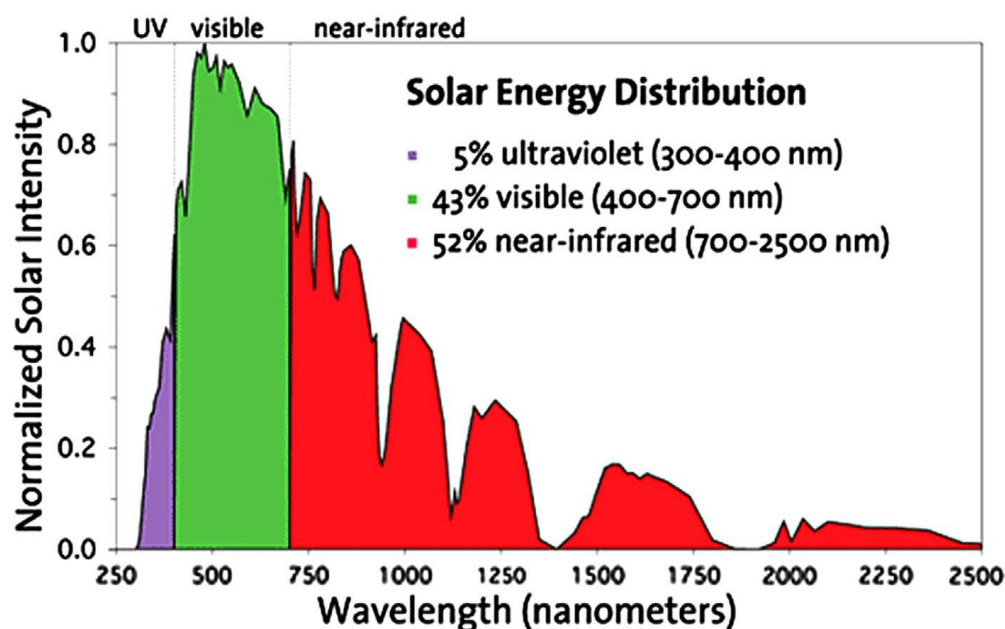


Figura 1.10 Espectro solar en la superficie terrestre, que muestra la distribución de la energía solar entre las regiones UV, visible e IR. (Primo, García, 2013).

Para mejorar la actividad del dióxido de titanio se han explorado diferentes técnicas generales que ayudan a modificar un semiconductor y convertirlo en un catalizador ideal para absorber fotones de energía en la región visible y, así, tener una baja tasa de recombinación. Una de las más importantes consiste en el “dopado”, ya sea con un metal o no metal. El dopaje es un proceso de adición de una cantidad muy pequeña de una sustancia extraña (impureza) a un semiconductor muy puro; por lo tanto, si se agrega una cantidad apropiada de dopantes a la estructura del  $\text{TiO}_2$ , se reduce la energía de banda prohibida y, en consecuencia, se permite la absorción de la luz a una longitud de onda mayor, reduciendo así la tasa de recombinación de los pares hueco-electrón (Ameta, C. Ameta, 2017).

Los dopantes proporcionan nuevos niveles de energía para reducir la energía de banda prohibida de un fotocatalizador, puesto que se crean nuevos niveles de

energía por debajo de la banda de conducción o por encima de la banda de valencia por un metal o no metal respectivamente. La formación de nuevos niveles de energía ocasiona que se requiera menos energía ( $h\nu$ ) para la excitación de los electrones de la banda de valencia (Ameta, C. Ameta, 2017).

El dopaje modifica algunas propiedades importantes de un semiconductor como propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas, pero la más importante es que disminuye la energía de banda prohibida, permitiendo que un semiconductor aproveche más fotones de la luz visible (Ameta, C. Ameta, 2017).

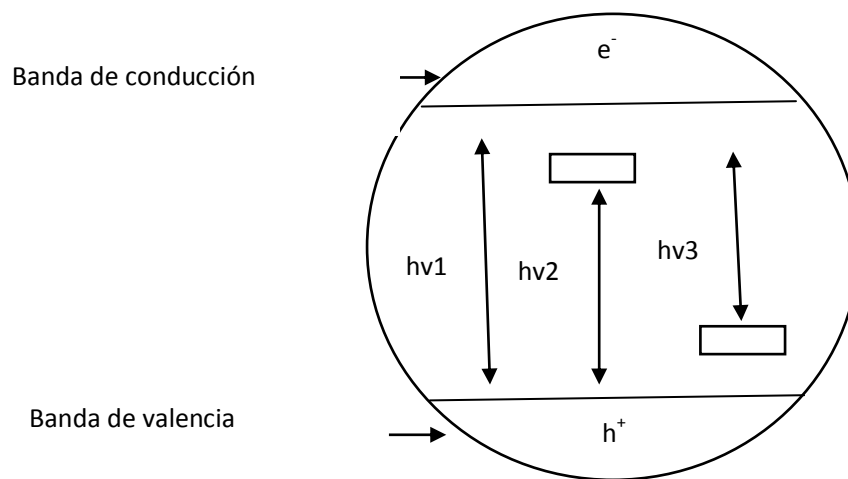


Figura 1.11 Esquema de un fotocatalizador en donde  $h\nu_1$ ,  $h\nu_2$  y  $h\nu_3$  representan la banda prohibida de un semiconductor sin dopar, dopado con metal y no metal respectivamente (Ameta, C. Ameta, 2017).

### 1.5.1 Dopantes no metálicos

Se han demostrado que el dopaje con metales produce corrosión al utilizarlos en medios acuosos, que eventualmente va ocasionando la desactivación del fotocatalizador y la pérdida de eficiencia, además de que tienen una alta tasa de recombinación. Por otro lado, los dopantes no metálicos han manifestado tener una mejor estabilidad, gracias a que reemplazan al oxígeno de la red cristalina del  $TiO_2$ , por lo que no están inclinados a formar un centro de recombinación.

El dióxido de titanio ha sido dopado con diferentes átomos como carbono, boro, azufre y nitrógeno. Sin embargo, el nitrógeno se puede considerar un dopante

adecuado puesto que tiene un radio iónico y una estructura de banda similar a la del oxígeno y, gracias a que tiene esta característica, el nitrógeno entra fácilmente a la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Al introducir el nitrógeno en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  se modifica la energía de banda prohibida, puesto que se crean nuevos niveles de energía debido a la menor electronegatividad del nitrógeno con respecto al oxígeno, lo que causa un desplazamiento hacia arriba de los niveles orbitales 2p de la banda de valencia y da como resultado una reducción en la energía de banda prohibida. Esto niveles de energía se producen por la sustitución del oxígeno por el nitrógeno, en donde existen interacciones entre los estados dopantes y los estados O2p del  $\text{TiO}_2$  (Hernández y Medina, 2017).

Un beneficio adicional que tiene la sustitución del oxígeno por el nitrógeno es que al haber deficiencia de oxígeno este actúa como bloqueador para la desoxidación, lo que provoca un aumento en la captura de electrones, inhibiendo la recombinación par-hueco electrón durante la irradiación y dando como resultado una mejor fotoactividad (Ameta, C. Ameta, 2017).

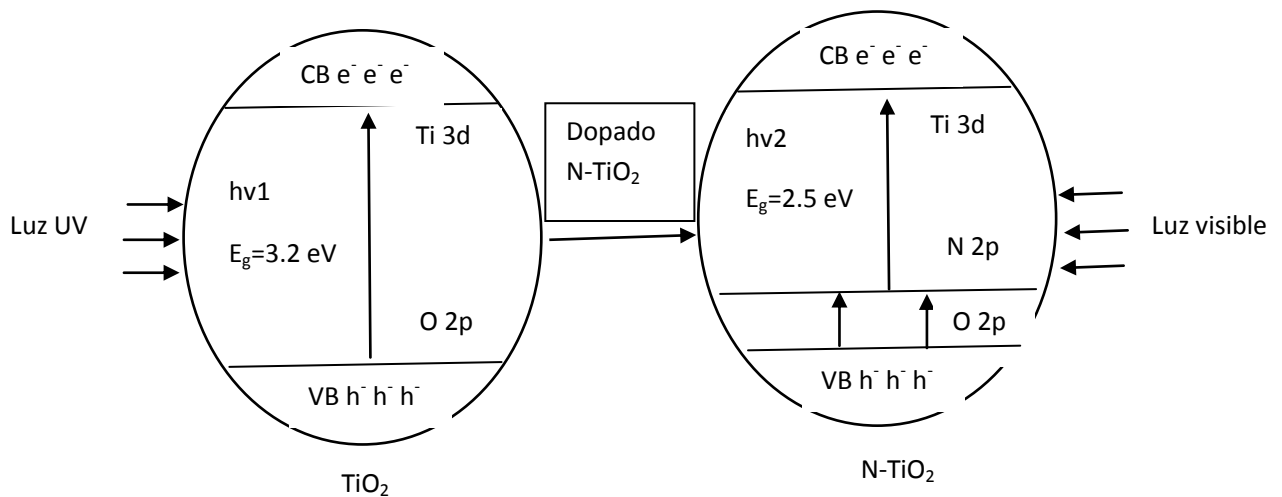


Figura 1.12 Esquema de un fotocatalizador dopado con nitrógeno (Abdullah H. *et al.*, 2017)

El dopado del  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno produce modificaciones en el semiconductor puesto que cambia la dureza, el índice de refracción, la conductividad eléctrica y la actividad fotocatalítica en la región de luz visible. Para preparar N- $\text{TiO}_2$  se pueden utilizar varios precursores de bajo costo, los ejemplos incluyen hidróxido de amonio, aminas, gas nitrógeno y urea, entre otros (Yan, Kuiren, 2016).

## 1.6 Fotorreactores

Generar fotones artificiales para tratar aguas contaminadas es la fuente más importante de costos durante las reacciones fotocatalítica. Por lo que se sugiere utilizar el Sol como fuente de luz, económica y ecológicamente sensible (Bahnemann, Detlef, 2004).

Un fotorreactor es un dispositivo que hace que los fotones y los reactantes estén en contacto con el fotocatalizador y se lleven a cabo reacciones fotoquímicas. Durante los últimos años se han desarrollado diversos fotorreactores con diferentes formas y modos de operación y pueden operarse en diversos entornos de temperatura y presión (Molinari, Raffaele, 2016).

La elección de los fotorreactores se tiene que basar en la geometría y en los materiales, los cuales deben garantizar que la radiación solar penetre con facilidad en toda la mezcla. Los reactores químicos más utilizados son los siguientes (Bahnemann, Detlef, 2004).

1. Reactor cilindroparabólico. Concentra los rayos paralelos (directos) de la parte ultravioleta activa del espectro solar y se puede caracterizar como un reactor típico de flujo pistón.
2. Reactor de lecho fijo de película delgada. No aplica un sistema de concentración de luz y por lo tanto es capaz de utilizar la parte difusa y directa de la irradiación UV-A solar.
3. Reactor con colector parabólico compuesto. Es un reactor estático que consiste en un receptor y un concentrador con una superficie reflectante;

Difiere del reactor cilindroparábólico convencional por la forma de sus espejos reflectantes.

4. Reactor de doble capa. Este tipo de reactor utiliza tanto la porción directa como la difusa de la radiación solar.

Los fotorreactores parabólicos compuestos son los más utilizados en las aplicaciones fotoquímicas ya que se pueden producir fácilmente en pequeña escala.

Los CPC son colectores normalmente fijos que consisten en una superficie reflectante cuya geometría es una involuta, la cual permite que la luz ingrese desde casi cualquier dirección y se refleja la línea focal del CPC; además, la mayor parte de la luz difusa que ingresa al módulo también se puede emplear para la reacción fotocatalítica. Los reflejantes están hechos de aluminio pulido ya que este material tiene buenas propiedades reflectantes, especialmente en la región UV del espectro solar. En la línea focal de cada reflector CPC se fija un tubo cilíndrico de reacción donde circula el fotocatalizador y el contaminante. El tubo cilíndrico puede estar hecho de fluorpolímero transparente (teflón), cuarzo o vidrio tipo Pyrex (borosilicato) (Bahnemann, Detlef, 2004).

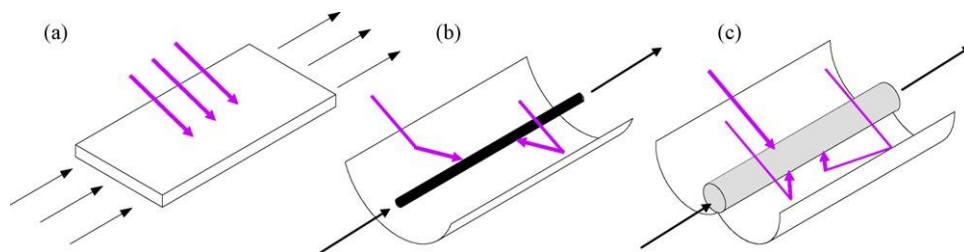


Fig. 1.13 Fotorreactor solar CPC: (a) superficie reflejante, (b) concentración (cilindro parabólico) y (c) colector parabólico compuesto (Melato *et al.*, 2009).

## CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

En este capítulo se explica el método que se utilizó para la realización de las pruebas fotocatalíticas, las pruebas no fotocatalíticas y la síntesis de los fotocatalizadores, además de que se mencionan los materiales, equipos e instrumentos que se utilizaron durante la experimentación, así como los datos generales de los reactivos.

### 2.1 Materiales, equipos e instrumentos

#### **Reactivos.**

Para la síntesis del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre tierras diatomeas se usó:

- Tierra diatomea (J.T. Baker)
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 64-66%, Reproquifin)
- Tetraetil ortosilicato (TEOS  $\geq$  99%, Aldrich)
- Isopropóxido de titanio (97%, Aldrich)
- Urea (J.T. Baker)
- Isopropanol (99.8%, Química Asociados)
- Etanol (99.5%, Reproquifin)

Para las oxidaciones fotocatalíticas

- Peróxido de hidrogeno (30% J.T. Baker)
- Clorpirifos (grado comercial 48% C.E, Termidel)
- Agua tridestilada (Química Asociados)
- Catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  (Evonik P25)

#### **Equipos e instrumentos**

Para las oxidaciones fotocatalíticas

- Reactor fotocatalítico con colector CPC
- Radiómetro (YK 35UV, Lutron)
- Espectrofotómetro de UV-visible (Shimadzu, UV-1601)



Para la síntesis de los fotocatalizadores

- Mufla (Felisa 340)
- Estufa de laboratorio
- Balanza analítica (OHAUS serie PIONNER)
- Desecador con gel de sílica
- Mortero
- Capsula de porcelana
- Filtros de membrana de 0.45  $\mu\text{m}$

## 2.2 Descripción del reactor fotocatalítico

El reactor que se utilizó en la experimentación fue un reactor fotocatalítico solar discontinuo, que consta de un colector parabólico compuesto de concentración unitaria. Cuenta con dos tubos de vidrio Pyrex (fotorreactor) de 0.025 m de diámetro externo y 0.22 m de largo. El agua en tratamiento fue recirculada por medio de una bomba sumergible de impulsor semi-abierto desde el tanque (1L), hasta los tubos y luego de regreso al tanque.

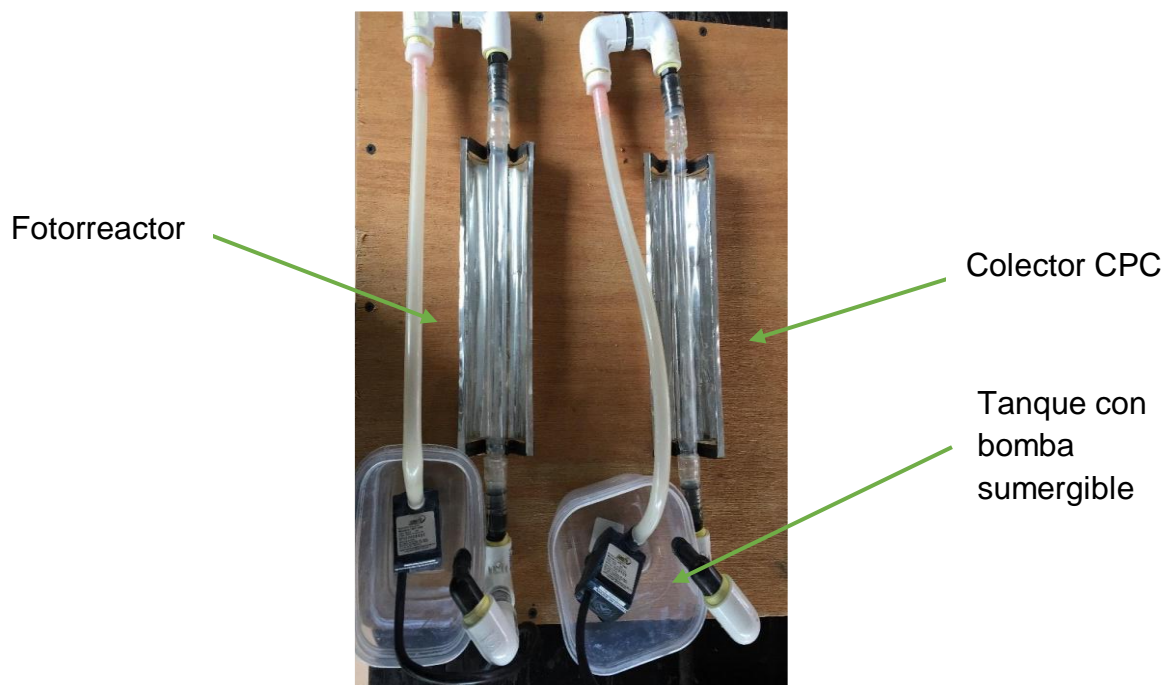


Figura 2.1. Reactor fotocatalítico solar discontinuo

## 2.3 Síntesis del fotocatalizador (N-TiO<sub>2</sub> inmovilizado en tierras diatomeas)

### A. Limpieza de las tierras diatomeas

Primero se pesó la diatomita y se enjuago con HNO<sub>3</sub> (1:10). Posteriormente se filtró con ayuda de un embudo de vidrio y un papel filtro, después se colocó en una capsula de porcelana y se secó en una parrilla a 122°C durante 40 min. Finalmente se colocó en el desecador con silica gel durante 24 horas.

La limpieza de las tierras diatomeas se realiza para eliminar algún residuo orgánico que pueda contener.

### B. Preparación de la solución precursora (SiO<sub>2</sub>)

En una botella ámbar de 120 mL se agregó TEOS, HNO<sub>3</sub> y etanol con una relación molar de 1:0.5:50, respectivamente. La solución se colocó sobre un agitador magnético durante una hora y a temperatura ambiente.

### C. Aplicación y sinterizado de precursor (SiO<sub>2</sub>) sobre tierras diatomeas

Para la aplicación del precursor de SiO<sub>2</sub> primero se trituro la diatomita y se depositó en un vaso de precipitado de 100 mL. Posteriormente se le agregó el precursor a modo de inmersión. Se sello el vaso con papel parafilm y se agito durante una hora. Posteriormente, se llevó a la estufa a una temperatura de 35°C, esto para eliminar el exceso del precursor. Después se depositó en una capsula de porcelana y dejó secar durante 24 horas, para evitar aglomeraciones en las entradas de los poros de la diatomita, permitiendo una buena distribución de la fase líquida orgánica, a lo largo del poro.



Figura 2.2. Trituración de diatomita

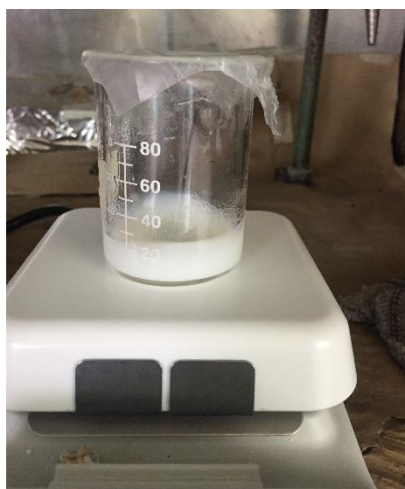


Figura 2.3. Aplicación del precursor de  $\text{SiO}_2$

Una vez seca la diatomita se trituro nuevamente y se llevó a la mufla, a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Finalmente se colocó en el desecador para dejarla enfriar y se volvió a triturar en el mortero.



Figura 2.4. Sinterizado de  $\text{SiO}_2$



Figura 2.5 Secado de diatomita recubierto con  $\text{SiO}_2$ .

#### D. Preparación de la solución precursora ( $\text{TiO}_2$ )

En un vaso de precipitados de 100 mL se añadió isopropóxido de titanio, isopropanol, ácido nítrico y urea con una relación molar 1:26.5:0.5:4, el vaso se selló con parafilm para evitar la oxidación del Isoprópoxido de titanio y posteriormente se colocó la solución en la parrilla de agitación a temperatura ambiente durante una hora. Por último, se resguardo la solución para su posterior uso.

Posteriormente, se manejaron diferentes molaridades de urea, agregando un 25% y un 50% más de ella con respecto a la proporción molar inicial (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Molaridades de urea				
Catalizador	isopropóxido de titanio	isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Urea
A	1	26.5	0.5	4
B	1	26.5	0.5	5
C	1	26.5	0.5	6

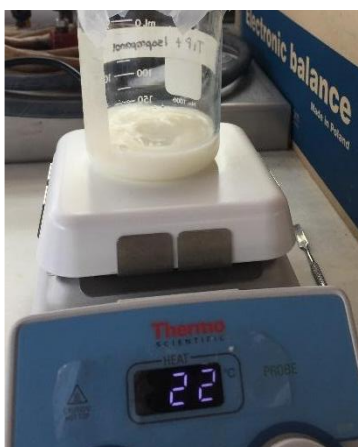


Figura 2.6 Preparación del precursor de TiO<sub>2</sub>

#### E. Aplicación y sinterizado de precursor del N-TiO<sub>2</sub>

En una capsula de porcelana, previamente llevada a peso constante se pesó la diatomita se le agrego 3.2 mL de precursor, a modo de que se humectara toda la diatomita y, con una varilla de vidrio, se mezcló y se dejó secar por 24 horas en el desecador a temperatura ambiente. Una vez seca la diatomita se sinterizó el fotocatalizador a 575°C durante una hora. Al finalizar, se dejó enfriar la mufla hasta 200 °C y se retiró la capsula de porcelana, que fue colocada en el desecador.

Este paso se repitió dos veces ya que queríamos que el fotocatalizador tuviera doble capa de película de TiO<sub>2</sub>.

Una vez aplicadas las dos capas de  $\text{TiO}_2$ , la capsula de porcelana fue llevada a peso constante para saber el rendimiento másico de la síntesis del fotocatalizador y, por último, la diatomita se trituró para su uso posterior.

## 2.4 Pruebas de oxidación fotocatalítica y de reacciones no fotocatalíticas

En la experimentación se realizaron dos diferentes tipos de pruebas en las que se encuentran las no fotocatalítica y las fotocatalíticas. Cada una permitió encontrar las condiciones óptimas para la oxidación del clorpirifos. Las pruebas no fotocatalíticas que se llevaron a cabo fueron la hidrólisis y la fotooxidación, mientras que en las pruebas fotocatalíticas se varió el aporte de nitrógeno en el precursor y el agente oxidante.

### 2.4.1 Preparación del contaminante

Para preparar el contaminante se tomaron 0.5 mL de la muestra comercial (Termidel) y se diluyeron a 200 mL; de esa dilución se tomaron otros 0.5 mL y se aforaron en 250 mL, para obtener una concentración de 10 ppm.

### 2.4.2 Hidrólisis

En un frasco ámbar se colocaron 100 mL de la solución de clorpirifos a 10 ppm. El frasco se resguardo en lugar obscuro y a temperatura ambiente y cada cierto tiempo se tomaron muestras, midiendo las absorbancias espectrales en el espectrofotómetro. La medición duro 5 meses.

### 2.4.3 Fotólisis y oxidación química

En un vaso se precipitado de 100 mL se colocaron 20 mL del contaminante a una concentración de 10 ppm y se le agregaron 0.2 mL de peróxido de hidrogeno al 3%. El vaso de precipitado se colocó horizontalmente expuesto a la luz solar en

una parrilla de agitación durante 2 horas 30 minutos y se tomaron muestras cada 30 minutos.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Tabla 2.2 Condiciones de trabajo para la combinación de oxidación química con fotólisis	
C <sub>clorpirifos</sub>	10 mg/L
C <sub>peroxido de hidrogeno</sub>	3%
Tiempo de reacción	150 min



Figura 2.7 Fotólisis y oxidación química solar

#### 2.4.4 Oxidación fotocatalítica

En las pruebas fotocatalíticas se modificaron algunas variables, como el agente oxidante y la cantidad de urea en los fotocatalizadores, se utilizó un diseño experimental bloqueado para las pruebas como se muestra en la tabla 2.1. También se realizaron pruebas fotocatalíticas con un catalizador comercial (Evonik P25) para comparar la eficiencia de los catalizadores dopados.

Tabla 2.3 Diseño experimental de oxidaciones fotocatalíticas solares				
Oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Nitrógeno en el precursor (relación molar N-TiO <sub>2</sub> )			
	1:0	1:4	1:5	1:6
5 mM	triplicado	triplicado		triplicado
10 mM	triplicado	triplicado	triplicado	triplicado

Se usó la solución de clorpirifos a 10 ppm y una solución de peróxido de hidrogeno al 3%. Se agregaron 0.15 g de masa de catalizador en las reacciones con los catalizadores dopados y con el catalizador comercial; las reacciones se realizaron por triplicado, con base en el siguiente procedimiento:

#### Procedimiento

1. Los fotorreactores se colocaron en una superficie plana y soleada.
2. Se colocaron 500 mL de solución contaminada en cada tanque de los reactores y se arrancaron las bombas para que se empezaran a llenar los fotorreactores. Posteriormente, el fotocatalizador se agregó y el oxidante en cada uno de los tanques. Se extrajo una muestra de 4 mL en cada uno de los tanques y, simultáneamente, se midió la irradiancia solar UVA con el radiómetro en el plano del reactor.
3. Se midió la absorbancia de cada muestra en el espectrofotómetro. Para poder hacer el barrido en el espectrofotómetro se filtró la muestra para evitar interferencia del mismo catalizador.
4. Durante los primeros 50 minutos, se tomaron muestras e irradiancias cada 10 minutos, después cada 20 minutos; de igual manera se leyeron las absorbancias. La duración total de la reacción fue de 2 horas 50 minutos.



## CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 Curva de calibración de clorpirifos

El método espectrofotométrico es la técnica de análisis más usada en el área de investigación debido a que se puede utilizar para determinar concentraciones de un reactivo o producto durante una reacción. Esta técnica se basa en la capacidad de las sustancias de absorber o emitir radiación electromagnética, por lo que la absorbancia del reactivo es proporcional a la concentración de la sustancia a analizar. Por lo tanto, el conocimiento de los espectros de absorción es la base para diseñar cualquier experimento.

Para encontrar la longitud de onda máxima del clorpirifos, se realizaron diferentes soluciones de concentraciones 3 mg/L, 6 mg/L, 9mg/L, 10mg/L, 12 mg/L, 15 mg/L; el barrido de absorbancia se hizo entre 190 y 300 nm.

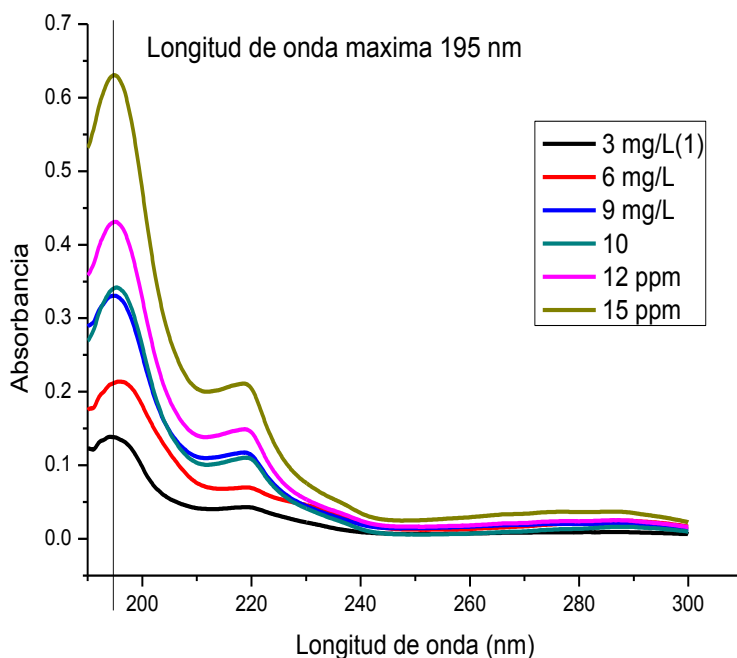


Figura 3.1 Espectro de absorción del clorpirifos

De acuerdo con la gráfica anterior, se pueden observar dos picos en el espectro de absorción; sin embargo, la longitud de onda máxima encontrada en la

experimentación fue de 195 nm similar a la reportada por Peifang Wang en 2016, 197 nm.

Con los puntos experimentales del espectro de absorción se graficó una curva de calibración a 220 nm y otra a 195 nm.

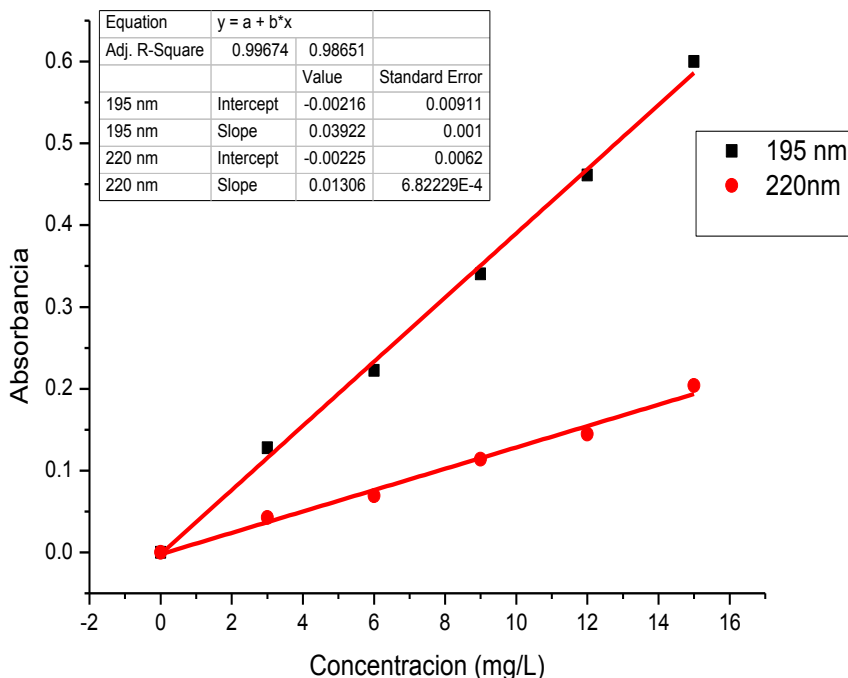


Figura 3.2 Curva de calibración de clorpirifos a 195 nm y a 220 nm

Se puede observar en la figura 3.2 que la longitud de onda máxima de 195 nm tiene una linealidad adecuada, pues su coeficiente de correlación es de 0.99674.

## 3.2 Pruebas no fotocatalíticas

### 3.2.1 Hidrólisis

La hidrólisis es un proceso químico en donde una molécula compleja se descompone en dos partes por la acción del agua. Para conocer la capacidad de hidrólisis del clorpirifos se preparó una solución a una concentración 10 mg/L, la prueba se realizó durante 144 días, tomando muestra una vez por semana. Los resultados que arrojó la hidrólisis se muestran en la figura 3.3, donde se puede

observar que el contaminante se hidroliza rápidamente la primera semana, sin embargo, en las demás semanas se va hidrolizando lentamente. Se llegó a degradar hasta un 72% de clorpirifos.

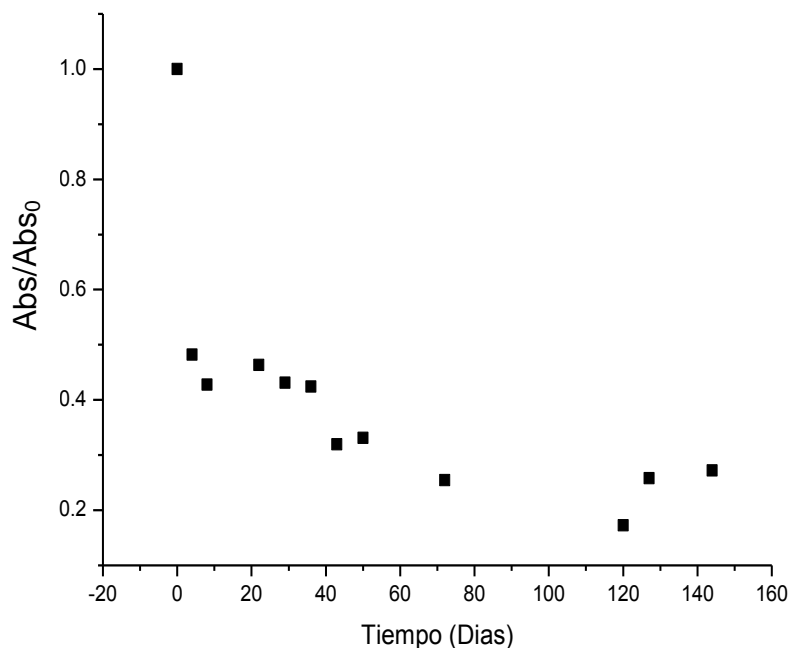


Figura 3.3 Hidrólisis de clorpirifos durante 144 días

### 3.2.2 Fotólisis y oxidación química

Se realizó una prueba de fotooxidación para observar el efecto que tiene el peróxido de hidrogeno en combinación con la luz solar, en ausencia de fotocatalizador.

La combinación de la luz solar con un agente oxidante promovió que las reacciones de oxidación formen radicales libres. En este caso cuando el peróxido de hidrogeno entra en contacto con el agua se forman iones hidroxilo y, en combinación con los fotones, estos iones se transforman en radicales hidroxilos que oxidan el clorpirifos.

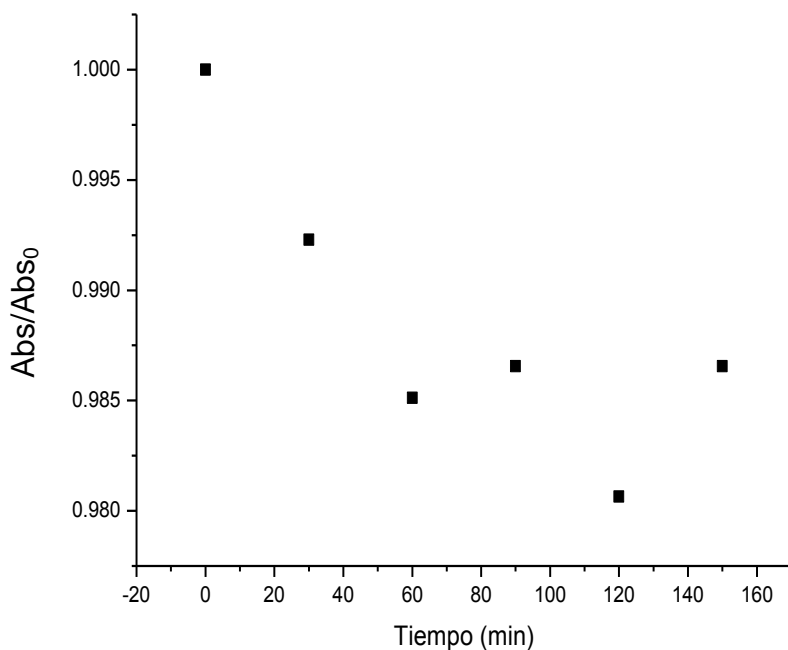


Figura 3.4 Comportamiento del clorpirifos en la fotooxidación

En la figura anterior se puede observar que la oxidación de clorpirifos se lleva a cabo, sin embargo, solo se pudo degradar hasta 1.34 %; esto pudo ser causado por la cantidad de peróxido de hidrogeno que se le agregó a la reacción. Al agregar poca cantidad de peróxido el contaminante se oxida menos, haciendo que la eficiencia baje.

Cabe mencionar también que los radicales hidroxilos se racionan lentamente con la presencia de cloruros.

### 3.3 Pruebas fotocatalíticas

Durante la experimentación se varió la cantidad de nitrógeno en los catalizadores ya que se ha observado que pueden llegar a ser más eficientes que los catalizadores sin dopar. Los fotocatalizadores dopados con aniones sustituyen al oxígeno por el nitrógeno, y al haber deficiencia de oxígeno el nitrógeno actúa como bloqueador para la desoxidación, lo que provoca un aumento en el atrapamiento de electrones, inhibiendo la recombinación par-hueco electrón durante la irradiación y dando como resultado una mejor fotoactividad.

En la figura 3.5 se muestra el comportamiento del clorpirifos con 5 mM de oxidante a diferentes relaciones molares. Se puede observar que hay una diferencia entre las relaciones molares, el catalizador con 1:4 mostro un porcentaje de remoción de 51.36% en comparación al catalizador 1:6 en donde se obtuvo un porcentaje de 68.38%.

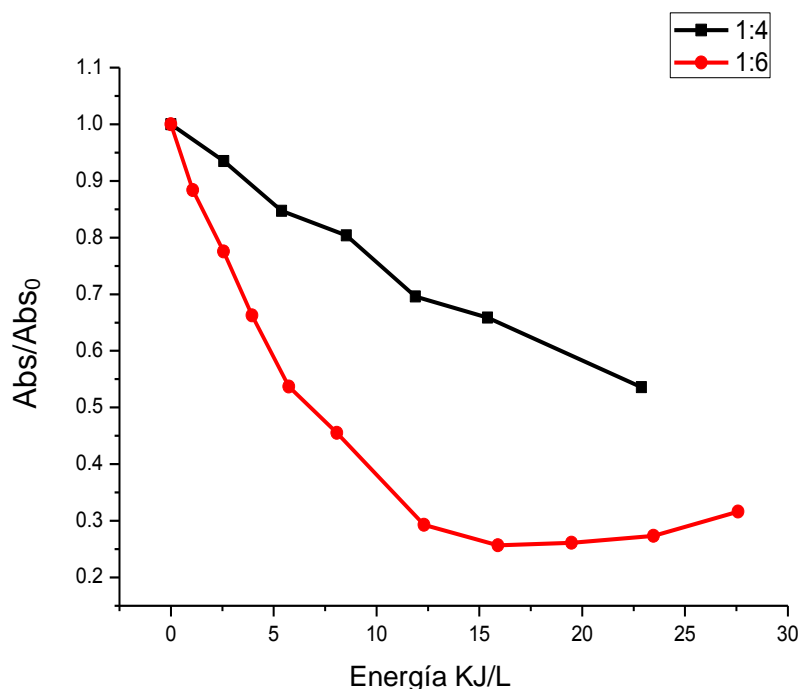


Figura 3.5 Oxidación de clorpirifos con 5 mM de oxidante

Sin embargo, al mostrar porcentaje bajos de oxidación de clorpirifos se decidió aumentar la cantidad de peróxido de hidrogeno en las pruebas fotocatalíticas y al utilizar más cantidad de peróxido de hidrogeno se obtuvieron eficiencias más altas en los diferentes catalizadores como se muestra en la figura 3.6 en donde se puede observar que el catalizador dopado con nitrógeno en una relación molar de 1:4 muestra una menor remoción que los otros dos catalizadores, teniendo un porcentaje de remoción del 51.59%, seguido del catalizador que contiene una relación molar de 1:5, teniendo un porcentaje de remoción del 68.14%. El catalizador que obtuvo los mejores resultados fue el catalizador 1:6 obteniendo un porcentaje de remoción del 71.31%.

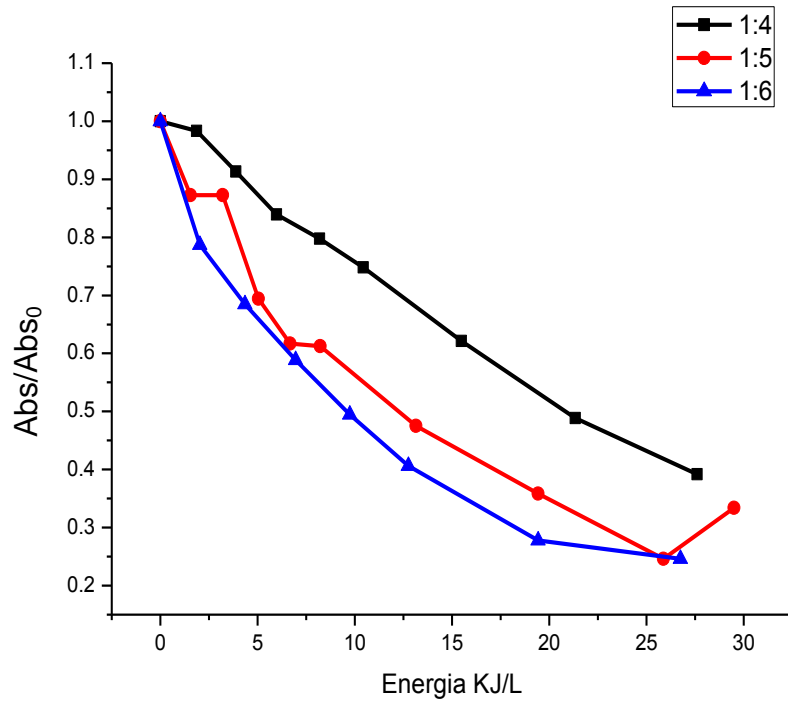


Figura 3.6 Oxidación de clorpirifos con 10 mM de oxidante

Por lo tanto, comparando la figura 3.5 y 3.6 se podría considerar que las mejores condiciones óptimas para la oxidación del clorpirifos es utilizando 10 mM de peróxido de hidrogeno como oxidante y dopar el catalizador a una relación molar de 1:6.

Es importante mencionar que, para comparar adecuadamente todas las pruebas realizadas, se hizo un corte a una misma dosis de energía para todas las reacciones, esta dosis fue de 30 kJ/L.

Tabla 3.1 Eficiencias promedio obtenidas en las reacciones de oxidación de clorpirifos a 30 KJ/L		
Oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Nitrógeno en el precursor (relación molar N-TiO <sub>2</sub> )	Eficiencia (%)
5 mM	1:4	51.36
	1:6	68.38
10 mM	1:4	51.59
	1:5	68.1404
	1:6	71.3162

Para comprobar que los catalizadores dopados con nitrógeno tienen una mejor eficiencia que los catalizadores sin dopar, se realizaron pruebas con el catalizador dopado a una relación molar de 1:6 y con un catalizador comercial sin dopar (Evonik P25). Cabe mencionar que los catalizadores dopados con nitrógeno no tenían la misma concentración de TiO<sub>2</sub> en comparación del catalizador comercial P25, por lo que al utilizar el catalizador con una relación molar de 1:6 se igualo la masa del TiO<sub>2</sub>; al comparar los resultados obtenidos en cada una de las pruebas se obtuvo que el catalizador dopado con 1:6 tuvo mayor eficiencia que el catalizador comercial (Figura 3.7). En términos de remoción el catalizador 1:6 presento un porcentaje de remoción del 86% y el catalizador comercial solo logro remover el 72%, lo que demuestra que los catalizadores dopados con nitrógeno efectivamente fueron más eficientes que los catalizadores sin dopar al ser irradiados con radiación solar.

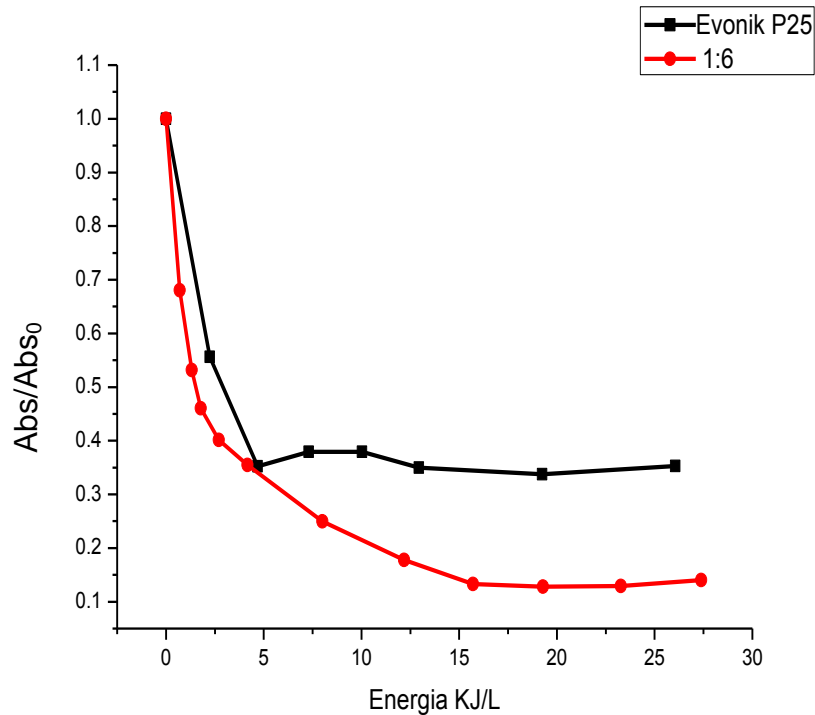


Figura 3.7 Comparación de un catalizador comercial con un catalizador N-TiO<sub>2</sub>

### 3.4 Cinética de reacción de las pruebas fotocatalíticas

Una vez que se obtuvieron las eficiencias se prosiguió a obtener la cinética de reacción de cada una de las pruebas realizadas, esto se hizo siguiendo el modelo Langmuir-Hinshelwood en donde gracias a este modelo se determinó que las reacciones se ajustan a un pseudo primer orden.

La constante aparente ( $k'_{app}$ ) se obtuvo por la ecuación de la línea recta, la cual es representada por la pendiente. Para obtener  $k'_{app}$  se tomaron los datos en donde la oxidación del clorpirifos era más notoria.



A continuación, se muestran unos ejemplos representativos de las constantes cinéticas.

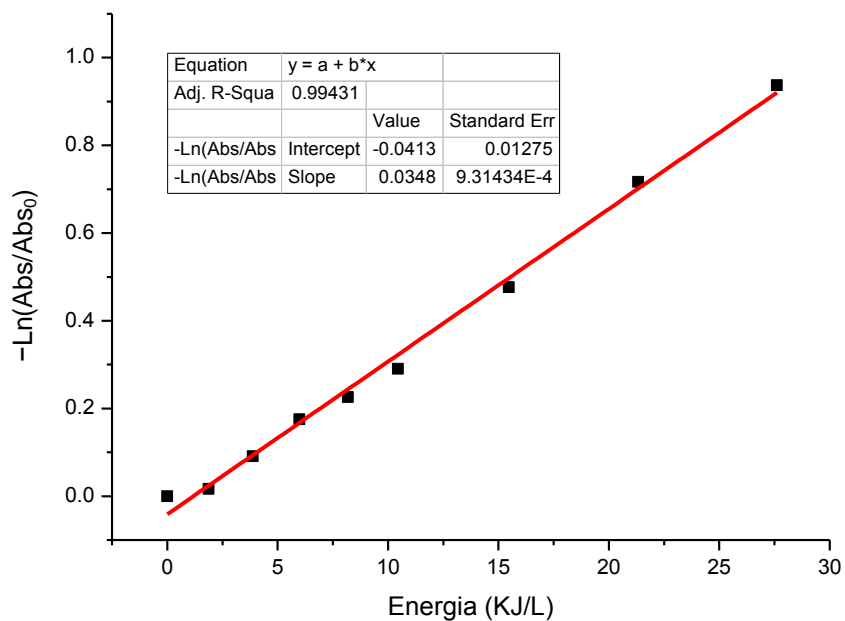


Figura 3.8 Cinética de primer orden para la oxidación de clorpirifos con 10 mM de oxidante y una relación molar de nitrógeno de 1:4

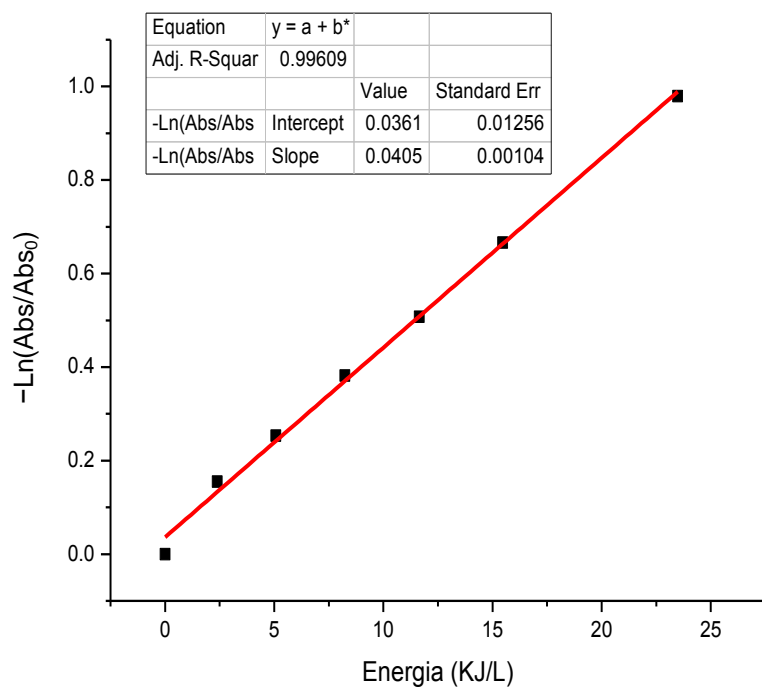


Figura 3.9 Cinética de primer orden para la oxidación de clorpirifos con 10 mM de oxidante y una relación molar de nitrógeno de 1:5

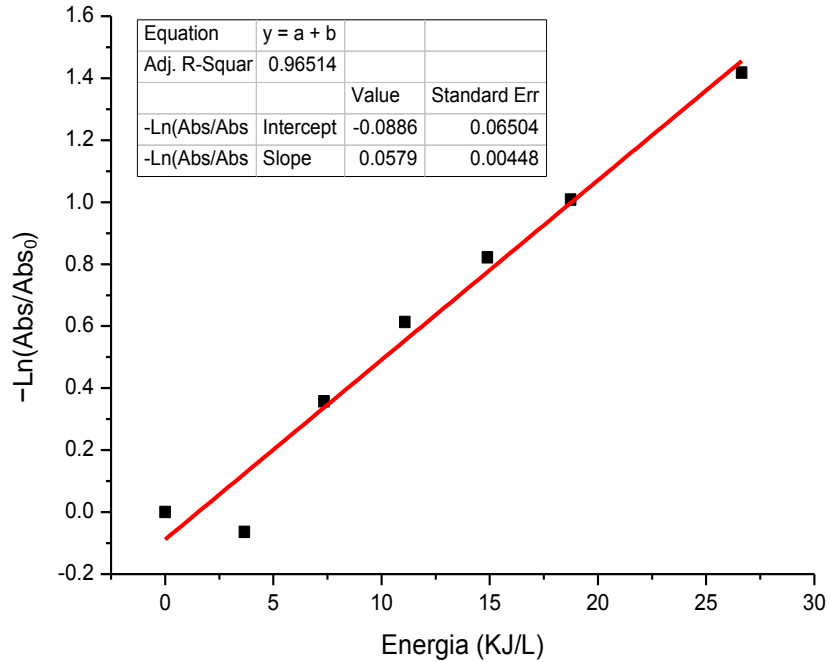


Figura 3.10 Cinética de primer orden para la oxidación de clorpirifos con 10 mM de oxidante y una relación molar de nitrógeno de 1:6

Aplicando regresión lineal para cada una de las reacciones se obtuvieron los resultados resumidos en la Tabla 3.3. En ellos se aprecia que el número de datos varía en cada prueba, lo que nos indica que tan rápido se lleva a cabo la reacción; por ejemplo, en la relación molar 1:6 observamos que el número de datos disminuyo con respecto a la relación molar 1:4 y la constante aparente aumento.

Tabla 3.2 Constantes cinéticas (pseudo orden 1)			
Oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Nitrógeno el precursor (relación molar N-TiO <sub>2</sub> )	Numero de datos	k' <sub>app</sub> (L/kJ)
5 mM	1:4	9	0.0205
	1:4	8	0.0332
	1:4	8	0.0274
	1:6	11	0.0483

10 mM	1:4	9	0.0348
	1:4	8	0.0247
	1:4	9	0.0254
	1:5	9	0.056
	1:5	10	0.0378
	1:5	7	0.0405
	1:6	7	0.0579
	1:6	7	0.0383
	1:6	8	0.053
	1:0	8	0.0518
	1:0	8	0.0276

### 3.5 Análisis de varianza (ANOVA)

Con los resultados anteriores se procedió a realizar un análisis de varianza para comprobar estadísticamente si existe una diferencia en las variables, en este caso se evaluó la cantidad de nitrógeno que se le agregó al catalizador y la cantidad de oxidante.

En análisis de varianza o ANOVA es una técnica estadística que nos ayuda a identificar qué factores o variables afectan el comportamiento de un proceso. En este experimento se utilizó una ANOVA simple de casos desbalanceados, utilizando como datos las eficiencias y las constantes cinéticas de los experimentos. Esta técnica se realizó en el programa OriginPro8.

En las tablas 3.4 y 3.5 se muestra los resultados de la ANOVA con respecto a las eficiencias y constantes cinéticas en cuanto a la cantidad de nitrógeno en el catalizador, para interpretar estos valores debemos comparar F y P, y al compararlos F debe ser considerablemente mayor que P para tener una diferencia significativa.

Para el caso de la eficiencia de remoción (Tabla 3.4) se observa un valor F de 9.7416 y un valor de P de 0.0044, lo que significa que si existe una diferencia significativa al agregarle más nitrógeno al catalizador.

Tabla 3.3 Análisis de variancia con respecto a las eficiencias de remoción en cuanto a la cantidad de nitrógeno en el catalizador

	gl	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor F	Valor P
Modelo	2	1063.1668	531.5834	9.7416	0.0044
Error	10	545.6816	54.56816		
Total	12	1608.8484			

En el caso de las constantes cinéticas se observó que al modificar la cantidad de nitrógeno se obtiene una diferencia significativa ya que F muestra valores mayores a P.

3.4 Análisis de variancia con respecto a la  $k'_{app}$  en cuanto a la cantidad de nitrógeno en el catalizador

	gl	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor F	Valor p
Modelo	2	0.0012	6.2728E-4	13.1151	0.0016
Error	10	4.7829E-4	4.7829E-5		
Total	12	0.0017			

Se realizó el mismo procedimiento anterior pero ahora evaluando el efecto que tiene la cantidad de oxidante en el proceso de oxidación del clorpirifos. En la tabla 3.6 podemos observar que F tiene un valor de 1.5345 y P un valor de 0.2412 lo que nos indica claramente que no existe una diferencia significativa en la eficiencia de remoción del clorpirifos.

Tabla 3.5 Análisis de varianza con respecto a la eficiencia de remoción en cuanto a la cantidad de oxidante

	gl	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor F	Valor P
Modelo	1	2.0428E-4	2.0428E-4	1.5345	0.2412
Error	11	0.00146	1.3312E-4		
Total	12	0.0016			

De igual manera en la Tabla 3.7 vemos que F nos muestra valores muy cercanos a P lo que significa que con un nivel de confianza del 95% las medias poblacionales de las constantes aparentes no son significativamente diferentes, por lo que decimos que no hay un efecto significativo entre las cantidades de oxidante.

3.6 Análisis de varianza con respecto a las  $k'_{app}$  en cuanto a la cantidad de oxidante

	gl	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor F	Valor p
Modelo	1	180.0306	180.0306	1.3861	0.2639
Error	11	1428.6887	129.8807		
Total	12	1608.7193			

En las Tablas anteriores observamos que no hay una diferencia entre la cantidad de oxidante, pero si en la cantidad de nitrógeno que se le agrega al catalizador. Por este motivo se prosiguió a realizar pruebas a posteriori o post hoc, las cuales nos ayudaran a saber qué media difiere de qué otra; es decir, se comparan las medias de los t niveles de un factor.

A continuación, en la tabla 3.8 se muestran los resultados que arrojó el test Bonferroni, en cual analizamos combinaciones de dos en dos entre las relaciones

molares de N-TiO<sub>2</sub>; en las dos primeras combinaciones notamos una diferencia significativa, esto se comprueba por los valores 1 de la columna Sig. el cual indica el nivel de significancia; por lo tanto, si preparamos un catalizador de relación molar 1:6 o 1:5 se tendrá una mejor eficiencia en la oxidación de clorpirifos en comparación a la relación molar 1:4. Por otro lado, la última combinación de 1:6 y 1:5 muestra un nivel de significancia de 0 lo que significa que no hay algún cambio si se tiene una relación molar de 1:6 o 1:5.

Tabla 3.7 Test Bonferroni para eficiencias con respecto a la cantidad de nitrógeno en el catalizador

	Diferencia de medias	SEM	Valor t	Probabilidad	Sig.	LCL	UCL
1:5 1:4	16.6583	5.2234	3.1816	0.029	1	1.6667	31.6499
1:6 1:4	19.0991	4.7683	4.0054	0.0074	1	5.4137	32.7854
1:6 1:5	2.4408	5.6413	0.4326	1	0	-13.7519	18.6335

Para el caso de las constantes cinéticas la Tabla 3.9 confirmo que existe una diferencia en las dos primeras combinaciones y que en las relaciones molares 1:6 y 1:5 no existen diferencias.

Tabla 3.8 Test Bonferroni para  $k'_{app}$  con respecto a la cantidad de nitrógeno en el catalizador

	Diferencia de medias	SEM	Valor t	Probabilidad	Sig.	LCL	UCL
1:5	16.6583	5.2234	3.1816	0.029	1	1.6667	31.6499

1:4							
1:6 1:4	19.0991	4.7683	4.0054	0.0074	1	5.4137	32.7854
1:6 1:5	2.4408	5.6413	0.4326	1	0	-13.7519	18.6335



## CONCLUSIONES

---

La fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio dopado con nitrógeno y un agente oxidante (peróxido de hidrogeno) resultó apropiada para oxidar clorpirifos acuoso.

Al comparar un catalizador comercial sin dopar (Evonik P25) y uno dopado con nitrógeno, se observó una diferencia significativa en los porcentajes de remoción: el catalizador dopado con una relación molar de 1:6 N-TiO<sub>2</sub> mostro un porcentaje de remoción del 86% en comparación a la del catalizador comercial que obtuvo un porcentaje de remoción del 72%. Se demostró que los catalizadores dopados tuvieron una mejor eficiencia que los no dopados.

La cinética química de la oxidación fotocatalítica de clorpirifos se ajustó a una de pseudo primer orden, descrita por el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

El análisis de varianza para la oxidación de clorpirifos indica que no existió una diferencia significativa entre las cantidades de oxidantes tanto en las eficiencias como en las constantes cinéticas. En dicho análisis de varianza se encontró una diferencia en las eficiencias y en las constates cinéticas con respecto la cantidad de nitrógeno en el catalizador.

De acuerdo con las pruebas a posteriori (en específico el test Bonferroni) se demostró una diferencia significativa para las combinaciones 1:5-1:4 y 1:6-1:4; sin embargo, en la combinación 1:5-1:6 los resultados indican que no existe una diferencia significativa entre estas relaciones molares. Por lo tanto, se puede ocupar el catalizador 1:5, permitiendo así ahorrar reactivos.

Se logro preparar el fotocatalizador modificado con nitrógeno y al evaluar la actividad fotocatalítica, encontrando que las mejores condiciones para la oxidación fueron usar una relación molar de 1:5 N-TiO<sub>2</sub> en el precursor con 5mM de oxidante en el reactor.

## BIBLIOGRAFÍA

---

Abdullah H., Rahman Khan M. M, Ruey Ong H., Zahira Yaakob.(2017). Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: An overview. *CO<sub>2</sub> Utilization*, pp 15-22.

Albert L.A.,(1998). Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo. // *Simposio Internacional sobre Agricultura Sostenible*, México D.F.

Ameta R., Ameta S. C. (2017) *Photocatalysis: Principles and Applications*. New York: CRC Press.

Amiri H., Nabizadeh R., Silva Martinez S., Jameleddin Shahtaheri S., Yagmaeian K., Badiei A., Nazmara S., Naddafi K. (2018). Response surface methodology modeling to improve degradation of Chlorpyrifos in agriculture runoff using TiO<sub>2</sub> solar Photocatalytic in a raceway pond reactor. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, pp 919-925.

Bahnemann, Detlef. (2004). Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy*, pp 450-453.

Bonifacio A.F., Ballesteros M. L, Bonansea R. I., Filippi I., Amé M. V., Hued A. C. (2017). Environmental relevant concentrations of a chlorpyrifos commercial formulation affect two neotropical fish species, cheirodon interruptus and Cnesterodon decemmaculatus. *Chemosphere*, pp 486-493.

Coordinación General de Minería. De la Secretaría de Economía. *Perfil de mercado de la Diatomita*. (2012) [www.economia.gob.mx/files/comunidad\\_negocios/industria\\_comercio/informacionSectorial/minero/mineria\\_estadisticas\\_300513/estadisticas\\_perfiles\\_diatomita\\_0513.pdf](http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/mineria_estadisticas_300513/estadisticas_perfiles_diatomita_0513.pdf) (último acceso: 15 de Octubre de 2018).

Colina-Márquez J., F. Machuca-Martínez and G. Li Puma. (2015). Modeling the Photocatalytic Mineralization in water of Commercial Formulation of Estrogens 17-B Estradiol (E<sub>2</sub>) and Nomegestrol Acetate in Contraceptive Pills in Solar Powered Compound Parabolic Collector. *Molecules*, pp 13-68.

CONAGUA. (2014) Estadísticas del agua en México. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/EAM2014.pdf> (último acceso: 5 de Octubre de 2018).

DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATDSR) [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs84.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs84.html) (ultimo acceso noviembre 2018)

Delta. (2018) Urbana Pest Control Solutions. *Hoja de seguridad Termidel 48 CE*. s.f. <http://www.elsembrador.com.mx/wp-content/uploads/2018/04/h-terminal.pdf> (último acceso: 2 de Octubre de 2018).

Farner Budarz J., Cooper E. M., Gardner C., Hodzic E., Ferguson P. L., Gunsh C. K., Wiesner M. R. (2017). Chlorpyrifos degradation via photoreactive TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Assessing the impact of a multi-component degradation scenario. *Hazardous Materials*, pp 1-8.

Ferri D., Gaviña P., Costero A. M., Parra M, Vivancos J. L., Martínez-Máñez R. (2014). Detection and discrimination of organophosphorus pesticides in water by using a colorimetric probe array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp 727-731.

Fresno F., Guillard C., Coronado J. M., Chovelon J. M., Tudela D., Soria J., Herrmann J. M. (2005). Photocatalytic degradation of sulfonyleurea Herbicide over pure and tin-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp 13-20.

Gaya, Ibrahim U. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. New York: Springer.

George N., Singh Chauhan P., Sondhi S., S. Saini, Neena Puri and Naveen Gupta. (2014). Biodegradation and Analytical Methods for Detection of Organophosphorous Pesticides: Chlorpyrifos. *International Journal Of Pure and Applied Sciences and Technology*, pp 79-94.

Giesy J. P., Solomon K. R. (2014). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Arizona: Springer Open.

Hernández Antonio A., Hansen A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos.» *Revista internacional de contaminación ambiental*.

Hernández-Ramírez A., Medina-Ramirez I. (2017). *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization and Environmental Applications*. New York: Springer.

Herrmann J.M, C. Guillard and P. Pichat.(1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, pp 11-15.

Herrmann J.M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Solar safe water*, pp 153-159.

Herrmann, J.M. (2010). Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp 85-93.

Herrmann, J.M. (1995). Heterogeneous photocatalysis:an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, pp 157-160.

INECC. SEMARNAT. *Perfil Nacional de Sustancias químicas*. 2014. [www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/191422/2015\\_perfil\\_nacional\\_de\\_sustancias.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/191422/2015_perfil_nacional_de_sustancias.pdf) (último acceso: 5 de Octubre de 2018).

John E. M, Shaik J M (2015). Chlorpyrifos:pollution and remediation. *Environchem Left*, pp 269-291.

Lidén, Carola. (2011). Pesticides. En *Contact dermatitis*, de Peter J. Frosch, Jean Pierre Jeanne Duus, 927-934. New York: Springer.

Lorezo-Flores A., Giacomán Vallejos G., Ponce Caballero MC., Ghozein Hossein.(2016). Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of Karst landscape of northwestern Yucatan. *Chemosphere*, pp 292-299.

MDH. ENVIRONMENTAL HEALTH DIVISION.(2013) Chlorpyrifos and drinking water. [www.health.state.mn.us/communities/environment/risk](http://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk) (último acceso: 15 de Marzo de 2019).

Mota Sanchez D., Maulion Torres F., Perez Mares V. Comisión Intersecretarial para el control del proceso y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias toxicas. *CICOPLAFEST*. 19 de Agosto de 1991. [www.biblioteca.semarnat.gob.mx](http://www.biblioteca.semarnat.gob.mx) (último acceso: 25 de Septiembre de 2018).

Mejía G., Ocampo D., Restrepo & Marin J. (2010). Fotocatalisis Heterogénea y Foto-Fenton aplicadas al tratamiento de Aguas de Lavado. .

Molinari, Raffaele. (2016) Photoreactor. En *Encyclopedia of Membranes*, de Giorno Lidietta Drioli Enrico, 1-2. Italia: Springer.

- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, pp 1-59.
- Narváez Valderrama J. F., Palacio Baena J. A., Molina Pérez F. J. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y sus ecotoxicidades. *Gestión y Ambiente*, pp 27-38.
- Ortíz I., Avila-Chavez M. A., Torres L. G. (2017) Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, pp 26-46.
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not Know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, pp 157-178.
- Primo A., García H. (2013). Solar Photocatalysis for Environment Remediation. *New and Future Developments in Catalysis*, pp 151-152.
- Porcayo, Génesis Gatica. Agencia Informativa CONACYT. *La letal omnipresencia de los plaguicidas en México*. 2 de Abril de 2018. <http://www.conacytprensa.mx/index.php/ciencia/ambiente/20912-letal-omnipresencia-plaguicidas-mexico> (último acceso: 5 de Octubre de 2018).
- Prince chawala, Ranvinder Kaushik, V.J Shiva Swaraj, Naveen Kumar. (2018). Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. *Environmental Nanotechnology, Monitoring y Management*, pp 292-307.
- PSA. (2015). Solar photochemistry technology. *PSA-CIEMAT*, pp 7-9.
- Qi K., Bei Cheng, Yu J., Ho W. (2017). A review on TiO<sub>2</sub>-based Z-scheme photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, pp 1936-1955.
- Ridano M.E., Racca A.C., Flores-Martin J.B., Fretes R., Bandeira C.L, Reyna L., Bevilacqua E., Genti-Raimondi S., Panzetta-Dutari G.M. (2010). Impact of chlorpyrifos on human villous trophoblasts and Chorionic villi. *Toxicology and applied pharmacology*, pp 26-39.
- Royal Society of Chemistry, R. *ChemSpider*. Febrero de 2007. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2629.html> (último acceso: 2 de Octubre de 2018).

Rubiano C., Laguns W., Zapata S. y Marin J., (2004) Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente Vol.8*, pp 105-121.

Sosa G. L, Zalts A. (2012). Adsorción de colorantes sobre tierra de diatomeas. *Educación química para un futuro sostenible*, pp 492-497.

SEMARNAT. SEMARNAT. *Consumo aparente de plaguicidas*. 2015. [http://apps1.semarnat.gob.mx/dgela/indicadores/16conjutob/indicador/02\\_agua/2\\_2\\_5.html](http://apps1.semarnat.gob.mx/dgela/indicadores/16conjutob/indicador/02_agua/2_2_5.html) (último acceso: 5 de Octubre de 2018).

Singh, Dileep K. (2006). *Pesticides Chemistry and toxicology*. India: Bentham e Books.

Shayegan Z., Chang Seo, Fariborz Haghighat.(2017). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase- A review. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, pp 2414-2423.

Treto, Hernández R. (2017). Los plaguicidas en nuestro hogar. *Revista COFEPRIS : Protección y Salud*, <http://revistacofepris.salud.gob> (Ultimo acceso 5 de Octubre de 2018).

Yan Chen, Kuiren Liu. (2016). Preparation of granulated N-doped TiO<sub>2</sub>/diatomite composite and its applications of visible light degradation and disinfection. *Powder Technology*, pp 176-191.

Yoshihiko Ohama, Dionys Van Gemert. (2011). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. New York: Springer