



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS CON
NANOPARTÍCULAS HECHAS A BASE DE COBRE**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Juan Rizo Estrada

Dr. David Díaz
Facultad de Química, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2021



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Degradación de compuestos organofosforados con nanopartículas hechas a base de cobre”

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Juan Rizo Estrada

Dr. David Díaz
Facultad de Química, UNAM



Ciudad de México,

2021

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Vocal: Dr. Octavio Álvarez Fregoso

Vocal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

Secretario: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Este trabajo se desarrolló en la Facultad de Química de la UNAM en el Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear.

A mis padres: José Ramiro Rizo Rocha† y María de Jesús Estrada Gasca por haberme forjado en la persona que soy en la actualidad; todos mis logros se los debo a ustedes. A mis hermanos, hermanas y familiares por su apoyo incondicional.

Aunque no estoy con ustedes, siempre los llevo en mi mente.

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca de doctorado (No. 240056).

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el gran apoyo y prórroga para titularme.

A la UNAM “Por mi raza hablará el espíritu”.

A mi tutor, Dr. David Díaz, por la sugerencia de tema de tesis y aceptación a su grupo de trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Dr. Octavio Álvarez Fregoso, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos y Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por sus valiosas apartaciones en la revisión de esta tesis.

A los miembros del comité tutelar: Dr. David Díaz, Dr. Edilso Reguera Ruiz, Dr. Armando Cabrera Ortiz† y Dr. Cecilio Álvarez Toledano por sus apreciables consejos, discusiones y aportaciones del trabajo de esta tesis.

Al Dr. Benito Reyes Trejo de la Universidad Autónoma de Chapingo por la realización de las mediciones de resonancia magnética nuclear y su ayuda en la interpretación de estas mediciones.

A la Dra. M. Josefina Arellano Jiménez de la *University of Texas at San Antonio* por la realización e interpretación de las mediciones de microscopía electrónica de transición.

Al Dr. Miguel José Yacamán por facilitar el acceso al centro de microscopía *Kleberg Advanced Microscopy Center* de la *University of Texas at San Antonio*.

Al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno del CINVESTAV Mérida por las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar por su gran ayuda en las mediciones de voltamperometría cíclica.

A mis compañeros de trabajo y amigos: Dr. Inti Zumeta Dubé, M. en C. Lituania Pérez Cruz, Dr. José Luis Ortiz Quiñones, Dr. Víctor Fabián Ruiz Ruiz, y Dra. Catherine Daza Gómez por su valiosa motivación y apoyo durante el trabajo de esta tesis, y sobre todo por su amistad.

Índice

Abreviaturas y Acrónimos	vi
Resumen	ix
Resumen Gráfico	x
Palabras clave:.....	x
Abstract	xi
Graphical Abstract.....	xii
Keywords:	xii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Contexto Histórico.....	1
1.2 Clasificación de los Plaguicidas	1
1.3 Usos y mecanismos de acción de los plaguicidas.....	3
1.4 Plaguicidas Organofosforados	5
1.5 Importancia del Cobre	6
1.6 Nanopartículas basadas en Cobre.....	7
Capítulo 2. Antecedentes	9
2.1 Degradación del paratión y metil-paratión	9
2.2 Degradación Biótica	12
2.3 Degradación Fotocatalítica	13
2.4 Degradación Química	15
Capítulo 3. Planteamiento del Problema.....	17
3.1 Justificación	17
3.2 Objetivo General	17
3.3 Objetivos Particulares	18
Capítulo 4. Metodología Experimental	19
4.1 Reactivos y Equipos	19
4.2 Síntesis de las NPs de Cu ₂ O	20
4.3 Preparación de láminas de Cu ₂ O	22
4.4 Degradaciones del Metil-Paratión.....	23
4.5 Degradaciones del Etil-Paratión.....	24
Capítulo 5. Resultados y su Discusión.....	25
5.1 Caracterización del Cu ₂ O	25
5.1.1 Nanopartículas de Cu ₂ O.....	25
5.1.2 Cu ₂ O en pennies y Cu ₂ O volumétrico (bulk).....	30

5.1.3 Láminas de Cu ₂ O	31
5.2 Análisis Cualitativo de las Degradaciones	33
5.2.1 RMN de ³¹ P de las degradaciones del MP	33
5.2.2 RMN de ¹ H de las degradaciones del MP	36
5.2.3 RMN de ³¹ P de las degradaciones del EP	37
5.3 Análisis Cuantitativo de las Degradaciones	39
5.3.1 Coeficientes de Absorción Molar	39
5.3.2 Degradaciones del MP con NPs de Cu ₂ O	41
5.3.3 Degradaciones del MP con Cu ₂ O bulk y pennies	46
5.3.4 Degradaciones del EP con NPs de Cu ₂ O.....	47
5.4 Efecto de la temperatura en la degradación del MP	50
5.5 Análisis de superficie de las NPs de Cu ₂ O	51
5.6 Degradaciones del EP y MP utilizando CuO.....	55
Capítulo 6. Conclusiones	59
Bibliografía	61
Anexos	69
Anexo I. Degradaciones del MP con Cu ₂ O en Cloroformo.....	69
Anexo II. Degradaciones del MP con Bi ₂ O ₃ y CaO	71
Anexo III. Brechas de banda de las NPs de Cu ₂ O	73
Anexo IV. Voltamperometría cíclica de las NPs de Cu ₂ O	75
Anexo V. Artículo derivado de esta tesis.....	79

Abreviaturas y Acrónimos

α	Coeficiente de absorción de sólidos
A	Absorbancia
atm	Atmósferas (unidad de presión)
ATR	Reflectancia total atenuada (siglas provienen del inglés)
A/V	Área-superficial/Volumen
BPNFF	<i>Bis</i> -para-nitrofenil fosfato
<i>bulk</i>	Material a granel (traducción del inglés)
°C	Grados Celsius
c	Concentración
cm ⁻¹	Número de onda (unidad de energía)
COC	Compuesto organoclorado
COFs	Compuestos organofosforados
δ	Desplazamiento químico
d	Doblete (señal de RMN que se divide en dos)
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DMFH	Dimetil fosfato de hidrógeno
DRX	Difracción de rayos X
ϵ	Coeficiente de absorción molar
EP	Etil paratión
Et	Etilo (-CH ₂ CH ₃)
EtOH	Etanol
eV	Electrón volts (unidad de energía)
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (siglas provienen del inglés)
GO	Óxido de grafeno (siglas provienen del inglés)
hr	Hora
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (siglas provienen del inglés)
HSAB	Ácidos y bases duros y blandos (siglas provienen del inglés)

Hz	Hertz (unidad de frecuencia)
IR	Espectroscopía infrarroja
IUPAC	Unión internacional de la química pura y aplicada (siglas provienen del inglés)
J	Joules (unidad de energía)
J	Constante de acoplamiento (mide la distancia, en Hertz, entre los picos de un multiplete)
K	Kelvin (unidad de temperatura)
Kcal/mol	Kilo calorías por mol
Kg	Kilogramos
λ	Longitud de onda (medida en nm)
l	Longitud
L	Litros
LEDs	Diodos emisores de luz (siglas provienen del inglés)
M	Molaridad (unidad de concentración)
m ³	Metros cúbicos (unidad de volumen)
Me	Metilo (-CH ₃)
Mhz	Mega Hertz
min	Minutos
mL	Mililitros
MOFs	Armazones metal orgánicos (siglas provienen del inglés: <i>metal organic framework</i>)
mol	Mol (unidad de cantidad)
MP	Metil paratión
N/A	No aplica
4-NF	4-Nitrofenol
4-NF ⁻	4-Nitrofenolato
nm	Nanómetro (unidad de longitud)
NPs	Nanopartículas
<i>opd</i>	Gen para la degradación de organofosforados
PDF	Archivo de difracción de polvos (siglas provienen del inglés)
<i>Penny</i>	Moneda estadounidense de 1 centavo

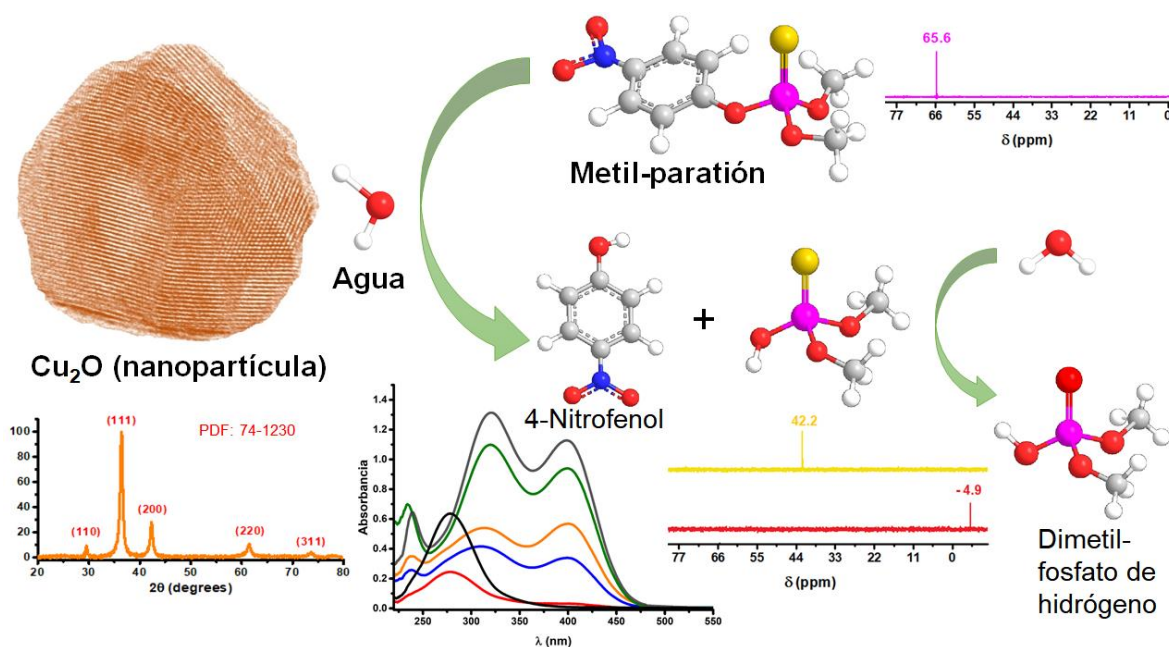
pH	Potencial de hidrógeno; $pH = -\log[H^+]$
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
RSC	Sociedad real de química (siglas provienen del inglés: <i>Royal Society of Chemistry</i>)
s	Segundos
SEM	Microscopía electrónica de barrido (siglas provienen del inglés)
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
TACN	1,4,7-triazaciclononano
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (siglas provienen del inglés)
UA	Unidades arbitrarias
UV-vis	Ultravioleta visible
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (siglas provienen del inglés)

Resumen

En esta tesis doctoral, se logró por primera vez la degradación en un solo paso del etil-paratión (EP) y el metil-paratión (MP) a través de un método económico y eficaz en el cual se emplea una suspensión acuosa de nanopartículas (NPs) de óxido cuproso (Cu_2O) que se sintetizaron a partir de un reactivo de Benedict modificado. La innovación del reactivo de Benedict consiste en utilizar una mezcla dimetilsulfóxido (DMSO) agua (H_2O) como disolvente para obtener NPs de Cu_2O en forma de polvos. Se obtuvieron tres diferentes tamaños de NPs (16, 29 y 45 nm), determinados con difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Igualmente, se hicieron ensayos con laminillas y monedas de cobre, como un material volumétrico de referencia. Los resultados de la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H muestran que la degradación del EP y MP ocurre mediante un proceso de hidrólisis simple que conduce a la formación de 4-nitrofenol (4-NF) como el producto principal de la reacción, mientras que el enlace P=S del EP y MP se convierte en P=O, confirmado por RMN de ^{31}P . Se estableció que ambas degradaciones se producen debido a la basicidad química de las NPs de Cu_2O , que aumenta con la disminución del tamaño de las nanopartículas. Los espectros UV-visible sugieren que la reacción de degradación sigue una cinética de pseudo primer orden con un 87% de degradación en 44 horas usando NPs de Cu_2O de 16 nm, 84% de degradación en 44 horas usando NPs de Cu_2O de 29 nm y 75% de degradación en 44 horas utilizando NPs de Cu_2O de 45 nm. Del mismo modo, cuando la temperatura se incrementó en 10 °C, los tiempos de degradación disminuyeron en 12 horas. Además, cuando hay óxido cúprico (CuO) o carbonato de cobre (CuCO_3) en la superficie de las NPs de Cu_2O , identificados mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), pasivan la superficie y, en consecuencia, reducen el porcentaje de degradación. Finalmente se realizaron estudios de voltamperometría cíclica para determinar los potenciales redox de las NPs de Cu_2O dando como resultado -0.71 V para la reducción y $+0.55$ V para la oxidación.

El principal hallazgo de este trabajo es la degradación tanto del metil-paratión, como del etil-paratión, utilizando una suspensión acuosa de nanopartículas de óxido de cobre(I) a temperatura ambiente (25 °C), como se muestra en la figura de abajo. Adicionalmente, se discuten, muy brevemente, algunas perspectivas que se vislumbran a partir de los principales resultados de esta tesis.

Resumen Gráfico



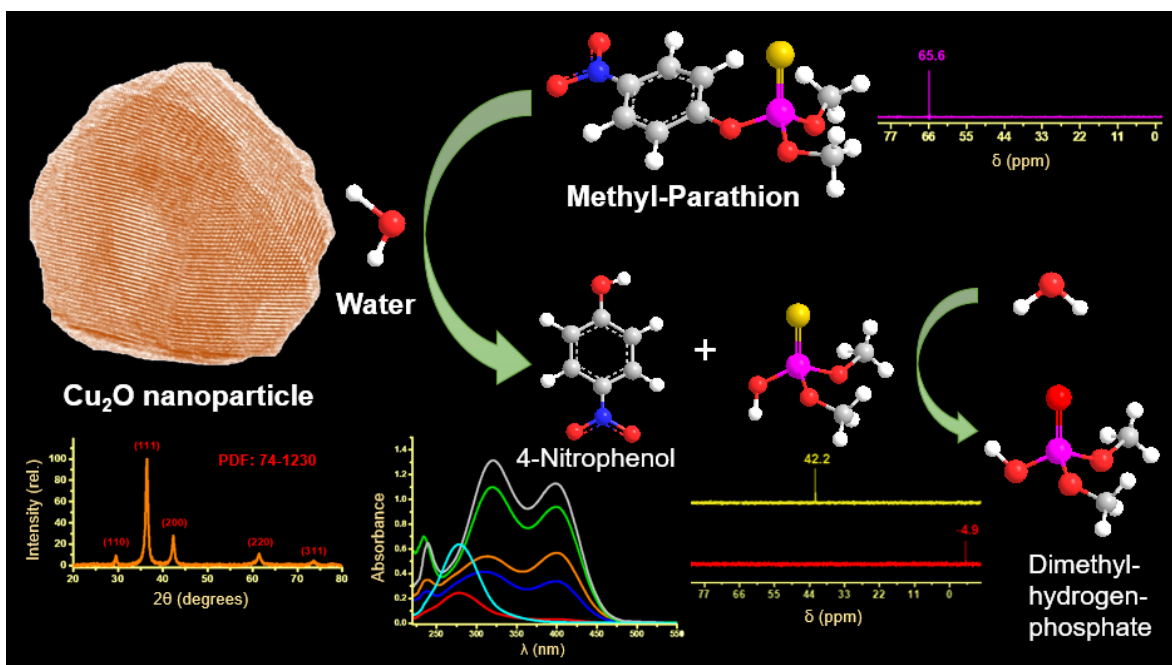
Palabras clave: nanopartículas de Cu_2O ; metil-paratión; etil-paratión, degradación; basicidad química.

Abstract

In this thesis, an inexpensive and effective one-step degradation method for ethyl-parathion (EP) and methyl-parathion (MP) was achieved through an aqueous suspension of copper(I) oxide nanoparticles (NPs) that were prepared by a modified Benedict's reagent. Three different NPs sizes (16, 29 and 45 nm), determined with x-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), were synthesized using the modified Benedict's reagent which consisted in a dimethyl sulfoxide (DMSO)/water (H₂O) mixture as solvent to obtain NPs; and they were studied in the degradation of EP and MP. ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) results show that the degradation of both EP and MP is a simple hydrolysis reaction that leads to the formation of 4-nitrophenol as the most common reaction product while the P=S bond of MP becomes P=O, confirmed by ³¹P NMR. Both degradations were established to be occurring due to the chemical basicity of Cu₂O NPs, which increases with the decrease of nanoparticle size. UV-visible spectra suggest that the degradation reactions follow a pseudo first-order kinetics with 87% degradation in 44 hrs using Cu₂O NPs of 16 nm, 84 % degradation in 44 hrs using Cu₂O NPs of 29 nm, and 75% degradation in 44 hrs using Cu₂O NPs of 45 nm. Likewise, when the temperature was increased by 10 °C the degradation times decreased by 12 hours. Also, when CuO and CuCO₃ are on the surface of Cu₂O, identified using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), they passivate its surface and consequently reduce the percent degradations. Finally, cyclic voltammetry studies were carried out to determine the redox potentials of the Cu₂O NPs, resulting in -0.71 V for reduction and +0.55 V for oxidation.

The main finding of this work is the degradation of both methyl-parathion and ethyl-parathion using an aqueous suspension of copper(I) oxide nanoparticles at room temperature (25 °C) which is summarized in the graphical abstract in the following page. Additionally, some perspectives are discussed very briefly, derived from the main results of this thesis.

Graphical Abstract



Keywords: Cu₂O nanoparticles; methyl-parathion; ethyl-parathion, degradation; chemical basicity.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Contexto Histórico

La agricultura fue uno de los mayores logros del ser humano, esto permitió asentarse y formar grandes civilizaciones. Se estima que los primeros sistemas de cultivo agrícola aparecieron en la época neolítica, al menos hace 10,000 años, en algunas regiones relativamente pequeñas del mundo. Estas primeras regiones de agricultura se practicaron en las áreas alrededor de depósitos aluviales resultantes del retroceso de las aguas de inundación como en el río Nilo, Tigris, Éufrates, Indo, y/o Amarillo (Mazoyer and Roudart, 2011). Con el tiempo, la población humana aumentó y la cantidad de comida necesaria para mantener las civilizaciones fue mucho mayor. Una de las primeras remediaciones para aumentar la producción de las cosechas fueron los fertilizantes, siendo el amoníaco (NH_3) el primer fertilizante sintético desarrollado por Fritz Haber y Carl Bosch en 1909 que se logró producir a escala industrial (Furter, 1982). De hecho, el proceso Haber-Bosch que consiste en la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) molecular utilizando altas temperaturas y presiones; esto les permitió recibir el premio Nobel de química en 1918 por su trabajo. Conjuntamente a los fertilizantes, los plaguicidas se introdujeron para disminuir las pérdidas de la cosecha debido a plagas (de ahí su nombre plaguicida), esto favoreció indirectamente la producción de alimentos agrícolas disponibles para el ser humano. Es importante señalar que en la lengua española también se utiliza la palabra pesticida como sinónimo de plaguicida. No obstante la palabra pesticida es una traducción literal del inglés “*pesticide*” que a su vez deriva de “*pest*” la cual se traduce como plaga en español. Por lo tanto, se usará preferentemente la palabra plaguicida de aquí en adelante.

1.2 Clasificación de los Plaguicidas

Existen varias maneras de clasificar a los plaguicidas (Yadav and Devi, 2017), la manera más simple de clasificarlos es según su origen: naturales o sintéticos, como se muestra en la tabla de abajo. Los

naturales fueron de los primeros plaguicidas que se utilizaron mientras los sintéticos fueron los que se usaron masivamente.

Tabla1. Ejemplos de plaguicidas según su origen.

Naturales	Sintéticos
Piretrina	Dicloro difenil tricloroetano (DDT)
Rotenona	Malatión
Nicotina	Glifosato

Otra forma común de clasificar a los plaguicidas se basa en la plaga a la que atacan. Por ejemplo, a las sustancias que impiden o retrasan el desarrollo de los hongos se les llama fungicidas, a las que controlan o eliminan a los insectos, insecticidas; a las que controlan a los ácaros, acaricidas, etc.

Tabla 2. Ejemplos de plaguicidas según la plaga que atacan.

Clasificación	Atacan a:	Ejemplos
Acaricida	Ácaros	Aldicarb
Artropodicidas	Artrópodos	Tiodicarb
Bactericida	Bacterias	Lugol
Fungicida	Hongos	Acilalanina
Herbicida	Malezas	Glifosato
Insecticida	Insectos	Aldicarb
Nematicida	Nemátodos	Aldicarb
Ovicida	Huevecillos	Benzoxazin
Rodenticida	Roedores	Warfarina

Pese a su popularidad, la clasificación anterior puede causar confusiones, ya que en muchos casos una sustancia puede ser insecticida, acaricida y nematicida a la vez, por ejemplo el Aldicarb. Además, esa clasificación no permite correlacionar la estructura química de la sustancia y sus efectos tóxicos o mecanismo de acción. Los grupos de plaguicidas de mayor uso en el mundo se presentan clasificados desde el punto de vista químico (véase Tabla 3). La principal ventaja de esta clasificación es que permite agrupar a los plaguicidas con un criterio uniforme y científico que permite

establecer una correlación entre estructura y actividad, estructura y toxicidad, o estructura y mecanismos de acción.

Tabla 3. Ejemplos de plaguicidas según su clasificación estructural química.

Clasificación	Ejemplos
Carbamatos	Carbaril, Metomilo, Propoxur
Inorgánicos	Azufre elemental, sulfato de cobre(II)
Organoclorados	Aldrín, DDT, Endosulfán, Endrín
Organofosforados	Cumafós, Diazinón, Glifosato, Malatión
Nicotinoides	Imidacloprid, Tiametoxam
Piretroides	Cipermetrina, Fenvalerato, Permetrina
Triazinoides	Ametrina, Atrazina

Considerando las Tablas 1 y 3, se realizó el diagrama de flujo de la Figura 1.

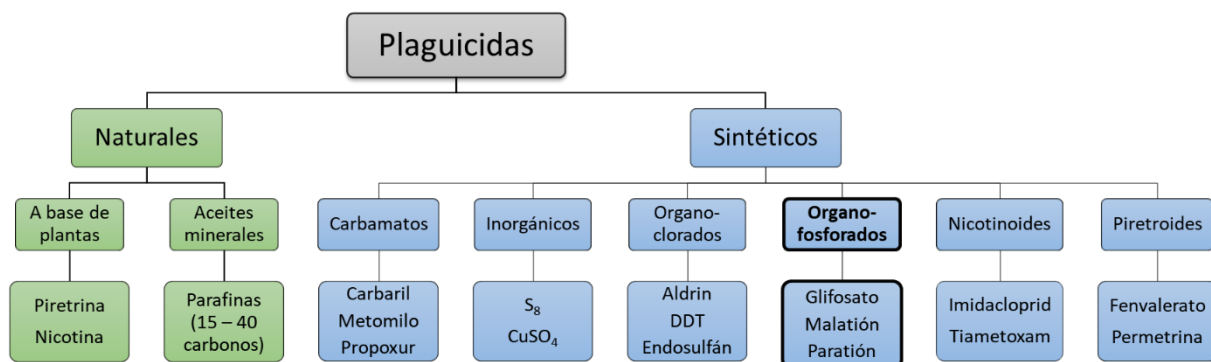


Figura 1. Diagrama de flujo que indica la clasificación de los plaguicidas.

1.3 Usos y mecanismos de acción de los plaguicidas

Uno de los primeros plaguicidas utilizados en el mundo fue la planta de piretro (*tanacetum cinerariifolium*) cuyo ingrediente activo es llamado piretrina (véase Figura 2), la cual Marco Polo llevo de China a Europa a finales del siglo XIII. Las piretrinas naturales tienen propiedades artropodocidas, que afectan principalmente a los insectos voladores, están basadas en una fuerte influencia en los canales de sodio de las membranas nerviosas de los artrópodos. Básicamente, las piretrinas inhiben el cierre del canal de sodio de la membrana celular de manera que producen una transmisión continua del impulso

nervioso. Las consecuencias de esta continua transmisión son que el insecto presenta hiperactividad, seguida de convulsiones y parálisis hasta llegar a su muerte. En el siglo XVIII la nicotina (véase Figura 2) se usaba en Europa como insecticida ya que la nicotina es una sustancia natural que evolutivamente se presenta en algunas plantas de la familia Solanácea como un mecanismo de defensa contra insectos, los cuales, al ingerir hojas que contengan nicotina quedan paralizados por la intoxicación inducida a través de la saturación de los receptores nicotínicos en las uniones musculares. Para el siglo XIX ya se empleaban diferentes sales como el carbonato de bario (BaCO_3) o el acetato cúprico ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) para controlar plagas en cultivos (Rodríguez-Arnaiz, 1994). A diferencia de la piretrina o nicotina, las sales de cobre por lo general funcionan como fungicidas o herbicidas y las sales de bario como rodenticidas.

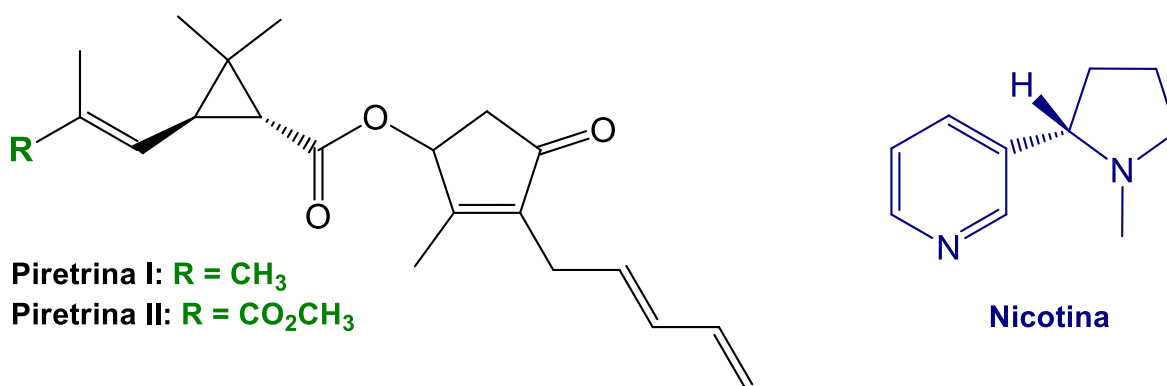


Figura 2. Estructuras de plaguicidas naturales utilizados antes de la invención de los sintéticos.

En México se han usado plaguicidas sintéticos agrícolas desde fines del Siglo XIX; hasta mediados del siglo pasado se utilizaban cerca de 40 plaguicidas de tipo inorgánico, entre éstos, arseniato de plomo, aceto o arseniato de cobre y una mezcla de sulfato de cobre con cal (Albert, 2005). La aplicación intensiva de plaguicidas sintéticos se inició al final de la Segunda Guerra Mundial con la introducción del dicloro difenil tricloroetano (DDT) en 1945 para controlar mosquitos portadores de malaria, y en México hacia 1948. Se estima que el DDT salvó tantas vidas humanas como las que murieron durante la Segunda Guerra Mundial, unos 30 millones de personas (Rodríguez-Arnaiz, 1994). Sin embargo, el DDT es un compuesto organoclorado

(COC) persistente en el medioambiente (Villalobos-Flores, 1990), su tiempo de vida media es de 3 a 5 años en suelos agrícolas (Wolcott et al., 1970), y a su vez es muy tóxico para los peces y aves. El DDT y sus metabolitos reducen la tasa de reproducción de las aves al causar el adelgazamiento de la cáscara de huevo; mientras que el DDT en los peces inhibe las ATPasas causando su muerte por fallas en la respiración celular (WHO, 1989). La eliminación del uso de plaguicidas organoclorados se volvió una prioridad mundial debido a su persistencia y tendencia a la bioacumulación, se comenzó a prohibir el uso agrícola del DDT con Hungría en 1968, seguido de Noruega y Suecia en 1970, Alemania Occidental y Estados Unidos en 1972, Reino Unido en 1984, y México en 1990. Consecuentemente, la producción de compuestos organoclorados disminuyó drásticamente y la del DDT quedó limitada a las necesidades de las campañas de salubridad como programas contra el paludismo. Como resultado, el uso de compuestos organoclorados como plaguicidas fue sustituido por compuestos organofosforados (COFs). De aquí en adelante, la palabra COFs se utilizará como sinónimo de plaguicidas organofosforados.

1.4 Plaguicidas Organofosforados

Los COFs se consideran como plaguicidas de amplio espectro debido a que eliminan una amplia gama de plagas. Estos plaguicidas también son biodegradables, por lo que no son persistentes o bioacumulables, causan una contaminación ambiental mínima, las plagas generan una resistencia lenta por lo que son muy efectivos a corto y largo plazo. La única desventaja de estos COFs es que todos son neurotóxicos, principalmente hacia especies del subfilo vertebrados. Su neurotoxicidad es debida a que los compuestos mencionados inhiben la acción de la enzima acetilcolinesterasa (AChE) la cual tiene como principal función, regular la concentración del neurotransmisor acetilcolina (ACh). La enzima es imprescindible para el control normal de la transmisión de los impulsos nerviosos que van desde las fibras nerviosas hasta las células musculares y glandulares, como también al sistema nervioso central. En las uniones musculoesqueléticas, el exceso de acetilcolina puede tener un efecto de sobreexcitación

causando espasmos musculares, pero también puede paralizar la célula. Altas concentraciones de acetilcolina en el sistema nervioso central causan alteraciones sensoriales y de comportamiento, falta de coordinación, abatimiento de la función motora y depresión respiratoria. Exceso de ACh en el cerebro causan sobreestimulación de los centros respiratorios por lo que conlleva a la asfixia, la cual es la muerte usual por envenenamiento de los COFs ([Galloway and Handy, 2003](#); [Garcia et al., 2003](#); [Jett, 2012](#)). A pesar de su neurotoxicidad, los COF se utilizan frecuentemente como plaguicidas debido a sus dos grandes ventajas: son menos persistentes que los organoclorados y a su vez son igual o mejor de efectivos para eliminar plagas. Se estima que estos plaguicidas logran el aumento de hasta un 37% en la producción alimentaria de origen agrícola ([Popp et al., 2013](#)). Los COFs ampliamente utilizados incluyen el paratión, malatión, diazinón y glifosato; este último fue prohibido en 2019 ya que también es cancerígeno.

1.5 Importancia del Cobre

El cobre ha sido utilizado por humanos desde hace diez mil años, coincidentemente desde la invención de la agricultura, ya que se han encontrado perlas hechas de cobre que datan del octavo milenio antes de Cristo (a. C.) en Turquía ([Jones, 2008](#)). En Europa, se encontraron crisoles y escorias que sugieren que la fundición de cobre (que produce el metal a partir de sus minerales) tuvo lugar en el año 5000 a. C. ([Bailey, 2002](#)). La extracción y fundición de cobre eran comunes en el año 4500 a. C. en los Balcanes: Bulgaria, Grecia, Serbia y Turquía. La Edad del Cobre que se encuentra entre la Edad de la Piedra (Neolítica) y la Edad del Bronce, tuvo lugar en diferentes momentos y en diferentes culturas, cuando la gente comenzó a usar herramientas de cobre junto con herramientas de piedra. La Edad del Cobre fue seguida por la Edad del Bronce, cuando la gente aprendió a agregar estaño al cobre para formar un metal más duro que también se moldea fácilmente, fue en Mesopotamia donde se comenzó a usarse bronce en el año 4000 a. C. En esa misma región se produjo la intensificación agrícola, primer sistema de escritura, se inventó el torno cerámico, se establecieron los fundamentos de la astronomía y las matemáticas;

por eso a Mesopotamia se le conoce como la cuna de la civilización. Los romanos primero obtuvieron cobre de la isla griega de Chipre; el nombre latino del cobre era originalmente *aes cyprium* que es una expresión que significa de Chipre, posteriormente se cambió a *cuprum* que fue la base de su símbolo atómico Cu (Hauben, 1933). La obtención de cobre, como nos demuestra la historia, es un factor importante de cualquier civilización. En la actualidad, el cobre es uno de los metales con mayores aplicaciones prácticas a todo nivel, desde la nutrición, preparación de catalizadores, plomería, conexiones eléctricas, sensores de temperatura, elaboración de maquinaria industrial, y hasta una de las medallas olímpicas. Si duda el cobre es y seguirá siendo uno de los elementos estratégicos de un país, por eso la producción del cobre en el mundo lo ubica en el tercer lugar de los metales más usados. En el año 2018, se produjeron 21 millones de toneladas de cobre a nivel mundial; de las cuales México produjo 760 mil toneladas, ubicándolo como noveno país productor de cobre (USGS, 2019).

1.6 Nanopartículas basadas en Cobre

A pesar de la variedad de aplicaciones del cobre, existen compuestos derivados del cobre que se han propuesto para nuevas aplicaciones como la del complejo dicloro 1,4,7-triazaciclononano de cobre(II) [Cu(TACN)Cl₂] que actúa a manera de nucleasas (Hegg and Burstyn, 1998). También está el uso de óxido cuproso (Cu₂O) en celdas fotoelectroquímicas (Li et al., 2014), o la obtención de hidrógeno a partir de la fotodescomposición del agua utilizando Cu₂O como catalizador (De Jongh et al., 1999). Las dos aplicaciones anteriores son de gran relevancia ya que se pueden considerar como fuentes energética alternativas a los hidrocarburos, lo cual es uno de los grandes retos de la humanidad en la actualidad. Consecuentemente, existe una vasta investigación sobre la obtención de Cu₂O (Feng et al., 2012; Hsu et al., 2013; Huang et al., 2009; Ito et al., 1998; Sekhar and Narayana Rao, 2012; Shi et al., 2011; Shoeib et al., 2012; Singhal et al., 2013; X. Zhang et al., 2010; Y. Zhang et al., 2010). Al presente, la mayoría de la investigación está centrada en la obtención de nanopartículas (NPs) de Cu₂O ya que las NPs presentan una gran

ventaja de tener una relación área-superficial/volumen (A/V) mayor que sus materiales a granel (*bulk*). La relación A/V es muy importante en la química ya que los fenómenos de superficie dependen de esta relación y a su vez esto implica una mayor reactividad química a mayor relación A/V como la descrito la *Royal Society of Chemistry* en un repositorio publicado en su página web ([RSC, 2014](#)). Por ejemplo, si se consideran las NPs como una esfera de radio r

El área superficial (A) de la esfera será = $4\pi r^2$

El volumen (V) de la esfera es = $4/3 \cdot \pi r^3$

Por lo tanto, la relación área-superficial/volumen será:

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3 \cdot \pi r^3} = \frac{3}{r}$$

Esto significa que la relación área de superficie a volumen aumenta a medida que disminuye el radio de las NPs y viceversa. También significa que cuando un volumen dado de un material está formado por partículas más pequeñas, aumenta el área superficial del material. Consecuentemente, a medida que disminuye el tamaño de NPs, se encuentra una mayor proporción de sus átomos en la superficie. Por ejemplo, una nanopartícula con un tamaño de 3 nm tiene el 50% de sus átomos en la superficie; a 10 nm, el 20% de sus átomos están en la superficie; a 30 nm, el 5% de sus átomos están en la superficie; y a 100 nm, únicamente el 2% de sus átomos están en la superficie, esto asumiendo que la nanopartícula está formada del mismo átomo ([RSC, 2014](#)). Por lo tanto, los materiales hechos de nanopartículas tienen una relación de área de superficie por unidad de volumen mucho mayor en comparación con los materiales formados por partículas más grandes. Esto lleva a que las nanopartículas sean químicamente más reactivas a medida que ocurren reacciones químicas en la superficie, una masa dada de nanomaterial será mucho más reactiva que la misma masa de material compuesta de partículas grandes. Esto significa que los materiales que son inertes en su forma *bulk* pueden ser reactivos cuando se producen en forma de nanopartículas.

En el presente trabajo se utilizaron, por primera vez, NPs de Cu₂O de diferentes tamaños para degradar el paratión y metil-paratión (MP), los cuales son dos de los plaguicidas más neurotóxicos.

Capítulo 2. Antecedentes

En la actualidad el paratión como plaguicida tiene dos estructuras químicas (véase Figura 3) a las que se les conoce como etil-paratión (EP) y metil-paratión (MP). Originalmente el paratión solo consistía del EP en 1948 cuando fue comercializado bajo patente de la farmacéutica Bayer. Sin embargo, cuando se comenzó a prohibir su uso agrícola en Alemania en el año 2002, Estados Unidos en 2003 y posteriormente en México en el 2005; se comenzó a formular el MP para evadir la prohibición del EP bajo el argumento de que son sustancias diferentes y que el MP es menos neurotóxico lo cual es cierto pero el MP sigue siendo uno de los COFs más neurotóxicos. De aquí en adelante la palabra paratión se usará sólo para el EP.

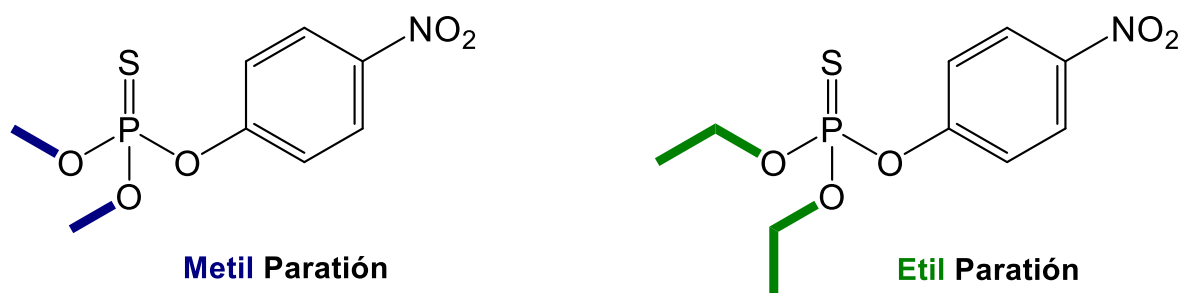


Figura 3. Estructuras esqueléticas del MP y EP.

2.1 Degradación del paratión y metil-paratión

En la literatura existen varios trabajos sobre la degradación del paratión y MP con diferentes materiales incluyendo arcillas, bacterias, metales nanoestructurados, sales inorgánicas, armazones organometálicos (MOFs), o también óxidos metálicos (véase Tabla 4); todos estos estudios pueden clasificarse más o menos como degradación biótica, fotocatalítica o química (Jang et al., 2015). En medio acuoso, la degradación química del paratión o MP puede resultar en oxidación, isomerización o hidrólisis, como lo han sugerido algunos autores (Lange and Obendorf, 2015; Liao et al., 2016; Liu et al., 2015; Seger and Maciel, 2006; Zhao et al., 2014). La oxidación del MP conduce a la formación de metil-paraoxón, que es mucho más neurotóxico que el MP; la isomerización conduce a la formación de otros fosforotioatos que también son inhibidores de la

acetilcolinesterasa, por lo que el objetivo de la degradación del EP o MP es a través de una hidrólisis (véase abajo). También existe la posibilidad de reducción del grupo nitro ($-\text{NO}_2$) para formar una amina ($-\text{NH}_2$); sin embargo, esa reacción no se considera ya que en la literatura existen muy pocos por no decir ningún caso donde esto se haya reportado, al menos no con el EP o MP.

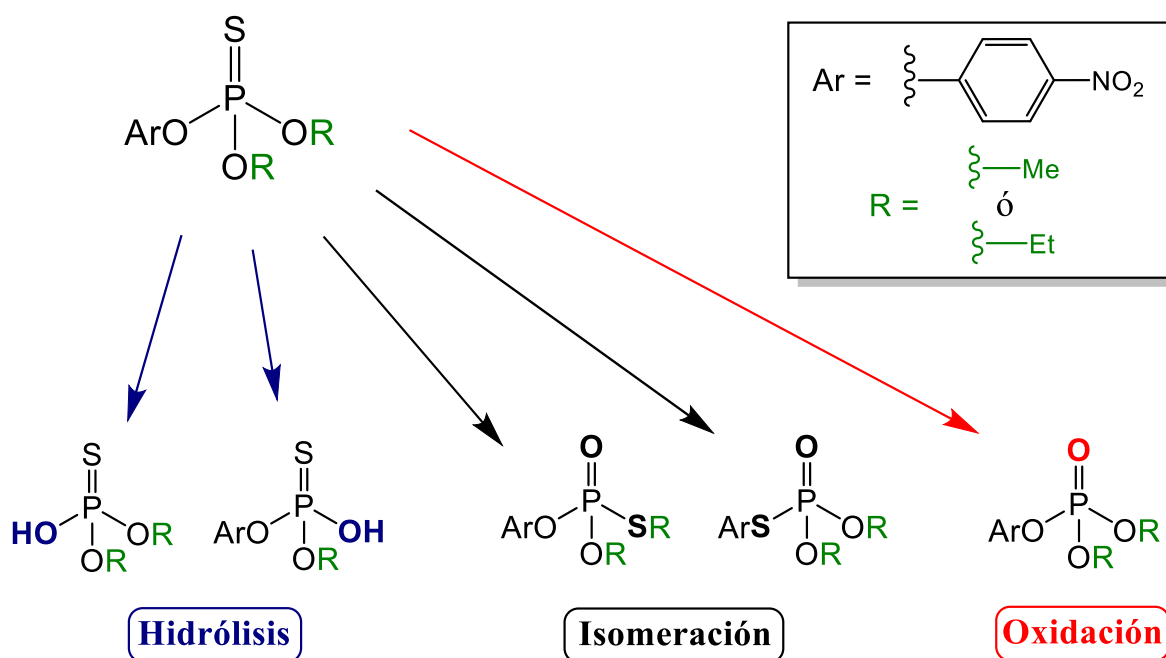


Figura 4. Posibles rutas de degradación del EP o MP.

Estrictamente hablando, la isomerización no es una degradación ya que no se obtienen sustancias más pequeñas que la inicial (EP o MP) pero se incluyen en el esquema de la Figura 4 ya que en la literatura es común observar esos cambios estructurales. Igualmente, todas las degradaciones del paratión o MP se pueden considerar como químicas ya que siempre hay un cambio estructural en el EP o MP después de su degradación, pero lo que se entiende por degradación biótica es que se utilizan sustancias biológicas (bacterias por lo general) para la degradación, mientras que la degradación fotocatalítica se utiliza fotones en forma de luz UV-visible y en la degradación química se utilizan especies químicas. En la Tabla 4 se resumen los trabajos más relevantes sobre la degradación del paratión o MP encontrados en la literatura.

Tabla 4. Resumen de la degradación del paratión y MP en la literatura.

Referencia	Tipo de degrad.	Sustancia/s usadas	Tiempo de degrad.	% de degrad.
(Abdel-Razek et al., 2013)	Biótica	<i>Flavobacterium</i>	54 horas	48%
(Wang et al., 2012)	Biótica	<i>Agrobacterium Yw12</i>	2 horas*	100%*
(Yang et al., 2010)	Biótica	<i>Bacillus Subtilis</i>	9 días	98%
(Zhao et al., 2014)	Biótica	<i>Pseudonomas Putida</i>	4 horas	35%
(Araújo et al., 2007)	Fotocatalítica	H ₂ O natural y luz solar	4.4 días	50%
(Doong and Chang, 1998)	Fotocatalítica	TiO ₂ /H ₂ O ₂ (5.88x10 ⁻⁴ M)	4 horas	90%
(Moctezuma et al., 2007)	Fotocatalítica	TiO ₂	5 horas	94%
(Sakellarides et al., 2003)	Fotocatalítica	H ₂ O destilada y luz solar	35.4 días	50%
(Zheng et al., 2016)	Fotocatalítica	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	1 hora	85%
(Bromberg et al., 2011)	Química	Montmorillonita	214 días	50%
(Fan et al., 2011)	Química	Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ (2mM)	0.5 hora	40%*
(Janos et al., 2014)	Química	CeO ₂	2 horas	90%
(Lange and Obendorf, 2015)	Química	CuBTC (MOF)	35 días	97%
(Liao et al., 2016)	Química	MnO ₂	30 horas	90%
(Liu et al., 2015)	Química	NaOH (pH=9)	50 días	87%
(Manzanilla-Cano et al., 2004)	Química	CuSO ₄ (3x10 ⁻⁵ M)	6.7 horas**	87%**
(Nita et al., 2016)	Química	Au NPs de 10 nm	3.33 horas	41%
(Sharma and Kakkar, 2017)	Química	MgO	1 hora	80%

(Wang et al., 2017)	Química	Co ₃ O ₄ /GO (pH=9.5)	1 hora	82%
(Zeinali and Torrents, 1998)	Química	HgCl ₂ y Hg(NO ₃) ₂	3.33 horas	88%

* Reportan que este valor como es el máximo porcentaje de degradación que logran obtener.

* Esta referencia no demuestra ninguna evidencia experimental que respalde sus resultados.

** Esta referencia no es muy confiable ya que reportan haber fijado el pH entre 4–7 con NaOH 1M.

2.2 Degradación Biótica

En la biodegradación del EP o MP por lo general se utilizan bacterias del tipo *Pseudomonas* sp. (Zhao et al., 2014) que hidroliza el plaguicida a 4-nitrofenol (4-NF) pero requiere glucosa u otra fuente de carbono para el crecimiento, a diferencia de *Flavobacterium* sp. (Abdel-Razek et al., 2013), que hidroliza y metaboliza el 4-NF liberando iones nitrito que pueden ser utilizado por la bacteria como fuente de nitrógeno. Las bacterias del tipo *Bacillus* sp. (Yang et al., 2010) similarmente a las *Pseudomonas* sp. requieren de una inducción con xilosa durante 24 hrs a 37 °C. Las bacterias degradantes del EP o MP poseen una enzima novedosa del tipo hidrolasa que funcionan en el enlace triéster característico que se encuentra en el EP o MP, codificada por el gen conservado de degradación de organofosforados (opd) localizado en plásmidos indígenas diferentes o en el cromosoma (Bara et al., 2017). Estas enzimas comúnmente generan 4-NF como uno de los principales productos hidrolíticos cuando el EP o MP se someten a degradación microbiana. La biodegradación de los COFs se puede considerar como una solución barata y eficiente para la eliminación final o para el tratamiento de suelos agrícolas, aguas contaminadas o ecosistemas contaminado ya que este enfoque de descontaminación ambiental posee una serie de beneficios; por ejemplo, hay una mínima posibilidad de perturbación ambiental, económica y menos posibilidades de exposición secundaria además de no causar daños al ecosistema (Abdel-Razek et al., 2013; Bara et al., 2017). Las únicas desventajas de este tipo de degradación son los tiempos necesarios para el crecimiento de las bacterias y el hecho de que alrededor del 80-90% de los microorganismos se inhiben en las superficies sólidas del suelo; la adhesión bacteriana en las partículas del suelo influyen significativamente el estado fisiológico de los microorganismos (Zhao

et al., 2014). De hecho algunos científicos creen que las bacterias solo pueden degradar formas libres de los COFs disueltas en disoluciones (Weissenfels et al. 1992; Bouchez et al. 1995; Feng et al. 2000), mientras que otros sostienen que los microbios también pueden utilizar contaminantes absorbidos en superficies sólidas (Laor et al. 1996; Singh et al. 2003; Smith et al. 2009). De un punto de vista químico, ambos argumentos son correctos ya que la actividad de los microorganismos va a depender mucho del tipo del suelo como lo demostró Zhao et al., 2014. Ellos encontraron que el contacto directo entre las células de *Pseudomonas Putida* y la caolinita aumentó la tasa de biodegradación del metil paratión al estimular la actividad bacteriana; caso contrario de la goetita que disminuyó la rapidez de biodegradación del metil paratión. Sus resultados los explicaron mediante la asociación entre las bacterias degradantes y el suelo (goetita) que limita la difusión de sustratos a las células bacterianas y eso provocó la disminución de la degradación del MP. Dicho de otra manera, la interacción entre las bacterias y el suelo influye en la biodegradación de los COFs y a su vez esta interacción depende completamente de la composición química del suelo.

2.3 Degradación Fotocatalítica

El método de degradación más sencillo es el uso de luz (fotocatálisis) ya que solo se necesita de una fuente de fotones (luz) para llevar a cabo la degradación. La desventaja es que las fuentes de fotones por lo general son económicamente muy costosas de operar al menos que se utilice el sol como fuente de fotones. Por ejemplo, Araujo et al., 2007 encontraron que el 50% del MP se degrada bajo la luz solar en aguas naturales (lagos y ríos de Brasil) de condiciones tropicales (47 °C) en 4.41 días. Similarmente, Sakellarides et al., 2003 encontraron que el EP, MP y otros COFs se degradan bajo el sol en agua destilada y natural con la única diferencia de que ellos determinaron que el 50% del MP se degrada en 25.6 días en lagos de Grecia, 24.6 días en ríos y 35.4 días en agua destilada. En ambos casos, concluyen que los diferentes tiempos de fotodegradación se deben a una fuerte dependencia de la composición química de la muestra de agua o suelo y especialmente de la materia orgánica, que proporciona un efecto de

sensibilización o de filtro óptico. Dicen que la concentración de materia orgánica, el tipo de grupos funcionales y los compuestos aromáticos presentes en las muestras de agua influyen en el fotoproceso de manera diferente por lo que sus tiempos de fotodegradación se ven afectados. Si bien lo que concluyen estos autores es cierto, de un punto de vista químico lo que más influyó en los resultados que ellos obtuvieron fue el pH ya que hay una fuerte correlación en el pH de sus muestras y los tiempos de degradación (véase Tabla 5) concepto que ellos no discuten. Adicionalmente los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) del MP también dependen de la temperatura por lo que hay una diferencia notable en los resultados de Araujo et al. (47 °C) y los de Sakellarides et al. (25 °C).

Tabla 5. Fotodegradación del MP en agua, datos tomados de [Araujo et al., 2007](#) y [Sakellarides et al., 2003](#).

Origen de la muestra de H₂O	pH	$t_{1/2}$ (días)
Lago Zumbi dos Palmares (Brasil)	6.6	4.41
Río Paraíba do Sul (Brasil)	7.2	3.72
Destilada	5.89	35.4
Río Louros (Grecia)	7.62	25.6
Lago Pamvotis (Grecia)	8.45	24.6

Otra forma de la fotodegradación es la fotocatalisis heterogénea donde adicionalmente a los fotones se utiliza un sólido/s que no es soluble en el disolvente donde se lleva a cabo la fotodegradación. Por ejemplo, [Moctezuma et al., 2007](#) lograron fotodegradar el 94% del MP en 5 horas utilizando TiO₂ suspendido en agua; este resultado es impresionante en cuestiones de tiempo sin embargo es poco probable que se pueda escalar a nivel industrial ya que utilizaron cuatro lámparas UV de LEDs para 200 mL de disolución acuosa de MP (1.89×10^{-4} M). [Dong and Chang, 1998](#) lograron disminuir el tiempo de degradación a 4 horas solo que adicionalmente al TiO₂ agregaron peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 2×10^{-3} M) mientras que [Zheng et al., 2016](#) lograron reducir el tiempo a una hora y 85% de degradación agregando Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂. En todos los casos reportan obtener CO₂ como producto final, o sea es una oxidación total de los carbonos del

MP. La desventaja de este método de degradación es la generación del CO_2 ya que en la actualidad con el calentamiento global lo que se busca es reducir las emisiones de CO_2 y no aumentarlas.

2.4 Degradación Química

El método de degradación del EP y MP más común en la literatura es el químico, en su mayoría se pueden subdividir con respecto al tipo de sustancias que se utilizan: sales inorgánicas, nanopartículas, y óxidos metálicos. De estos últimos, destacan el óxido de manganeso(IV) utilizado por [Liao et al., 2016](#) donde logran degradar el 90% del MP en 30 horas. La desventaja de usar MnO_2 es que tanto los procesos de hidrólisis como de oxidación son las dos rutas de reacción predominantes que contribuyen en la degradación del MP por lo que se obtiene metil paraoxon como producto y eso no es deseado ya que es mucho más neurotóxico que el MP. Asimismo, [Janos et al., 2014](#) usan el óxido de cerio(IV) obteniendo el 90% de degradación de diferentes COFs, incluyendo el EP y MP, en 2 horas; esto es un avance importante en cuestión del tiempo necesario para la degradación. Sin embargo, las condiciones experimentales necesarias no son del todo deseadas ya que se necesita 1 gramo de CeO_2 por cada 20 mg de plaguicida y la reacción se debe realizar en hexano. El óxido de cerio no es barato ya que 5 kg de grado técnico cuestan aproximadamente \$12,312 pesos y esos 5 kg sólo lograrán degradar 100 g de plaguicida; eso sin considerar que los COFs no estarán disueltos en hexano. Por otro lado, [Wang et al., 2017](#) utilizaron el óxido de cobalto mixto depositado en óxido de grafeno ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$) obteniendo un 82% de degradación del paraoxon en una hora. Este resultado es impresionante a primera vista; no obstante, al conocer las condiciones de reacción ya no es muy impresionante porque la obtención del GO es laboriosa. Brevemente, se necesita una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (92 mL) junto con polvo de grafito (4 g) y nitrato de sodio (NaNO_3 , 2 g); con agitación vigorosa (1 hr), se añade KMnO_4 (12 g) a la mezcla. Después de eso, se añade lentamente agua desionizada (100 mL) para producir una temperatura de 98 °C., se mantiene esa temperatura durante 30 minutos, y luego se añade agua desionizada adicional (200 mL). Todo lo mezclado anterior se lava con

H₂O₂, HCl (5%) y finalmente con H₂O desionizada varias veces hasta remover los ácidos y iones metálicos disueltos. Adicionalmente a la obtención del GO, la reacción de degradación del paraoxon con Co₃O₄/GO se lleva a cabo a un pH de 10.5 utilizando bicarbonato de sodio (NaHCO₃). Nuevamente, [Wang et al., 2017](#) no discuten la contribución del pH en sus resultados ya que se sabe que los pH alcalinos promueven la hidrólisis de los triésteres de fosfatos ([Florián and Warshel, 1998](#); [Tarrat, 2010](#)). De hecho [Liu et al., 2015](#) logran degradar 87% del MP en 50 días a un pH=9 utilizando solo NaOH mientras a un pH=11 logran degradar el 99% del MP en 12.5 días y a un pH=13 solo necesitaron 2.33 horas para degradar nuevamente el 99% del MP. Analizando los resultados anteriores, se puede intuir que los óxidos de carácter básico deben ser capaces de degradar los COFs que tengan una estructura del tipo triéster de fosfatos como los son el EP y MP. Por último, [Sharma & Kakkar, 2017](#) usaron el óxido de magnesio y obtuvieron un 80% de absorción del clorpirifós (O,O-dietil O-3,5,6-tricloropiridin-2-il fosforotioato) en una hora; este resultado no es una degradación ya que el clorpirifós solo se logra absorber pero cabe mencionarlo para tenerlo en consideración como otra vía posible en la eliminación de COFs. Si bien se sabe que el MgO es un óxido de carácter básico, la razón por la que los autores no observaron la degradación del clorpirifós con MgO fue la presencia de los cloros en la estructura de la piridina en el clorpirifós los cuales generan una fuerte interacción en la superficie del MgO. La remoción de plaguicidas por absorción también puede ser una alternativa a la degradación para eliminarlos.

Capítulo 3. Planteamiento del Problema

3.1 Justificación

Los compuestos organofosforados como el O, O-dietil O-(4-nitrofenil) fosforotioato (paratión) y el O, O-dimetil O-(4-nitrofenil) fosforotioato (metil-paratión), son comúnmente utilizados como plaguicidas, pero estos compuestos representan un gran riesgo para la salud humana debido a que son sustancias que tienen efectos neurotóxicos. En México anualmente se aplican grandes cantidades de COFs como plaguicidas, todos ellos son neurotóxicos. Por ejemplo, en el año 2018 se produjeron cerca de 18 mil toneladas de plaguicidas organofosforados en México (INEGI, 2018). De entre todos los COFs, destacan el paratión y metil-paratión debido a que son los de mayor toxicidad; esto último explica el uso como plaguicidas, son muy eficientes para eliminar plagas. El paratión es una sustancia prohibida mientras que el metil-paratión (MP) no es prohibido sino restringido según el acuerdo internacional llamado Convenio de Róterdam de las Naciones Unidas, al cual México se suscribió y entró en vigor en el año 2005 (SEMARNAT, 2015). En México, el mayor uso del MP es en cultivos de algodón, col, frijol, cebolla, jitomate, maíz, trigo y soya (SAGARPA, 2011). El año pasado se usaron aproximadamente 153 mil toneladas de plaguicidas organofosforados mundialmente (Zhang, 2018). En este trabajo, se utilizaron por primera vez NPs de óxido de cobre(I) de diferentes tamaños (16, 29 y 45 nm) en la degradación química del paratión y MP, los COFs más neurotóxicos de uso agrícola, con las ventajas de que el Cu_2O es un producto barato, abundante, inofensivo y reutilizable para la degradación del EP y MP. El Cu_2O en forma de nanopartículas también tienen la ventaja de aumentar la relación A/V, lo que reduce el tiempo de degradación.

3.2 Objetivo General

En esta tesis doctoral se propuso:

- a) Hacer un estudio químico de la degradación del O, O-Dimetil O-(4-nitrofenil) fosforotioato (metil-paratión) con nanopartículas (NPs) de Cu_2O en medio acuoso.

3.3 Objetivos Particulares

- b) Identificar los productos de degradación mediante resonancia magnética nuclear de ^{31}P y ^1H .
- c) Cuantificar la degradación del metil-paratión mediante la ley de Beer-Lambert.
- d) Determinar el efecto del tamaño de las nanopartículas en el proceso de la degradación del metil-paratión.
- e) Relacionar las especies químicas presentes en la superficie de las NPs de Cu_2O con la degradación del MP.
- f) Comprobar el efecto de la temperatura y el pH en la degradación del metil-paratión.
- g) Establecer los potenciales de reducción-oxidación de las NPs para determinar su posible efecto en la degradación del MP. (Véanse los resultados y discusión en el Anexo IV)

Capítulo 4. Metodología Experimental

4.1 Reactivos y Equipos

Los reactivos químicos utilizados para la síntesis de las NPs de Cu_2O que se usaron para la degradación del paratión y MP fueron: sulfato de cobre(II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; JTBaker, 99.9%), citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), D-Glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; Aldrich, $\geq 99.5\%$), carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3 ; JTBaker, 99.9%), dimetilsulfóxido (DMSO; JTBaker, 99.9%), y agua desionizada. El paratión y MP no fueron sintetizados sino comprados: paratión ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{PS}$; Supelco, $\geq 95\%$) metil-paratión ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PS}$; Supelco, $\geq 95\%$). 4-Nitrofenol (4-NF; Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$). También se usó hidróxido de sodio (NaOH) 1M y ácido clorhídrico (HCl) 1M para los ajustes de pH en los espectros de absorción del 4-NF.

Los espectros de absorción electrónica ultravioleta-visible (UV-vis) se adquirieron en un espectrofotómetro Ocean Optics CHEM-2000 equipado con una fibra óptica de doble vía acoplada a una PC y utilizando celdas de cuarzo de un paso óptico de 1 cm con tiempos de adquisición de 80 milisegundos. Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) se recogieron con un difractómetro Bruker D2 Phaser equipado con un tubo de rayos X convencional (radiación Cu K α , 30 kV, 10 mA) y el detector unidimensional LYNXEYE. Se utilizó el ancho del módulo de hendidura de divergencia primaria de 1 mm, paso 0.01407° y 0.5 segundos de tiempo por paso. El análisis cualitativo se realizó con el paquete de software DiffracPlus Eva (Bruker AXS, Alemania) utilizando la base de datos PDF-2. Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un microscopio JEOL 2010F que funciona a 200 kV. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de fósforo-31 (^{31}P) e hidrógeno-1 (^1H) se registraron en un espectrómetro Agilent 400 MR DD2 (Santa Clara, CA, EE. UU.) que funciona a 161 MHz para ^{31}P y 400 MHz para ^1H . Los desplazamientos químicos (δ) de ^{31}P y ^1H se midieron en cloroformo deuterado (CDCl_3) o agua deuterada (D_2O) en relación con tetrametilsilano (TMS) para ^1H y ácido fosfórico al 85% (H_3PO_4) para ^{31}P como patrones internos. Las condiciones típicas para

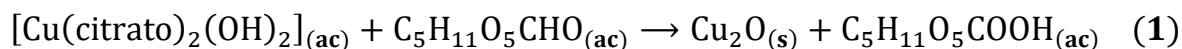
el espectro de protones fueron las siguientes: ancho de pulso de 45° , tiempo de adquisición de 2.5 segundos, tamaño FT de 32 K y resolución digital de 0.3 Hz por punto. Las condiciones típicas para los espectros de fósforo fueron las siguientes: ancho de pulso de 45° , tiempo de adquisición de 0.813 segundos, tamaño FT de 65 K y resolución digital de 0.5 Hz por punto. El número de escaneos varió de 512 a 4.096 por espectro. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se midió en un modelo ESCA/SAM Perkin-Elmer 560, utilizando una fuente de aluminio Ka con un diámetro de punto de $400\ \mu\text{m}$ y un analizador de electrones semiesférico de 50 eV de energía de paso. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un equipo de la marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS5 que funciona con la técnica de reflectancia total atenuada y portamuestras de diamante. Las mediciones de pH se realizaron con un pHmetro Oakton PH 510 con una precisión de $\text{pH} \pm 0.01$ calibrado a tres puntos manteniendo temperatura y agitación constante.

4.2 Síntesis de las NPs de Cu_2O

La obtención de las nanopartículas de óxido cuproso de diferentes tamaños se realizó mediante una síntesis del conocido reactivo de Benedict, [\(Benedict, 1909\)](#) donde se modificó el disolvente (agua) por una mezcla agua-dimetilsulfóxido (H_2O -DMSO). El reactivo de Benedict modificado consistió en lo siguiente: en 50 mL de agua destilada, 1.257 g (5×10^{-3} mol) de sulfato de cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) junto con 2.941 g (10×10^{-3} mol) de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se disolvieron y luego se añadieron a esa misma disolución 1.06 g (10×10^{-3} mol) de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y se diluyó 50 mL de la disolución a 250 mL con una mezcla de H_2O /DMSO y se calentó a $80\ ^\circ\text{C}$. Es importante señalar que la secuencia de sustancias debe ser como se indica ya que el citrato de sodio forma un complejo con cobre que hace cambiar el color de la disolución de un azul cielo a un azul rey; también se debe asegurar que el carbonato de sodio debe estar completamente disuelto antes de agregar el DMSO ya que si no lo está se forman grumos que no se podrán disolver debido a la fuerte afinidad del H_2O con el DMSO. Finalmente se agregaron 0.901 g (5×10^{-3} mol) de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)

asegurándose que la temperatura esté a 80 °C y se deja reaccionar con el complejo de cobre durante 30 minutos bajo agitación constante, el final de la reacción se puede notar por la precipitación de Cu₂O aunque primero se observará un color verde poco antes de la precipitación del Cu₂O, ese color verde se puede utilizar como señal de que la reacción está por terminar. Cabe mencionar que se añadió el carbonato de sodio y DMSO para mantener un pH alcalino porque la glucosa es el agente reductor. El pH alcalino favorece la forma de glucosa de cadena abierta, también conocida como forma de aldehído, y el grupo aldehído convierte a la glucosa en un azúcar reductor. Es esencial señalar que se utilizan diferentes mezclas de H₂O-DMSO para obtener NPs de diferentes tamaños; cuando la solución se llevó a 250 mL, si se diluye de manera que la disolución es 70% H₂O y 30% DMSO en volumen, se obtiene un precipitado rojizo de Cu₂O NPs de aproximadamente 45 nm. Cuando la solución es 50% H₂O y 50% DMSO en volumen, se obtiene un precipitado anaranjado de Cu₂O NPs de aproximadamente 29 nm. Mientras si se diluye de manera que la disolución es 40% H₂O y 60% DMSO en volumen, se obtiene un precipitado amarillo de Cu₂O NP de aproximadamente 16 nm.

En la Figura 5 se muestran los colores de los polvos de las NPs de Cu₂O, así como su color en suspensión acuosa. Todos las NPs de Cu₂O obtenidos se enjuagaron con 40 mL de agua destilada cinco veces, y una vez con etanol, para eliminar el DMSO, sales o azúcares que podrían haber sido absorbidas por las NPs de Cu₂O. La reacción química principal se simplifica de la siguiente manera:



Es importante tener en cuenta que la reacción (1) no está balanceada para señalar que se necesita una relación molar 1:1 entre el complejo de cobre y la glucosa, en donde la glucosa pierde dos electrones mientras que cada cobre gana un electrón para formar el óxido cuproso. De un punto de vista químico, la reacción 1 es una reacción de oxidación-reducción (redox) donde la glucosa es el reductor; por lo tanto, se puede sustituir la glucosa por cualquier otro azúcar

reductora o incluso el ácido ascórbico como lo han reportado en la literatura (Sekhar and Narayana Rao, 2012; X. Zhang et al., 2010).

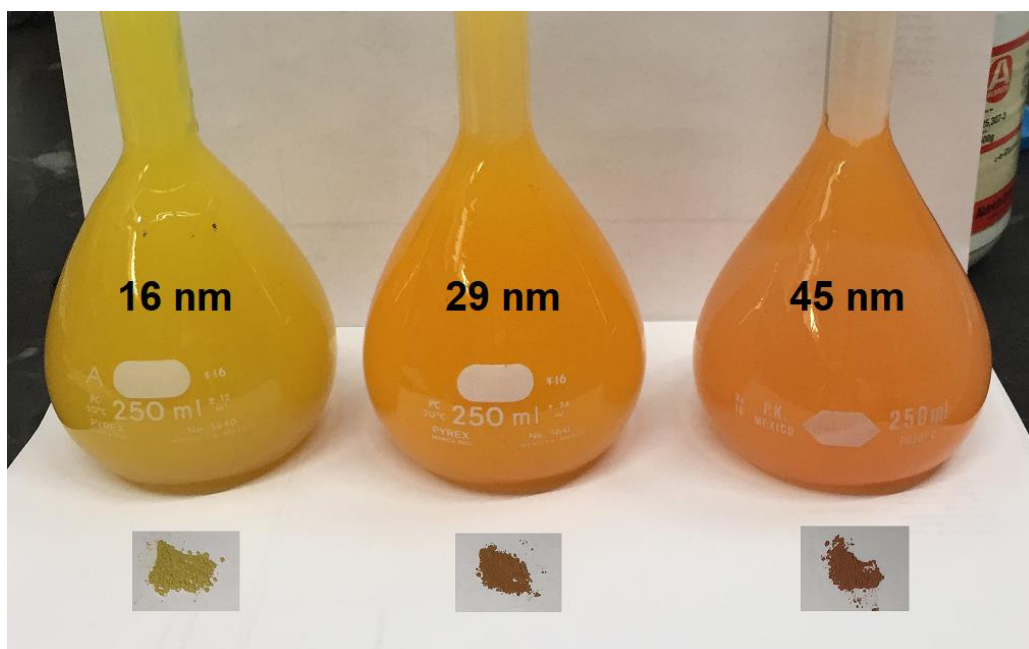


Figura 5. Color de los polvos de las NPs obtenidas, así como su color en dispersión acuosa.

4.3 Preparación de láminas de Cu₂O

Adicionalmente a las NPs de Cu₂O, se utilizaron *pennies* oxidados, láminas de Cu₂O, y polvos de Cu₂O a granel (*bulk*). Los *pennies* son monedas estadounidenses de un centavo que están hechas a base de cobre metálico pero con el tiempo se llegan a oxidar y formar óxido cuproso o cúprico (CuO), véase Figura 6. El Cu₂O *bulk* en forma de polvo se compró en Merck con una pureza mayor a 97% y tamaño de cristalita mayor o igual a 7 micrómetros (µm). Las láminas de Cu₂O se obtuvieron a partir de la oxidación térmica de diferentes láminas de cobre orientadas en distintos planos. Las condiciones para la obtención fueron de 350 °C al aire durante 3 horas, es importante señalar que conjuntamente se obtiene el CuO y Cu₂O durante la oxidación térmica; sin embargo, el CuO no logra degradar el MP o EP y se encuentra en una cantidad muy inferior al Cu₂O por lo que se puede ignorar. La cantidad de CuO no se cuantificó, solo se infiere

debido a su color negro mientras que el Cu_2O es anaranjado, véase Figura 6.

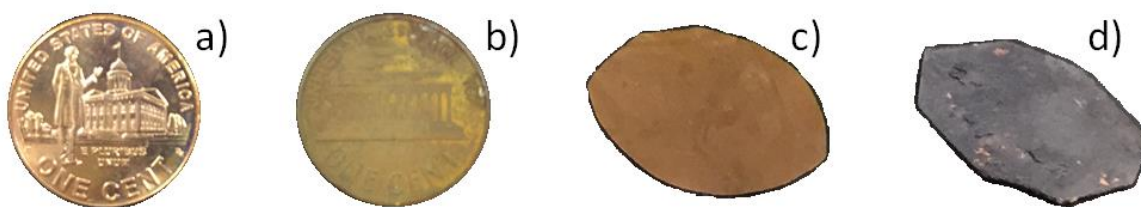


Figura 6. Imágenes que demuestran la diferencia entre *pennies* metálicos (a), *pennies* oxidados (b), láminas de Cu_2O (c), y láminas de CuO (d).

Nótese el color anaranjado en la Figura 6b y 6c que indica la presencia de óxido cuproso mientras que la Figura 6d se nota la presencia del CuO debido al color negro opaco.

4.4 Degradaciones del Metil-Paratión

La solubilidad del MP en agua es de 37.7 mg/L, lo que equivale a una concentración de 1.43×10^{-4} M, ésta fue la concentración con la que se trabajó en todos los casos. A 250 mL de una disolución acuosa de metil-paratión (3.6×10^{-5} mol de MP) se agregan 26 mg de NPs de óxido cuproso (1.8×10^{-4} mol de Cu_2O) o *bulk*, estos se dispersan con ultrasonido durante 5 minutos para formar una suspensión más homogénea. Para el caso de los *pennies* o láminas, se agregó un *penny* o una lámina que pesaba 4 gramos aproximadamente. En todos los casos, se tomaron alícuotas de 5 mL en intervalos de tiempo de 1.5, 14, 20, 44, y 144 horas para analizar el avance de la degradación con absorción de luz ultravioleta-visible (UV-vis). En los experimentos donde se utilizaron NPs de Cu_2O , se analizaron los productos obtenidos de la degradación con resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{31}P y ^1H . Debido a que las NPs de Cu_2O no son solubles en agua, antes de los análisis de RMN y UV-vis se separaron las fases centrifugando los 5 mL de las alícuotas durante 2 minutos y 3000 revoluciones por minutos (RPM). El avance de la degradación también se puede apreciar a simple vista ya que la disolución del MP es incolora y uno de los productos obtenidos de la degradación es de color amarillo; consecuente, a menudo que transcurre el tiempo se aprecia

una mayor intensidad de color amarillo. Los experimentos de temperatura constante se realizaron en un equipo de baño maría que mantuvo las temperaturas constantes a 25 °C ó 35 °C. Igualmente, se utilizó una celda Peltier acoplada al equipo de absorción UV-vis para mantener esas mismas temperaturas constantes. Finalmente, se realizaron experimentos de degradación del MP junto con NPs de Cu₂O en cloroformo (CHCl₃) para ver si la presencia de OH en la superficie de Cu₂O lograban degradar el MP. En el caso cuando se utilizó cloroformo, no hubo degradación del MP (véase Anexo I).

4.5 Degradaciones del Etil-Paratió

Las condiciones para las degradaciones del EP fueron similares a las del MP con la diferencia que el EP solo se logran disolver 24 mg/L de agua lo que equivale a una concentración de 8.24×10^{-5} M. Asimismo, solo se realizaron degradaciones de EP con NPs de Cu₂O o *bulk*.

Adicionalmente se realizaron degradaciones del EP y MP con NPs de CuO pero en ambos casos no reaccionaron. Además se hizo un seguimiento del EP y MP en disolución acuosa sin ninguna otra sustancia y en ambos casos no se observó la hidrólisis por si sola, véase Anexo I.

Capítulo 5. Resultados y su Discusión

5.1 Caracterización del Cu₂O

5.1.1 Nanopartículas de Cu₂O

Las difracciones de rayos X de las NPs de Cu₂O de diferentes tamaños se presentan en la Figura 7; difractogramas obtenidos antes (negro) y después (azul) de la degradación del MP, los números rojos en paréntesis representan los índices de Miller utilizados para indizar los planos del Cu₂O según su *powder diffraction file* (PDF por sus siglas en inglés). Además, esos planos se usaron para determinar el tamaño de NPs como se explica a continuación. En la Figura 7 se puede observar que a menor tamaño de la cristalita, los picos de difracción exhiben mayor ensanchamiento del cual se puede inferir el tamaño de cristalita, según la ecuación de Scherrer ([Langford and Wilson, 1978](#)); en las tablas 6–8 se presentan los resultados de los tamaños obtenidos de los planos correspondientes a los 5 diferentes picos señalados según sus índices de Miller en la figura 7. Es muy importante señalar que el promedio de los tamaños obtenidos de la ecuación de Scherrer de aquí en adelante se utilizarán como tamaños de NPs.

Tabla 6. Tamaños de los planos correspondientes a las NPs que se nombraron como 16 nm debido al promedio obtenido.

Plano	(110)	(111)	(200)	(220)	(311)
Tamaño	11.9 nm	15.6 nm	15.7 nm	13.6 nm	24.3 nm
Promedio del tamaño:	16.2 nm		Desviación estándar: 4.8 nm		

Tabla 7. Tamaños de los planos correspondientes a las NPs que se nombraron como 29 nm debido al promedio obtenido.

Plano	(110)	(111)	(200)	(220)	(311)
Tamaño	34.1 nm	29.4 nm	31.6 nm	26.3 nm	25.1 nm
Promedio del tamaño:	29.3 nm		Desviación estándar: 3.7 nm		

Tabla 8. Tamaños de los planos correspondientes a las NPs que se nombraron como 45 nm debido al promedio obtenido.

Plano	(110)	(111)	(200)	(220)	(311)
Tamaño	44.3 nm	58.6 nm	38.3 nm	40.1 nm	41.3 nm
Promedio del tamaño:	44.7 nm	Desviación estándar:		8.1 nm	

El promedio de los tamaños obtenidos se muestra en el lado derecho de la Figura 7, pero los polvos o sus dispersiones acuosas no necesariamente tienen esos tamaños ya que se pueden encontrar aglomeradas o en forma libre como se muestran en Figura 8 y 9. De igual manera, el valor del promedio se redondeó a un número entero ya que si se usan decimales en el tamaño se estaría hablando de ángstroms (Å) lo cual estaría fuera de las limitaciones de la ecuación de Scherrer. Estrictamente hablando, se debe usar la terminología “tamaño de cristalita” y no “tamaño de partícula” ya que una partícula puede estar formada de varias cristalitas, pero como las NPs de Cu₂O se sonicaron para usarse en las degradaciones se puede inferir que se encontrarán individualmente (como cristalita) en las dispersiones y no aglomeradas (como partículas) por lo que la palabra cristalita y partícula serían lo mismo.

Otro importante análisis de la Figura 7 es el hecho de que en los difractogramas del Cu₂O antes y después de la degradación no se observa la presencia de alguna alteración en su composición. Es decir, no se observa que el Cu₂O se haya oxidado a CuO, reducido a Cu metálico, o incluso carbonatado. Este resultado implica que las NPs de Cu₂O pueden ser reusables en las degradaciones, pero no sería indefinidamente ya que el hecho de que no se alcanzan a percibir el CuO ó CuCO₃ en DRX significa que no estén ya que existe la posibilidad de que haya pequeñas cantidades que no se alcanzan a observar en DRX por sus límites de detección. Como se verá más adelante, XPS es una técnica con mayor sensibilidad que DRX ya que los compuestos mencionados sí se observan en XPS.

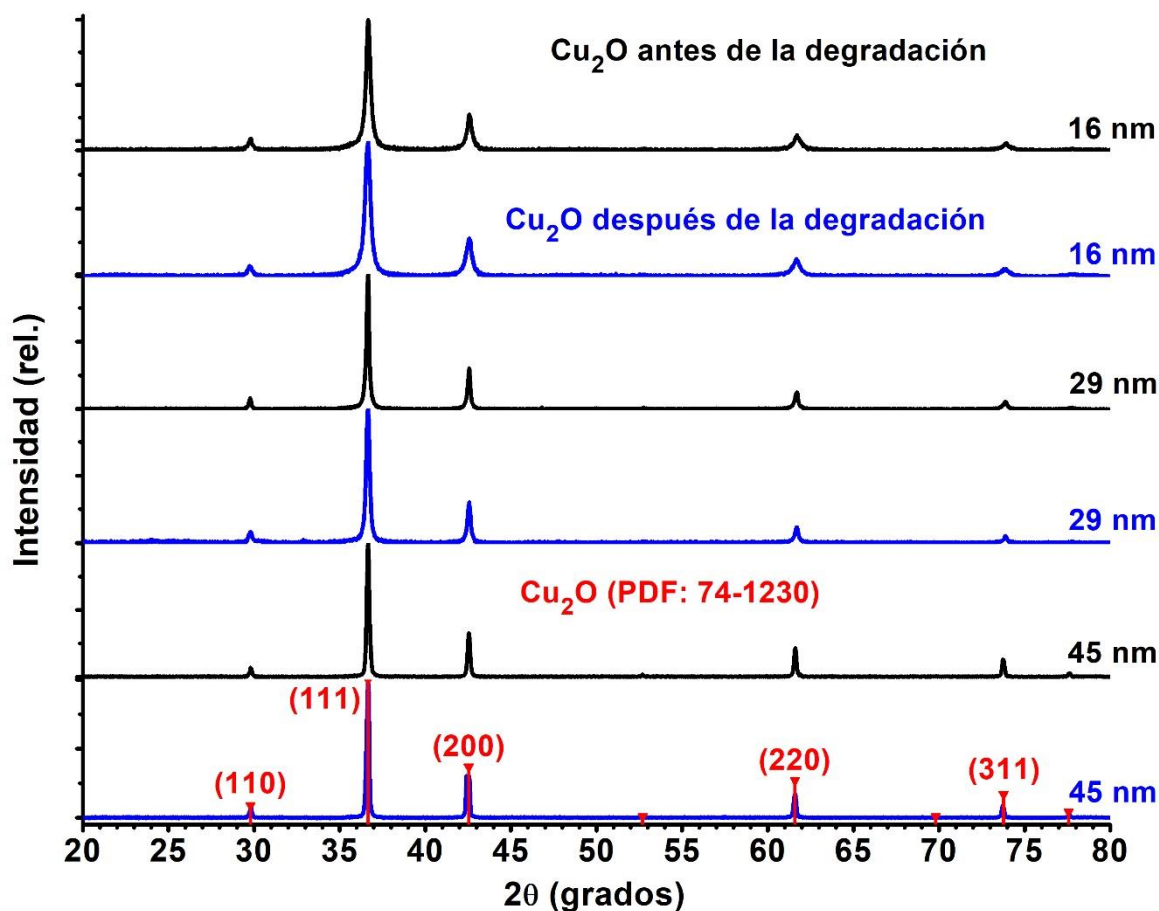


Figura 7. DRX, en polvo, de los tres diferentes tamaños de NPs de Cu_2O utilizadas para la degradación del MP. Los números rojos en paréntesis indican los índices de Miller correspondientes a los planos del Cu_2O , obtenidos del archivo de difracción PDF# 74-1230.

En la Figura 8a se muestra una micrografía de microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) de una NPs de 16 nm aproximadamente, con su transformada de Fourier (Figura 8b) de la región del cuadro en amarillo donde la distancia interplanar de 0.303 nm (Figura 8c) corresponde al plano (111) del Cu_2O . Esas mismas NPs de 16 nm se aglomeran formando una morfología de cubos, Figura 9. Los polvos secos obtenidos es probable que se encuentren aglomerados como los cubos de la Figura 9. Cuando se dispersan en agua para ser usadas en las degradaciones, es más probable que se encuentren como la NP de la Figura 8; esto es debido a que se dispersaron utilizando ultrasonido por 5 minutos antes de usarse en las degradaciones. En

la literatura ya se conoce esta técnica de dispersión por sonicación; donde se utiliza ultrasonido para desagregar polvos y así obtener un mayor número de NPs dispersadas en medio acuoso (Kaur et al., 2017). En la Figura 10 se pueden observar varias NPs de Cu_2O con tamaños incluso menores a 16 nm dispersadas en la rejilla donde se realizaron las micrografías. Es oportuno señalar que las micrografías se obtuvieron sonicando los polvos durante 5 minutos en etanol antes de tomar una alícuota para posteriormente depositar en una rejilla de cobre que se inserta en el equipo de HRTEM.

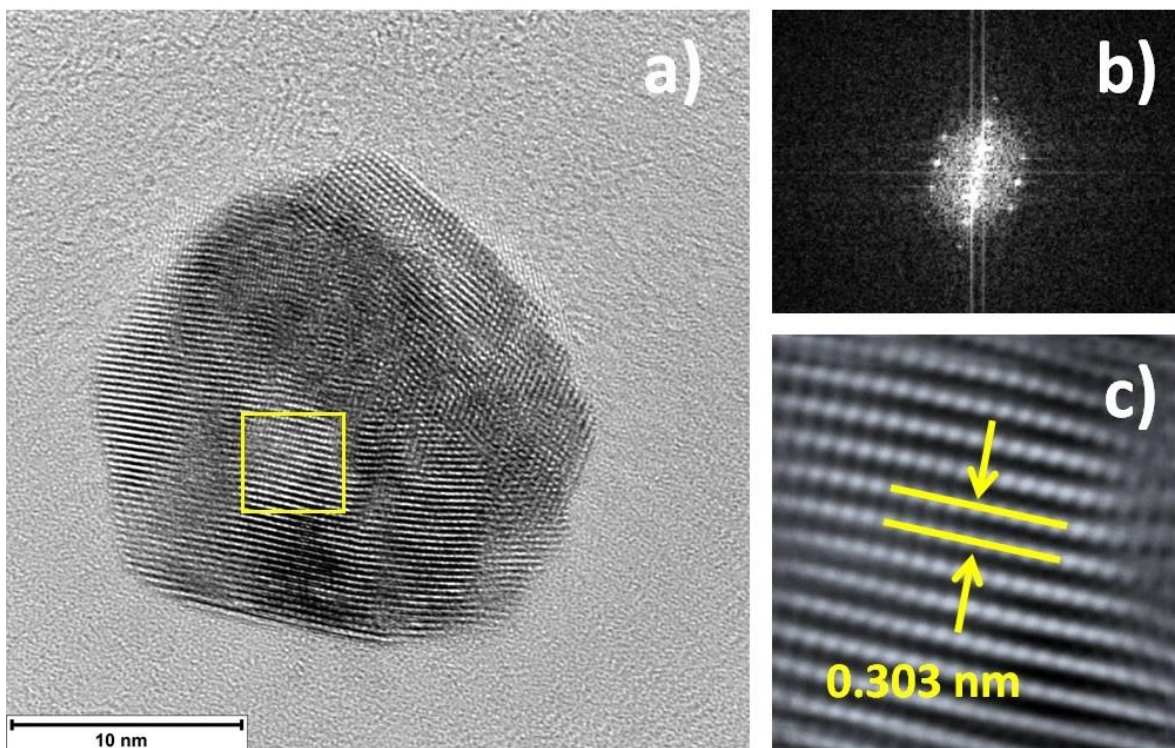


Figura 8. a) Micrografía HRTEM de una nanopartícula de Cu_2O de 16 nm aproximadamente, b) la transformada de Fourier del cuadro en amarillo, c) su distancia interplanar.

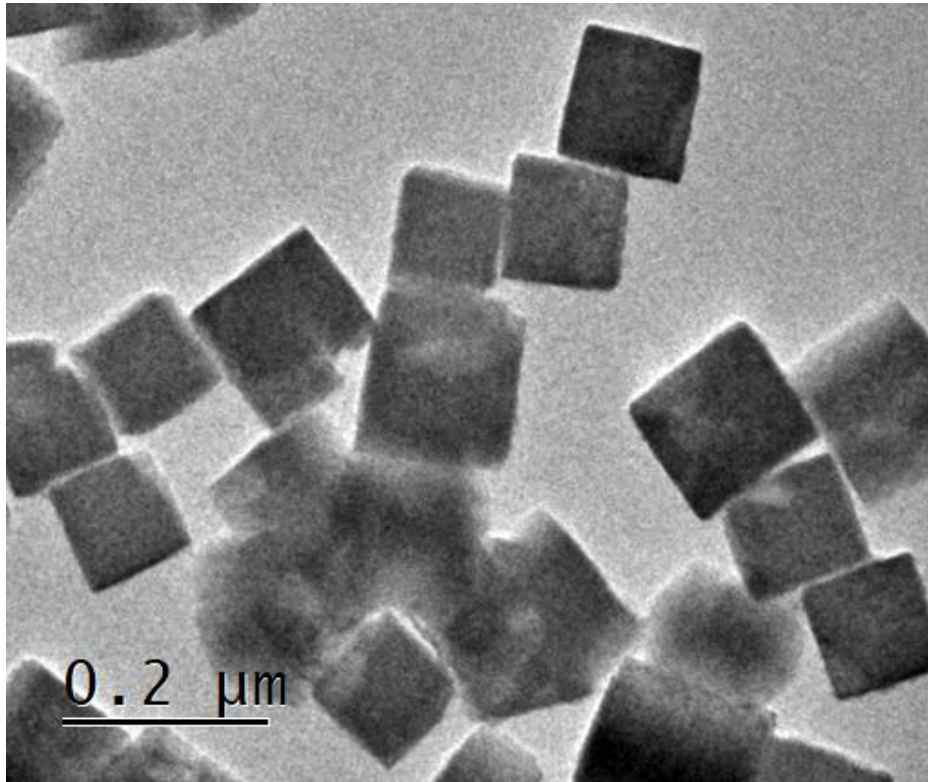


Figura 9 Micrografía TEM que muestra la aglomeración de las nanopartículas de Cu_2O de 16 nm para formar cubos.

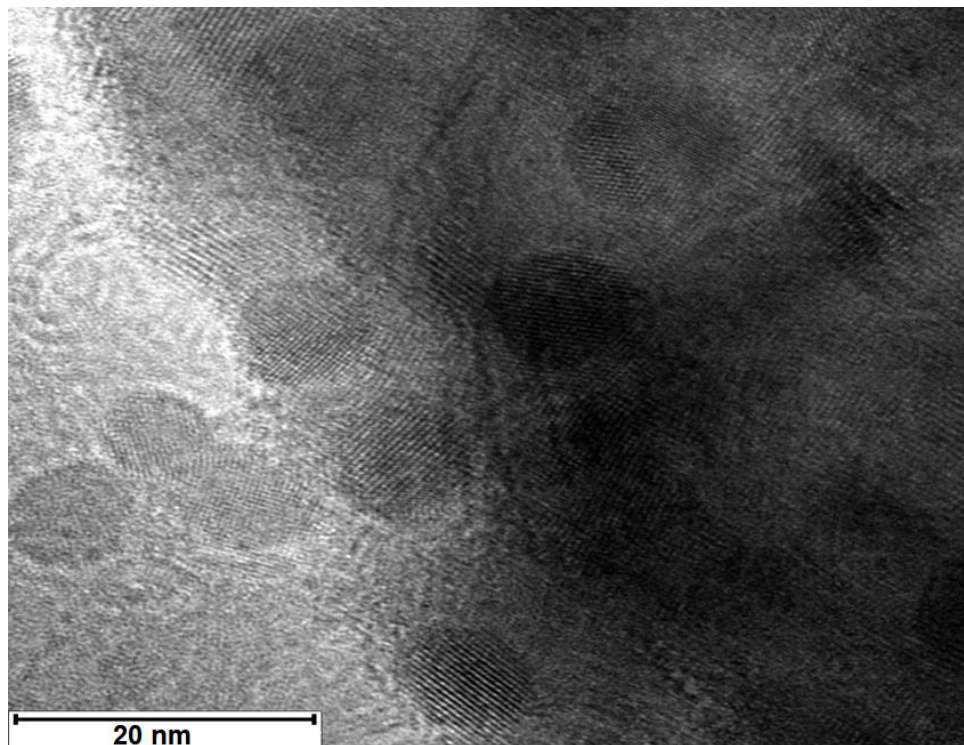


Figura 10. Micrografía HRTEM que muestra varias nanopartículas dispersadas.

5.1.2 Cu_2O en pennies y Cu_2O volumétrico (*bulk*)

De la misma manera se realizaron DRX de los pennies (Figura 11) usados en la degradación del MP así como el material *bulk* (Figura 12). Los difractogramas de la Figura 11 muestran que en el caso de los pennies se oxidan parcialmente por lo que se ve un pico de difracción alrededor de 36° correspondiente al plano (111) del Cu_2O , justo el material que se necesita para que la degradación se lleve a cabo.

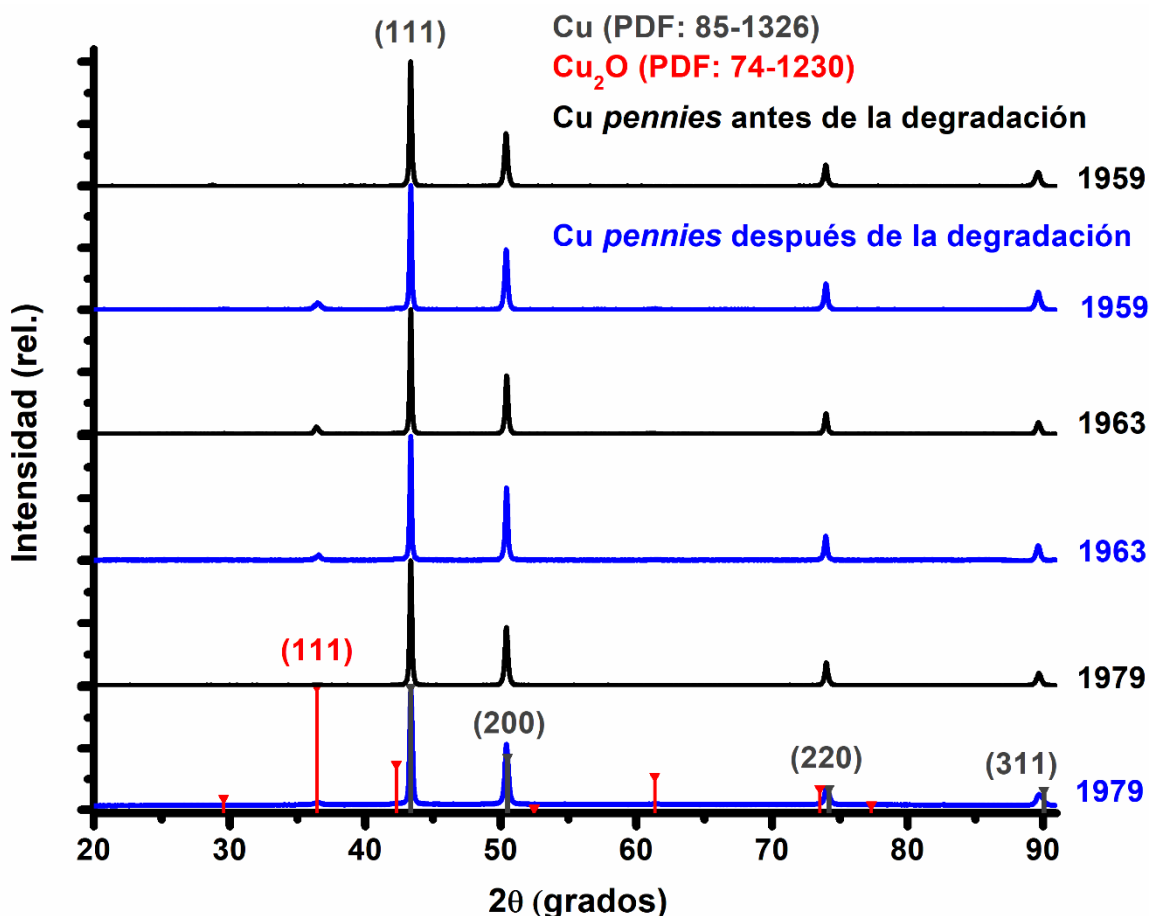


Figura 11. DRX de los pennies usados en la degradación del MP, los números de la derecha corresponden al año en el que los pennies fueron producidos.

En la Figura 12 se puede observar la presencia del óxido cúprico en el material *bulk* de Cu_2O ya que están presentes los picos de difracción en 34° y 37° aproximadamente. La presencia de CuO en el material *bulk* permanece después de la degradación, no se cuantificó pero su presencia no afectó mucho ya que el CuO no reacciona con el MP. Lo único en lo que puede afectar es en el tiempo de degradación ya que si el CuO se encuentra en la superficie del material *bulk*, esto

disminuirá la superficie de Cu_2O disponible para la degradación y como consecuencia aumenta el tiempo de degradación. Este argumento solo es válido si el CuO está en la superficie del Cu_2O , también existe la posibilidad de que no esté en la superficie si no formando una estructura tipo *core-shell* donde el CuO está en centro (*core*) y el Cu_2O lo recubre como una envoltura (*shell*).

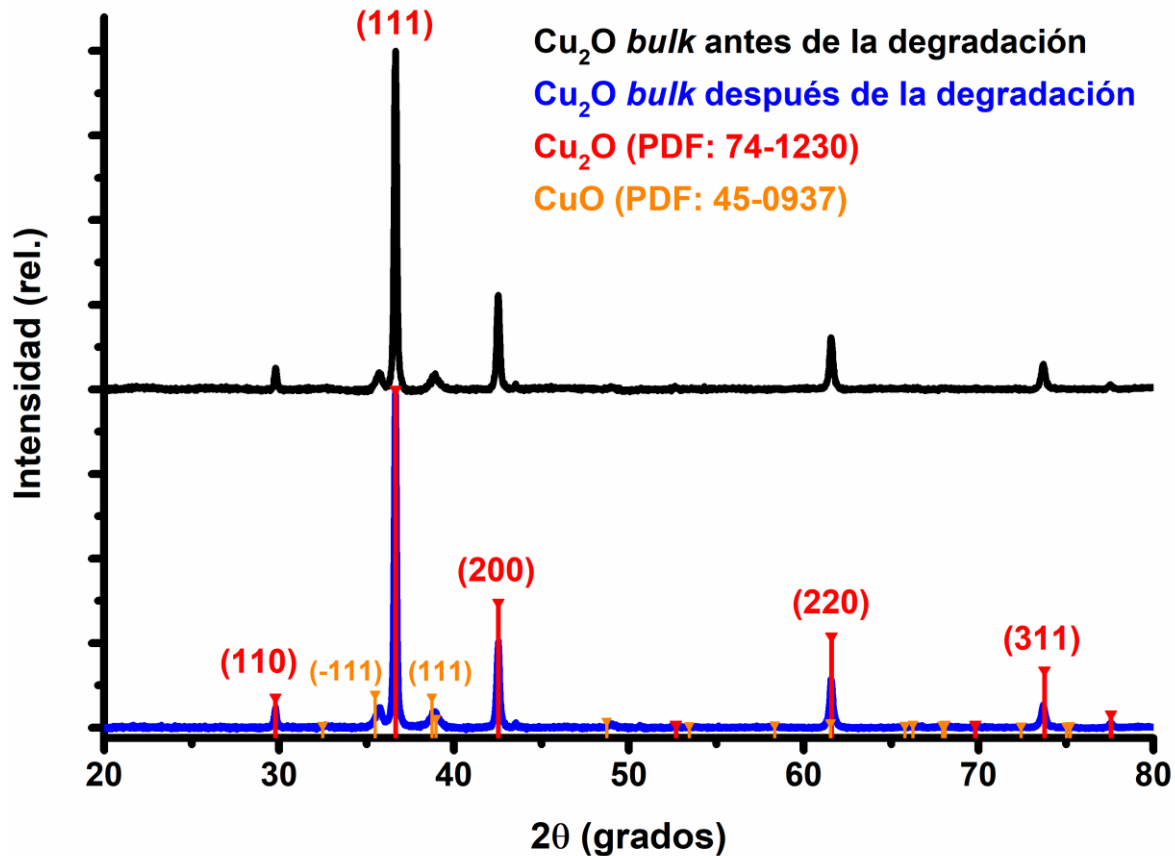


Figura 12. DRX, en polvo, del Cu_2O bulk utilizado en la degradación del EP y MP. Los números rojos en paréntesis indican los índices de Miller correspondientes a los planos del Cu_2O , obtenidos del archivo de difracción PDF# 74-1230; mientras que los anaranjados corresponden a los planos del CuO usando el PDF# 45-0937.

5.1.3 Láminas de Cu_2O

Para la obtención de las láminas de Cu_2O se realizó una oxidación térmica de láminas de cobre metálico, dando como resultado un crecimiento preferencial de los planos (111) y (200) del Cu_2O ; mismos que se pueden evidenciar en la Figura 13. Los resultados más

relevantes de las láminas de Cu_2O fue el hecho que la lámina orientada en el plano (111) sí logró degradar el MP pero la lámina orientada en (200) no logró degradar el MP por lo que los resultados indican que hay una dependencia de las facetas de Cu_2O en la degradación. Este resultado no es nuevo ya que hay trabajos en la literatura que reportan este fenómeno (Huang and Lin, 2012; Pal et al., 2013; Xu et al., 2006), lo importante es la razón por lo que unos planos son activos, como el (111), mientras otros son pasivos, como el (200). La explicación más relevante sobre este fenómeno es sobre los átomos que quedan expuestos en la superficie. En el caso del plano (111) quedan cobre y oxígeno expuestos mientras que en plano (200) queda sólo el cobre expuesto.

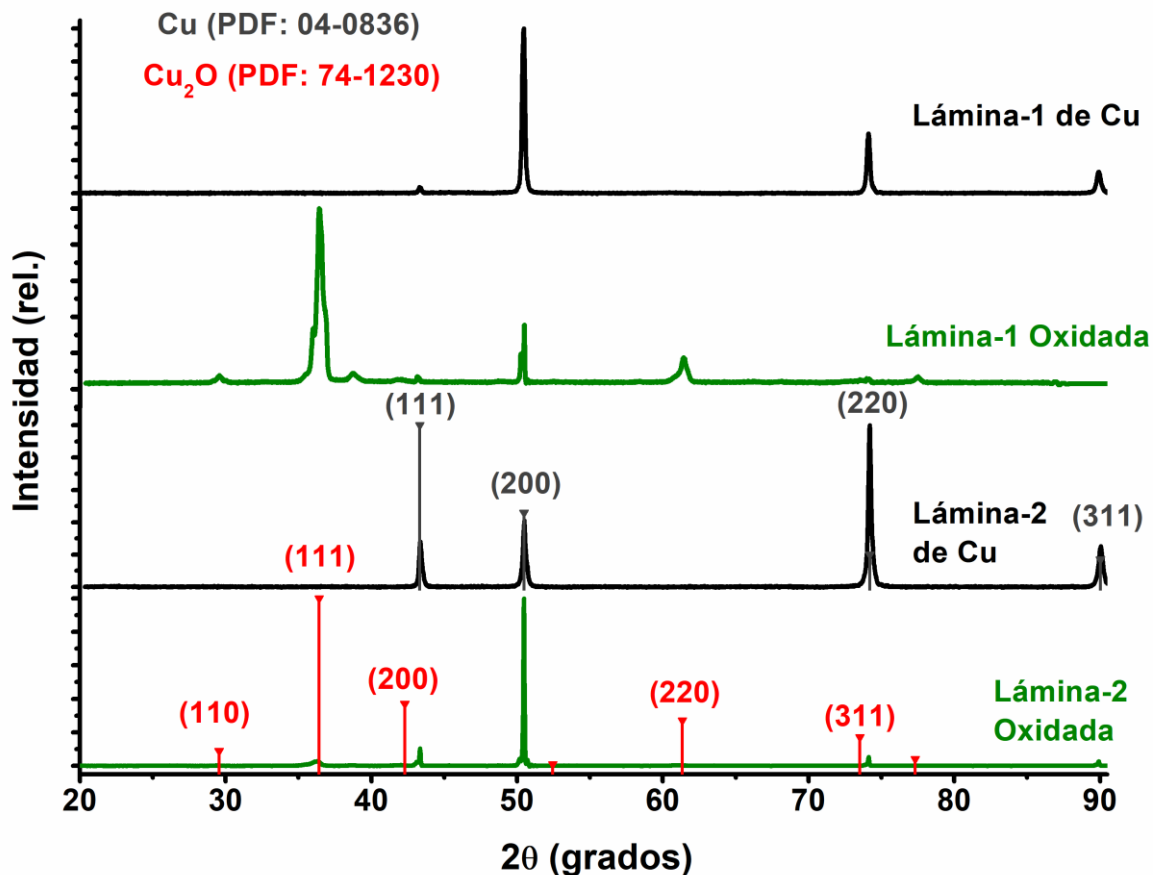


Figura 13. DRX de las láminas de Cu_2O obtenidas por oxidación térmica, los números rojos en paréntesis indican los índices de Miller correspondientes a los planos del Cu_2O , obtenidos del archivo de difracción PDF# 74-1230; mientras que los grises corresponden a los planos del Cu metálico, PDF# 04-0836.

5.2 Análisis Cualitativo de las Degradaciones

5.2.1 RMN de ^{31}P de las degradaciones del MP

Para el análisis cualitativo se utilizó resonancia magnética nuclear de ^{31}P en cloroformo deuterado (CDCl_3) y en agua deuterada (D_2O), Figuras 14 a la 16. Debido a que las reacciones de degradación se hicieron en disolución acuosa, se hizo una separación de los productos de degradación liofilizando. Existen estudios en la literatura que utilizan RMN de ^{31}P como técnica de caracterización para la degradación del MP (Bromberg et al., 2011; Koskela, 2010; Mortimer and Dawsont, 1991; Seger and Maciel, 2006; Silva et al., 2019; Yekta and Sadeghi, 2018), mismas que se utilizaron para la asignación de los desplazamientos químicos (δ) de los productos obtenidos. Los resultados de RMN de ^{31}P para los tres diferentes de tamaños de NPs fueron obtenidos después de 14, 44 y 144 horas de tiempo de degradación utilizando NPs de Cu_2O de 16 nm (Figura 14), 29 nm (Figura 15) y 45 nm (Figura 16); en todos los casos, el espectro de 0 hrs corresponde al MP puro con un desplazamiento químico en 65.6 ppm como está reportado en la literatura (Kuivalainen et al., 2000; Mortimer and Dawsont, 1991; Silva et al., 2019; Yekta and Sadeghi, 2018).

De igual manera, el producto final formado es el dimetilfosfato de hidrógeno (DMFH) con un desplazamiento químico en -4.9 ppm, utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) en todos los casos. De manera similar, el desplazamiento químico en 42.2 ppm corresponde al dimetilfosforotioato ($\text{P}=\text{S}$) de hidrógeno (Yekta and Sadeghi, 2018) que posteriormente se hidroliza para formar el dimetilfosfato ($\text{P}=\text{O}$) de hidrógeno, $\delta = -4.9$ ppm (Quin and Williams, 2004). Debido a la baja solubilidad del DMFH en CDCl_3 , también se usó D_2O como disolvente (Figuras 14 y 16) en el cual se observan dos desplazamientos químicos: uno en -4.3 ppm que corresponde a la forma protonada del DMFH y el otro en 1.6 ppm que pertenece a la forma desprotonada (DMF^-), ambas en equilibrio, (Quin and Williams, 2004) véase Esquema 1 para sus estructuras moleculares correspondientes. Justo uno de los motivos por lo que se hizo el espectro de 144 hrs en D_2O fue para ver ese equilibrio acuoso que no se observa en CDCl_3 .

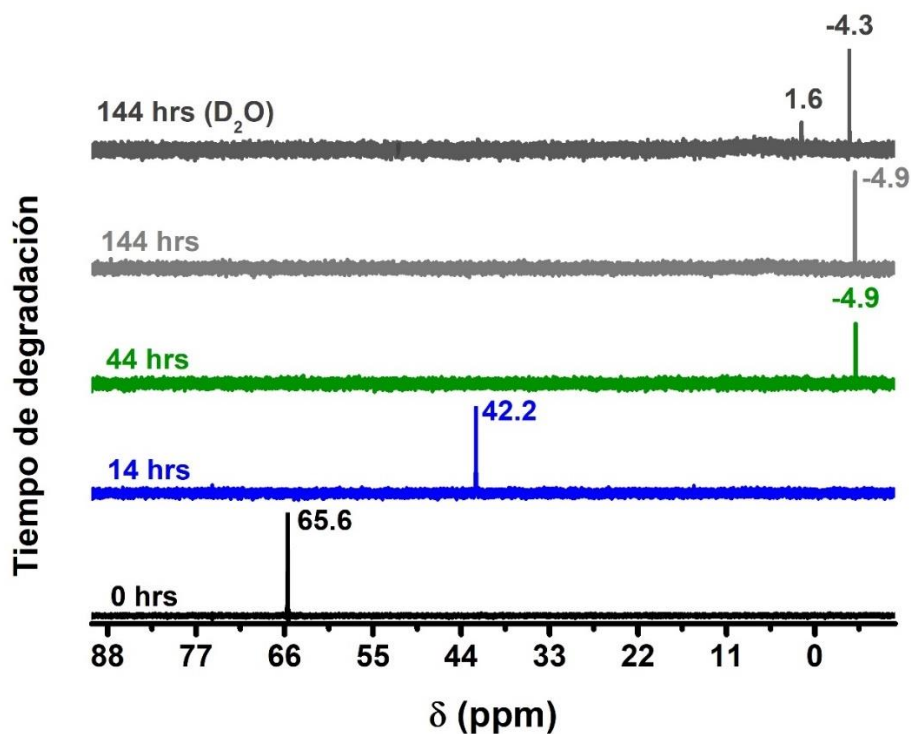


Figura 14. Espectros de RMN de ^{31}P , en CDCl_3 a 400 MHz, de los productos de degradación obtenidos después de diferentes tiempos de reacción cuando se utilizaron NPs de Cu_2O de 16 nm.

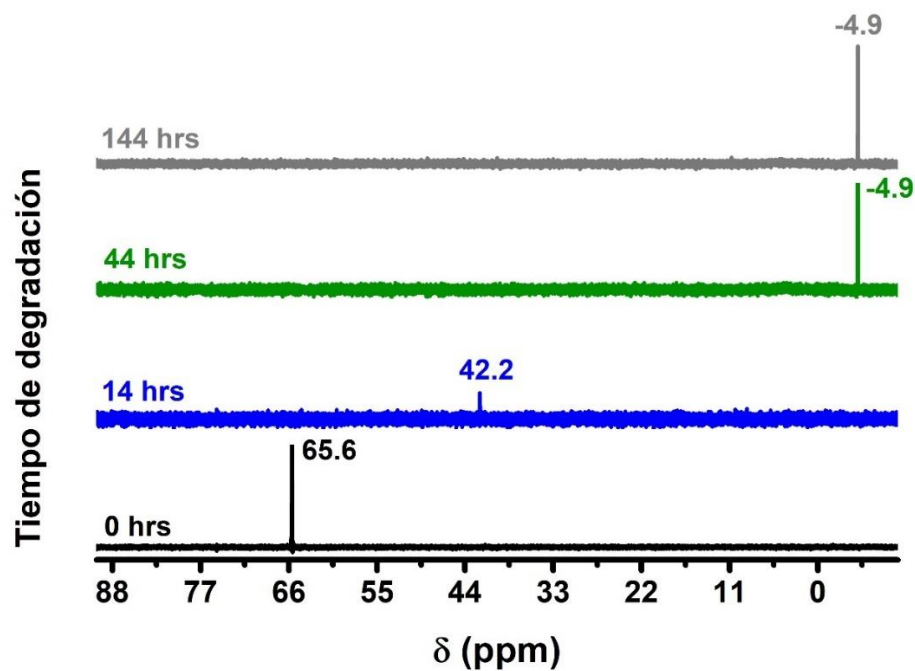


Figura 15. Espectros de RMN de ^{31}P , en CDCl_3 a 400 MHz, de los productos de degradación obtenidos después de diferentes tiempos de reacción cuando se utilizaron NPs de Cu_2O de 29 nm.

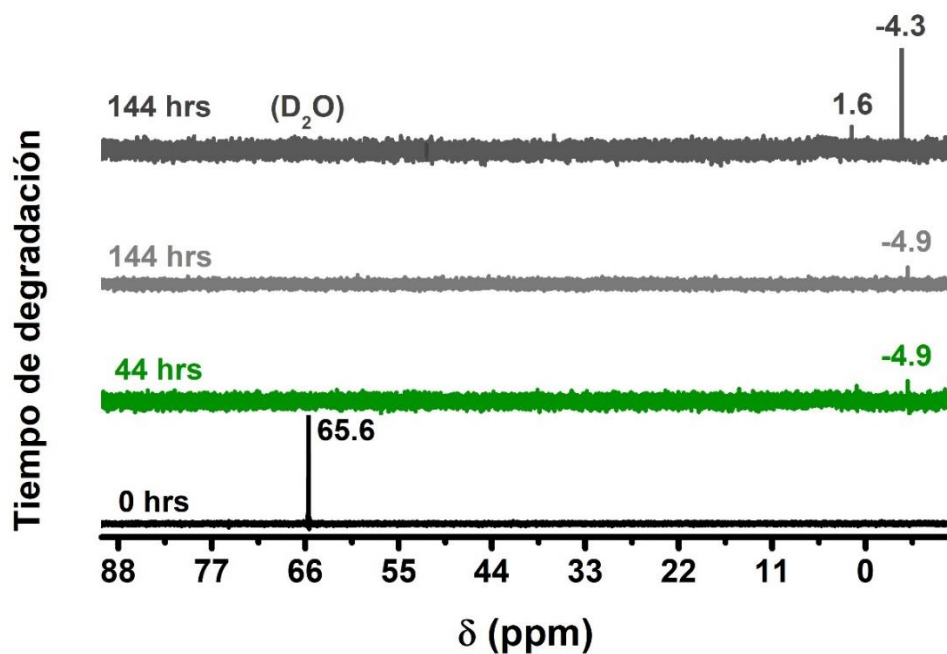


Figura 16. Espectros de RMN de ^{31}P , en CDCl_3 a 400 MHz, de los productos de degradación obtenidos después de diferentes tiempos de reacción cuando se utilizaron NPs de Cu_2O de 45 nm.

Una observación significativa en las Figuras 14–16 es la ausencia del desplazamiento químico del MP en 65.6 ppm después de 14, 44 ó 144 horas de degradación. Esto no significa que todo el MP se haya degradado dentro de esos tiempos de reacción, sino que se atribuye a la técnica utilizada para la deshidratación (liofilización) antes de que se obtuvieran los espectros de RMN. En otras palabras, durante el proceso de liofilización, cuando se elimina el agua bajando la temperatura y la presión, seguido de un aumento de la temperatura, de modo que el agua se elimina por sublimación y, en consecuencia, el metil-paratión también se elimina y, por lo tanto, está ausente en los espectros de RMN. Otra observación importante en los espectros de las Figuras 14–16 es la intensidad del pico en $\delta = 42.2$ ppm, para el caso donde se usaron NPs de 16 nm se ve más intenso, mientras que en las de 29 nm está menos intenso y las de 45 nm no se observa. Esto implica que el tamaño de NPs influye en los tiempos de degradación, sin embargo, RMN no es la técnica más adecuada para realizar un seguimiento de los tiempos de degradación.

5.2.2 RMN de ^1H de las degradaciones del MP

La RMN de hidrógeno-1, usando D_2O como disolvente, de los productos de degradación solo se realizó cuando se usaron NPs de Cu_2O de 29 nm en la degradación (Figura 17); se puede observar que los desplazamientos químicos en 6.8 y 8.1 ppm pertenecen a los protones acoplados (d, $J=9\text{Hz}$) del 4-nitrofenol (4-NF). Los desplazamientos en 3.45 y 3.48 ppm son de los grupos metilo del DMFH que muestran acoplamiento al fósforo, y el desplazamiento de 4.65 ppm se debe al HDO producido por el intercambio de deuterio con el grupo hidroxilo del 4-NF. La razón por la que se usó D_2O como disolvente en RMN de ^1H en lugar de CDCl_3 como en ^{31}P es que tanto el 4-nitrofenol como el dimetilfosfato de hidrógeno son más solubles en agua que en cloroformo, pero el metil-paratión es más soluble en CDCl_3 . El esquema 1 muestra la posible ruta de degradación del MP considerando todos los resultados de RMN obtenidos, así como sus desplazamientos químicos de ^1H y ^{31}P .

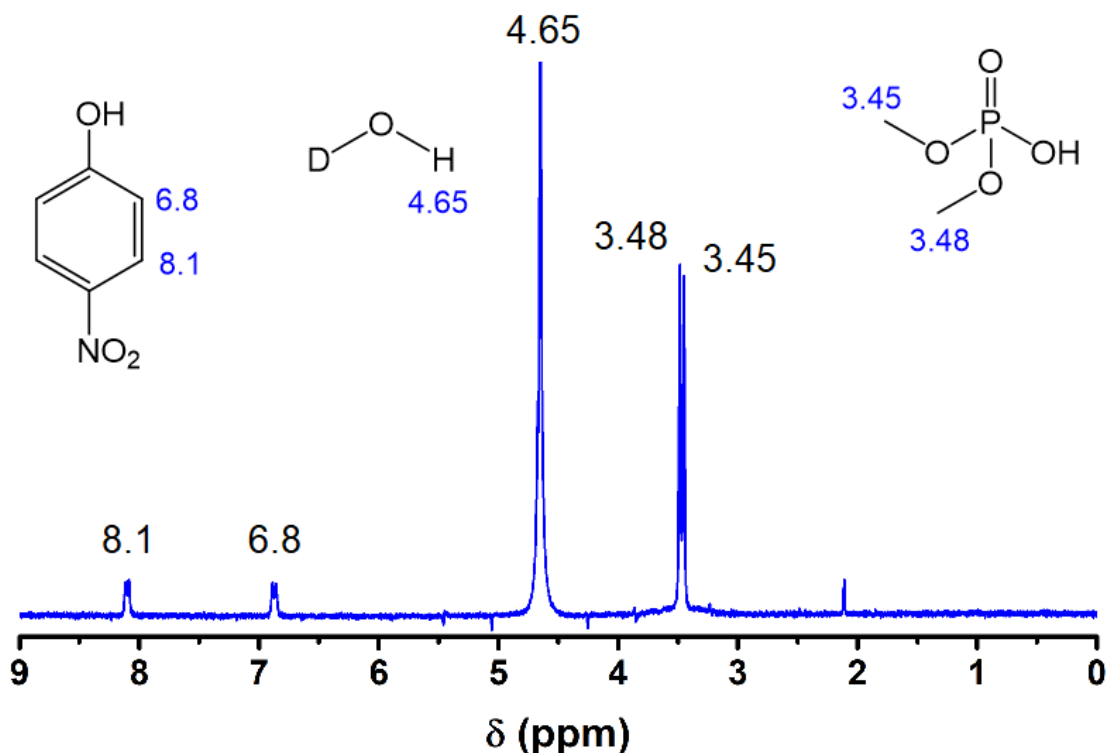
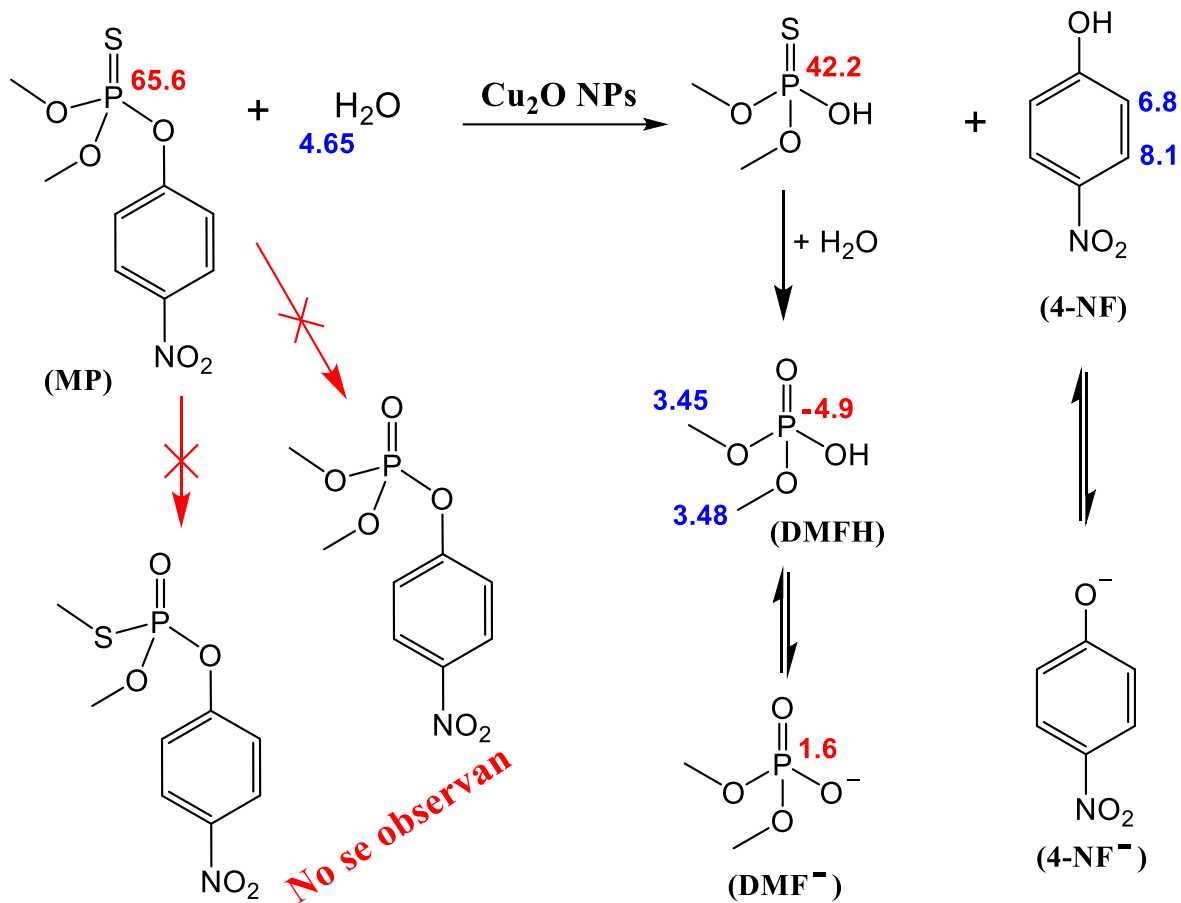


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H , en D_2O a 400 MHz, de los productos de degradación obtenidos después de 144 horas de reacción cuando se utilizaron NPs de Cu_2O de 29 nm. Los números en azul indican los desplazamientos químicos en partes por millón (ppm).



Esquema 1. Posible ruta de degradación del metil-paratión (MP) con nanopartículas (NPs) de Cu₂O en disolución acuosa para formar el 4-nitrofenol (4-NF) y el dimetilfosfato de hidrógeno (DMFH). Los números en azul indican los desplazamientos químicos (δ) observados en RMN de ¹H expresados en partes por millón (ppm) mientras que los números en rojo corresponden a ³¹P.

5.2.3 RMN de ³¹P de las degradaciones del EP

Con respecto a las degradaciones del etil-paratión, solo se obtuvieron espectros de RMN de ³¹P tomados en CDCl₃ para los casos cuando se utilizaron NPs de 16 nm. Similar al MP, el espectro de 0 hrs corresponde al EP puro ($\delta = 62.0$ ppm); después de 48 horas de degradación se observa la formación del producto de hidrólisis llamado dietilfosforotioato (P=S) de hidrógeno ($\delta = 38.8$ ppm) que posteriormente se vuelve a hidrolizar para formar el dietilfosfato (P=O) de hidrógeno ($\delta = -7.2$ ppm) en 71 horas. Comparando los espectros

de RMN de ^{31}P del MP y EP, se puede ver que el grupo etilo hace que los desplazamientos químicos del fósforo se recorran 3.6 ppm, aproximadamente, a campo alto con respecto al MP. Esto implica que los hidrógenos del etilo se acoplan más fuertemente al fósforo que los hidrógenos del metilo.

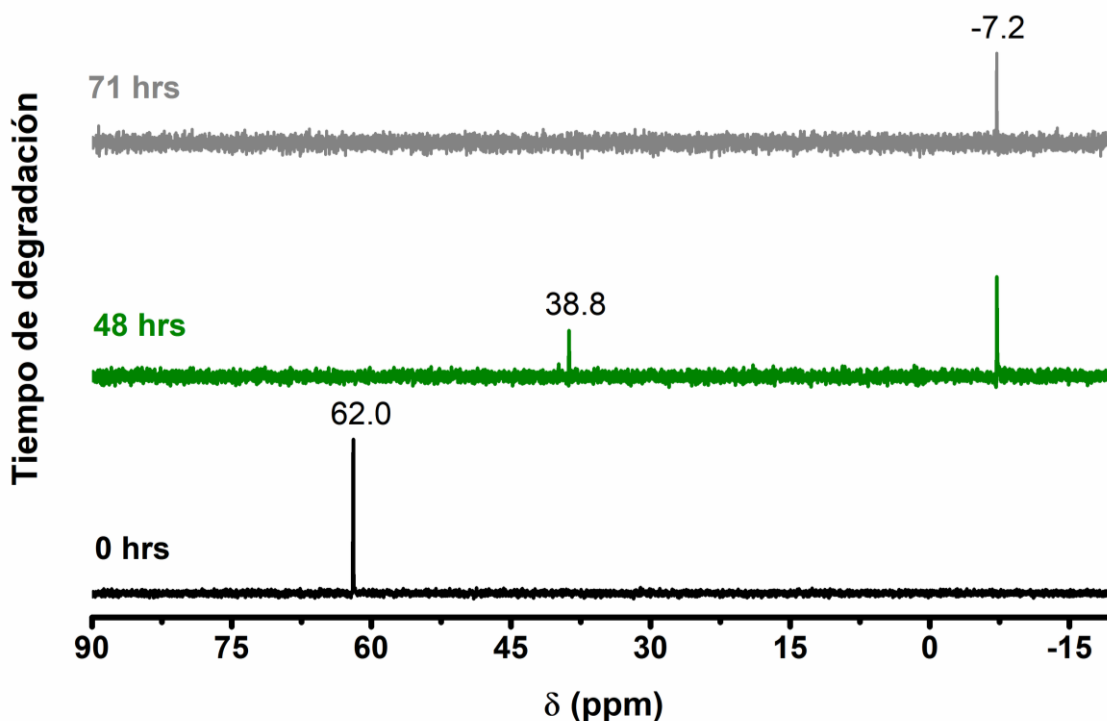
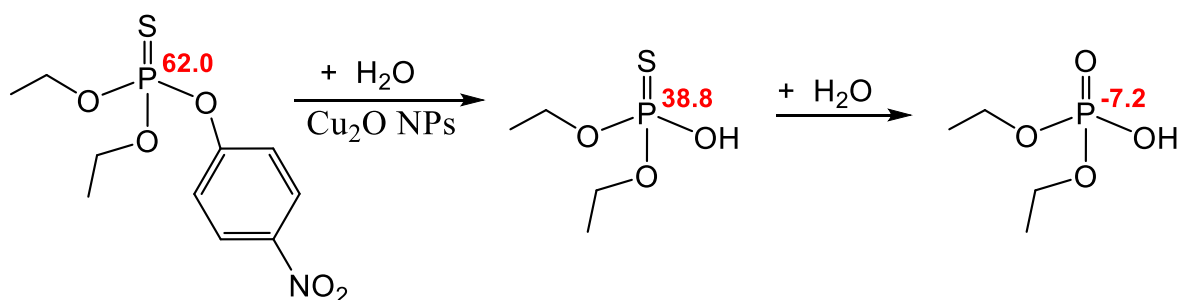


Figura 18. Espectros de RMN de ^{31}P , en CDCl_3 a 400 MHz, de los productos de degradación obtenidos después de diferentes tiempos de reacción cuando se utilizaron NPs de Cu_2O de 16 nm.



Esquema 2. Posible ruta de degradación del etil-paratión (izquierda) con nanopartículas (NPs) de Cu_2O en disolución acuosa para formar el dietil fosfortioato de hidrógeno (centro) y finalmente el dietilfosfato de hidrógeno (derecha). Los números en rojo corresponden a los desplazamientos químicos observados en RMN de ^{31}P expresados en partes por millón.

5.3 Análisis Cuantitativo de las Degradaciones

5.3.1 Coeficientes de Absorción Molar

Los resultados de RMN indican que uno de los productos de degradación obtenidos es el 4-NF. La presencia del 4-nitrofenol como un producto de la degradación tiene dos implicaciones importantes: una es que la degradación es una reacción de hidrólisis que se lleva a cabo mediante sustitución nucleofílica en fósforo ($S_N@P$) utilizando nuestras condiciones de reacción y no en el carbono alifático o aromático como lo han reportado otros autores, (Liu et al., 2015; Silva et al., 2019) y la segunda es que el 4-NF hace que la cuantificación de la degradación sea mucho más fácil porque el 4-NF absorbe luz en la región UV-visible, por lo tanto, la espectroscopía se puede usar junto con la ley de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$). Utilizando esta ley, los coeficientes de absorción molar se determinaron preparando disoluciones acuosas de diferentes concentraciones molares de 4-NF a pH=3 y 4-nitrofenolato (4-NF⁻) a pH=11; seguido de su medición de absorbancia fijando la longitud de onda (λ) en 317.8 nm para el 4-NF y 400.5 nm para el 4-NF⁻ (véase Figura 19), el paso óptico también se fijó en 1 cm. Es oportuno señalar que el 4-nitrofenol no se sintetizó, se compró en Sigma-Aldrich de pureza mayor o igual a 99.9%.

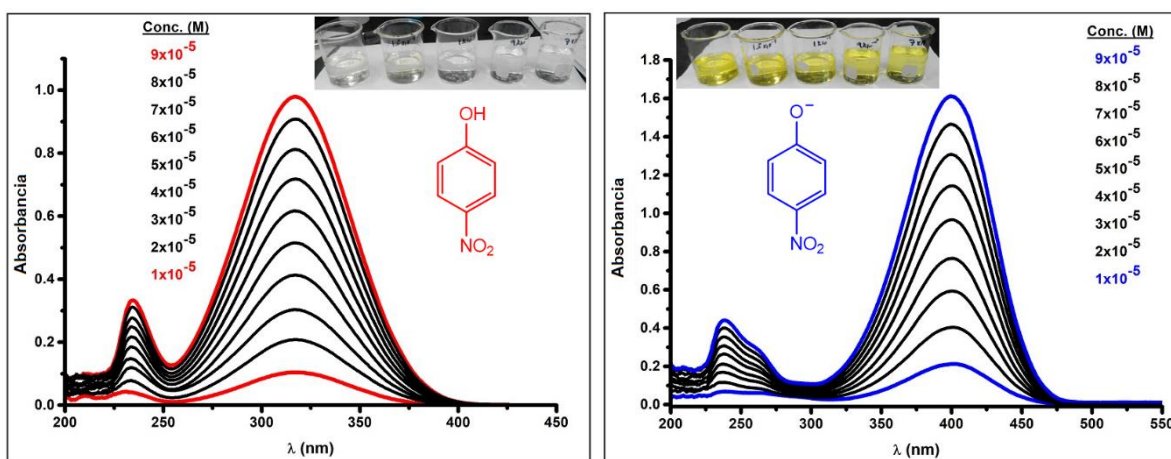


Figura 19. Espectros de absorción de diferentes concentraciones del 4-nitrofenol (4-NF) a pH = 3 y el 4-nitrofenolato (4-NF⁻) a pH = 11, en agua.

La ley de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$) nos dice que la absorbancia (A) es linealmente proporcional a la concentración de una disolución (c)

fijando una longitud de paso óptico (l); el coeficiente de absorción molar (ϵ) se obtiene de la pendiente de la recta. Los resultados de la absorbancia con respecto a la concentración molar se presentan en la Figura 20, donde la pendiente es el coeficiente de absorción molar y se determinó que es: $\epsilon = 10080 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ para el 4-nitrofenol, $\epsilon' = 17632 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ para el 4-nitrofenolato. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura (Bowers et al., 1980; Silva et al., 2019).

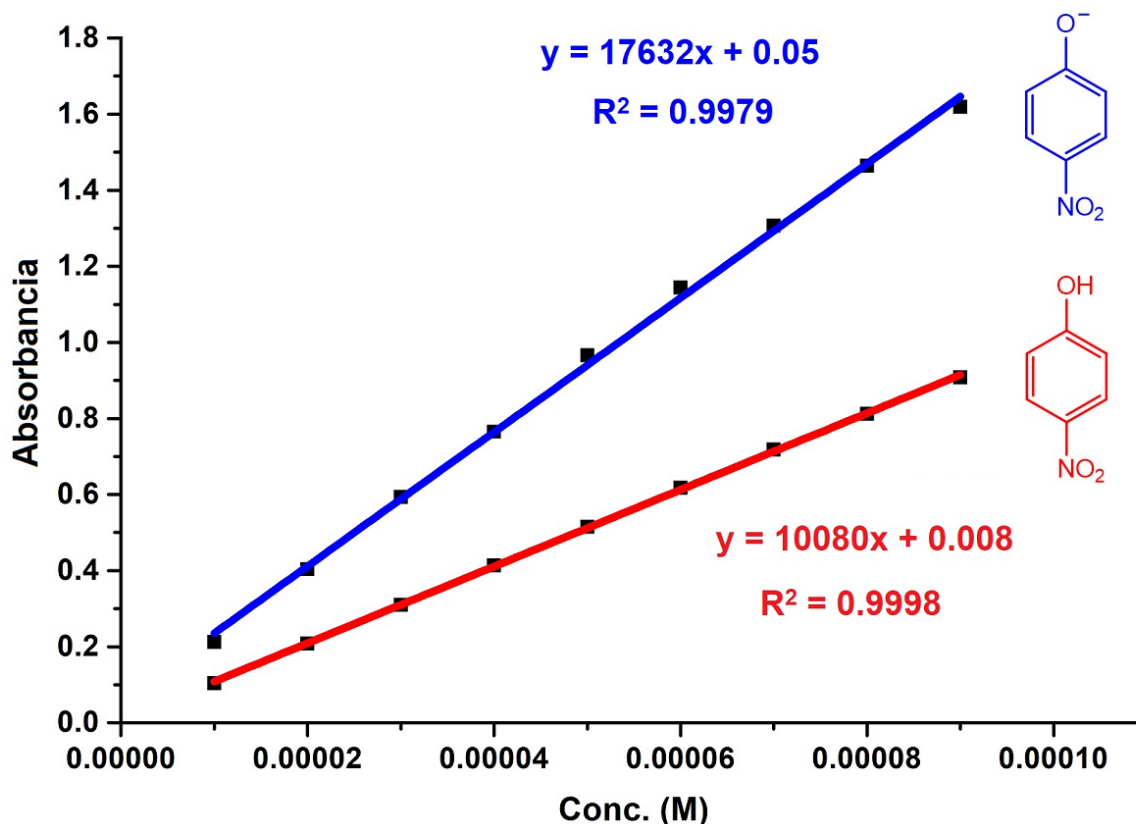


Figura 20. Gráficas de los ajustes lineales, que cumplen la ley de Beer-Lambert para la relación entre la concentración molar y absorbancia del 4-NF ($\lambda = 317.8 \text{ nm}$, $\text{pH} = 3$) y el 4-NF⁻ ($\lambda = 400.5 \text{ nm}$, $\text{pH} = 11$).

Los valores obtenidos de los coeficientes de absorción molar se utilizaron para determinar las concentraciones del 4-NF y 4-NF⁻ en las degradaciones del MP y EP ya que ambas sustancias generan el 4-NF como producto principal y éste siempre se encuentra en equilibrio químico con el 4-NF⁻ en disolución acuosa ($\text{pK}_a = 7.15$).

5.3.2 Degradaciones del MP con NPs de Cu₂O

Las Figuras 21–23 son los espectros UV-vis de las degradaciones del MP con diferentes tamaños de NP, los tiempos de degradación se indican con diversos colores (ver figuras). La banda alrededor de 280 nm corresponde al MP, la banda alrededor de 320 nm a 4-NF, y la banda alrededor de 400 nm a 4-NF⁻. La banda de absorción a 400 nm proporciona un color amarillo brillante que se puede utilizar para determinar visualmente que se está produciendo la degradación, el color amarillo se intensifica a medida que aumenta el tiempo de degradación. Dado que la absorbancia depende de la concentración molar de las sustancias (ley de Beer-Lambert), se puede ver que la intensidad de la banda a 280 nm comienza a disminuir al aumentar el tiempo de degradación mientras que las bandas a 320 nm y 400 nm aumentan; este resultado era esperado, lo interesante son las intensidades relativas entre el 4-nitrofenol (320 nm) y el 4-nitrofenolato (400 nm); son diferentes dependiendo del tamaño de las NPs (Figuras 21–23), cuanto menor es el tamaño de las nanopartículas, mayor es la concentración de 4-nitrofenolato con respecto al 4-nitrofenol. El 4-NF está en equilibrio con el 4-NF⁻ (véase Esquema 1). Según el principio de Le Chatelier, el equilibrio favorece la formación del 4-NF⁻ en un pH básico; esto significa que las NPs con un tamaño de 16 nm tienen generan una basicidad mayor en el medio porque hay una mayor concentración de 4-NF⁻. En otras palabras, la basicidad del medio aumenta con la disminución del tamaño de NPs de Cu₂O. Este último resultado se explica mejor con el concepto de basicidad de Pearson: los óxidos metálicos con bajo número de oxidación son bases en medio acuoso, por lo que Cu₂O es un óxido metálico básico. Cuando el tamaño de las nanopartículas disminuye, la basicidad del medio aumenta debido a un aumento en su brecha de banda (*band-gap*) de las NPs de Cu₂O (véase Anexo III). La relación entre tamaño de NPs y basicidad del medio se puede observar en la Tabla 9; a menor tamaño de nanopartículas, mayor basicidad y consecuentemente mayor degradación a menor tiempo.

El resultado anterior se puede generalizar a nanopartículas de óxidos metálicos de bajo estado de oxidación: cuanto más pequeñas sean las NPs, mayor es el *band-gap* y, por lo tanto, se convierte en una base

más dura de acuerdo con la teoría de bases y ácidos duros y blandos (HSAB por sus siglas en inglés) de Pearson (Jensen, 1979; Parr and Pearson, 1983). De manera similar, a medida que disminuye el tamaño de NPs, aumenta la relación área de superficie a volumen, así como sus propiedades de basicidad, por lo tanto, la degradación del MP es más rápida. Consecuentemente, la degradación del MP puede extenderse aún más a otros óxidos metálicos como otros autores ya han informado en la literatura (Janos et al., 2014; Kuráñ et al., 2016; Liao et al., 2016; Sharma and Kakkar, 2017; Xiong et al., 2013). De igual manera, se cuentan con resultados de la degradación del MP con óxido de bismuto(III) y óxido de calcio (véase Anexo II).

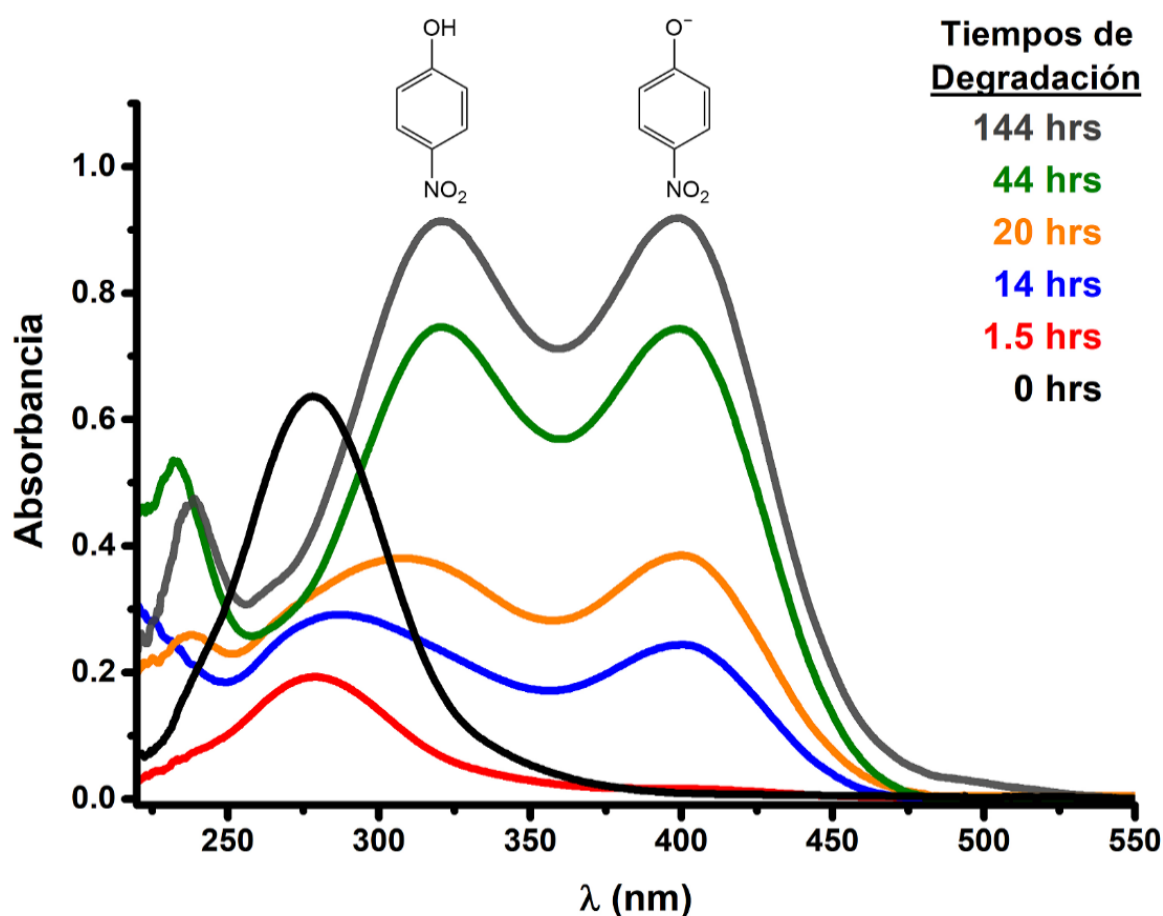


Figura 21. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu_2O de 16 nm; obtenidos a 25 °C.

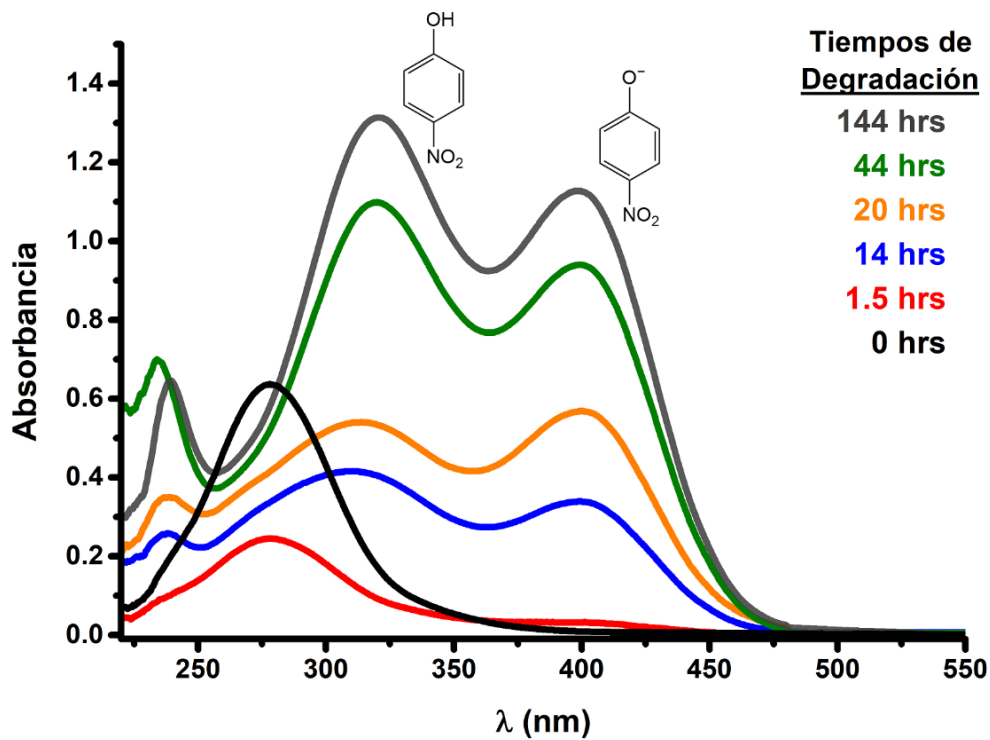


Figura 22. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu₂O de 29 nm; obtenidos a 25 °C.

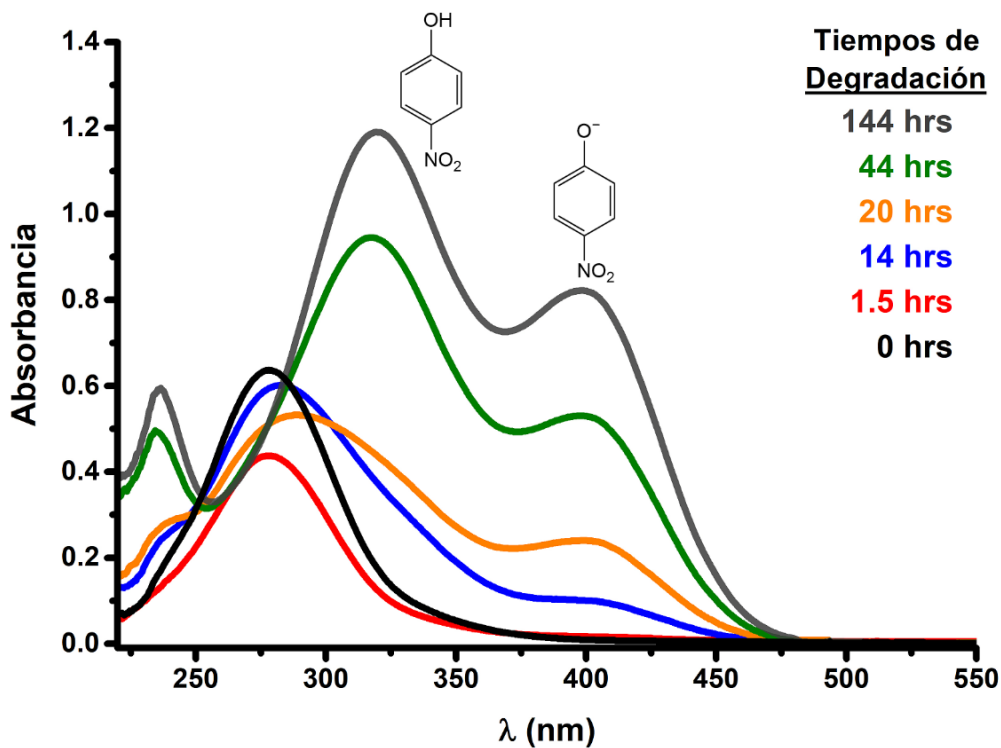


Figura 23. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu₂O de 45 nm; obtenidos a 25 °C.

Tabla 9. pH de las suspensiones acuosas de las diferentes NPs de Cu₂O, así como el MP en disolución acuosa. Las cantidades de Cu₂O se fijaron en 26 mg para todas las muestras.

Muestra	pH
Agua Destilada	5.8
Metil-Paratión	4.9
Cu ₂ O de 45 nm	6.6
Cu ₂ O de 29 nm	6.9
Cu ₂ O de 16 nm	7.1

Es importante señalar que la degradación del MP con NPs de Cu₂O no tarda 144 horas, ese tiempo se utilizó en exceso para determinar la máxima cantidad que se logra degradar. La Figura 24 muestra los porcentajes de degradación del MP con respecto al tiempo de reacción. Dado que el agua es un reactivo que se requiere en las reacciones de degradación y al mismo tiempo es el disolvente utilizado, es prudente asumir una reacción de cinética de pseudo primer orden porque el agua está en exceso con respecto al MP. La degradación del metil-paratión en medio acuoso se logra aproximadamente en un 87% después de 44 horas de tiempo de reacción usando Cu₂O NP de 16 nm, 84% con NP de Cu₂O de 29 nm, y 75% con NP de Cu₂O de 45 nm; todos estos resultados se resumen en la Tabla 10. La medición de UV-vis de 144 horas se utilizó para identificar una degradación completa (100%), considerando que se trataba de un tiempo en exceso y no corresponde al tiempo exacto que se requiere para una degradación completa por lo que se omite el valor de 144 hrs.

Tabla 10. Porcentajes de degradación del metil-paratión, obtenidos utilizando las concentraciones del 4-nitrofenol y 4-nitrofenolato.

Tamaño de Nanopartículas	Degradación en 44 horas a 25 °C
16 nm	87 %
29 nm	84 %
45 nm	75 %

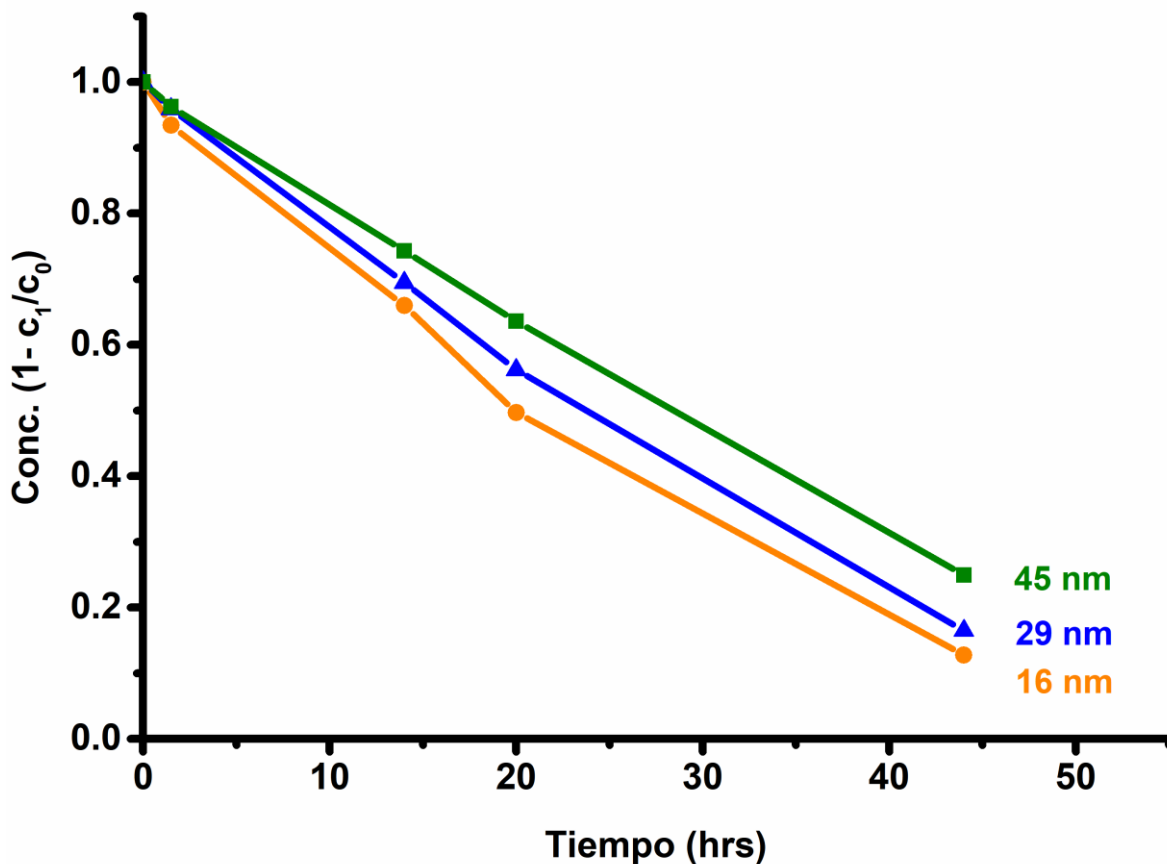


Figura 24. Degradación del metil-paratión con diferentes tamaños de nanopartículas de Cu_2O a 25°C .

En la Figura 24 se puede ver que hay una diferencia significativa en los porcentajes de degradación entre las NPs de 45 nm y las de 29 (diferencia de 9%) pero no hay gran diferencia entre las NPs de 16 nm y las de 29 (diferencia de 3%), la explicación de estos resultados se deja hasta la sección 5.5 de la presente tesis cuando se analice la superficie de estas NPs con XPS y FTIR. Así mismo, un tiempo de degradación de 44 horas, para el MP, parece ser una desventaja de utilizar NPs de Cu_2O pero hay que recordar que el tiempo de vida media del MP en agua es de 213 días (Bromberg et al., 2011) y los tiempos de degradación reportados en la literatura son similares o ligeramente mejores a los del presente trabajo (Bromberg et al., 2011; Janos et al., 2014; Liao et al., 2016; Yekta and Sadeghi, 2018; Zheng et al., 2016).

5.3.3 Degradaciones del MP con Cu₂O bulk y pennies

Al igual que las NPs, se presentan los espectros de absorción de las degradaciones del MP cuando se hicieron con Cu₂O *bulk* (Figura 25) y *pennies* (Figura 26). Una notable diferencia en las degradaciones del MP con el Cu₂O *bulk* y *pennies*, en comparación con las NPs, es los tiempos de degradación y la banda de absorción en 400 nm correspondiente al 4-nitrofenolato.

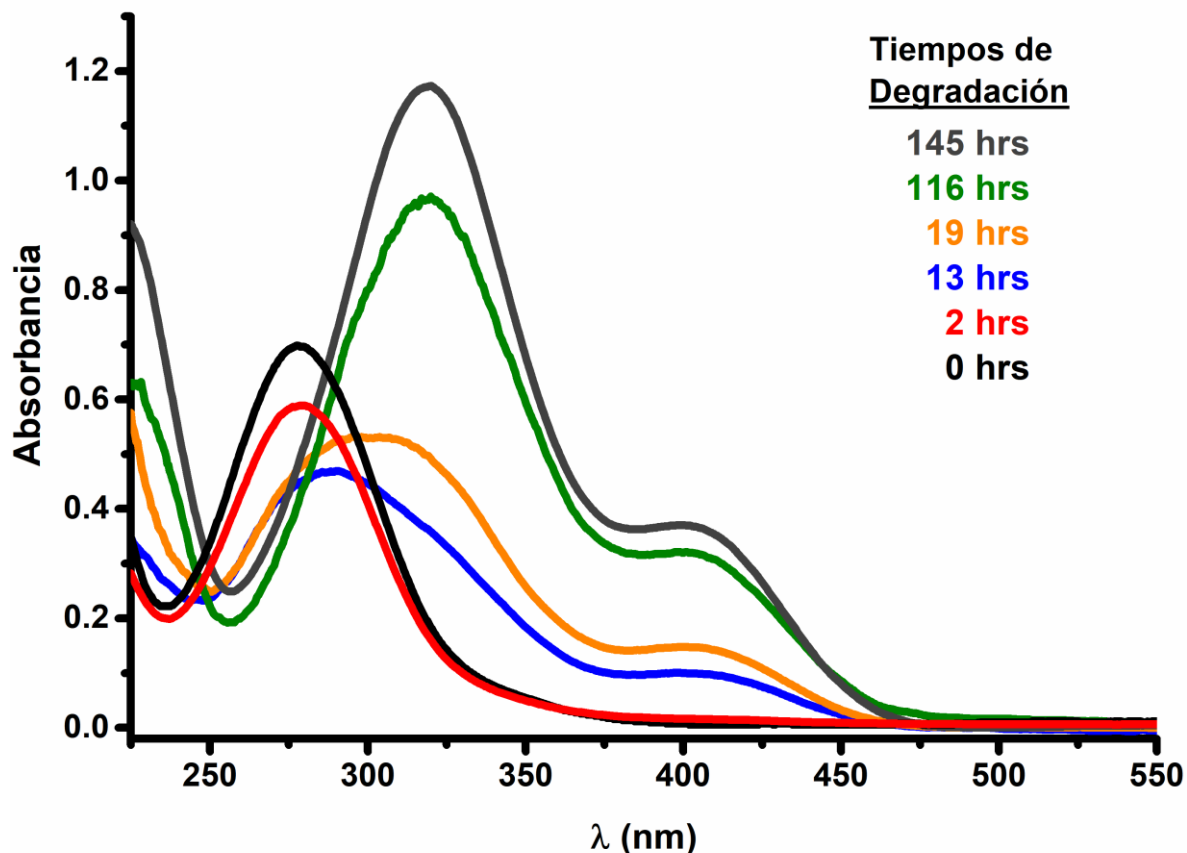


Figura 25. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación, utilizando Cu₂O *bulk*; obtenidos a 25 °C.

En el caso del Cu₂O *bulk*, se logró degradar el 80% del MP en 116 horas, casi 5 días, lo cual representa 3 veces más tiempo que las NPs de 16 nm; de igual forma la relación de intensidades entre la banda del 4-nitrofenol (317 nm) y el 4-nitrofenolato (400 nm) indican que el material *bulk* presenta menor basicidad que las NPs ya que la banda del 4-NF predomina. En el caso del Cu₂O *pennies*, solo se logra degradar el 67% del MP en 144 horas, 6 días, lo que indica que la

reacción es mucho más lenta debido a la casi nula banda del 4-nitrofenolato. De hecho, en la Figura 26 solo se logra ver la banda del 4-NF lo que significa que el equilibrio químico favorece la forma protonada.

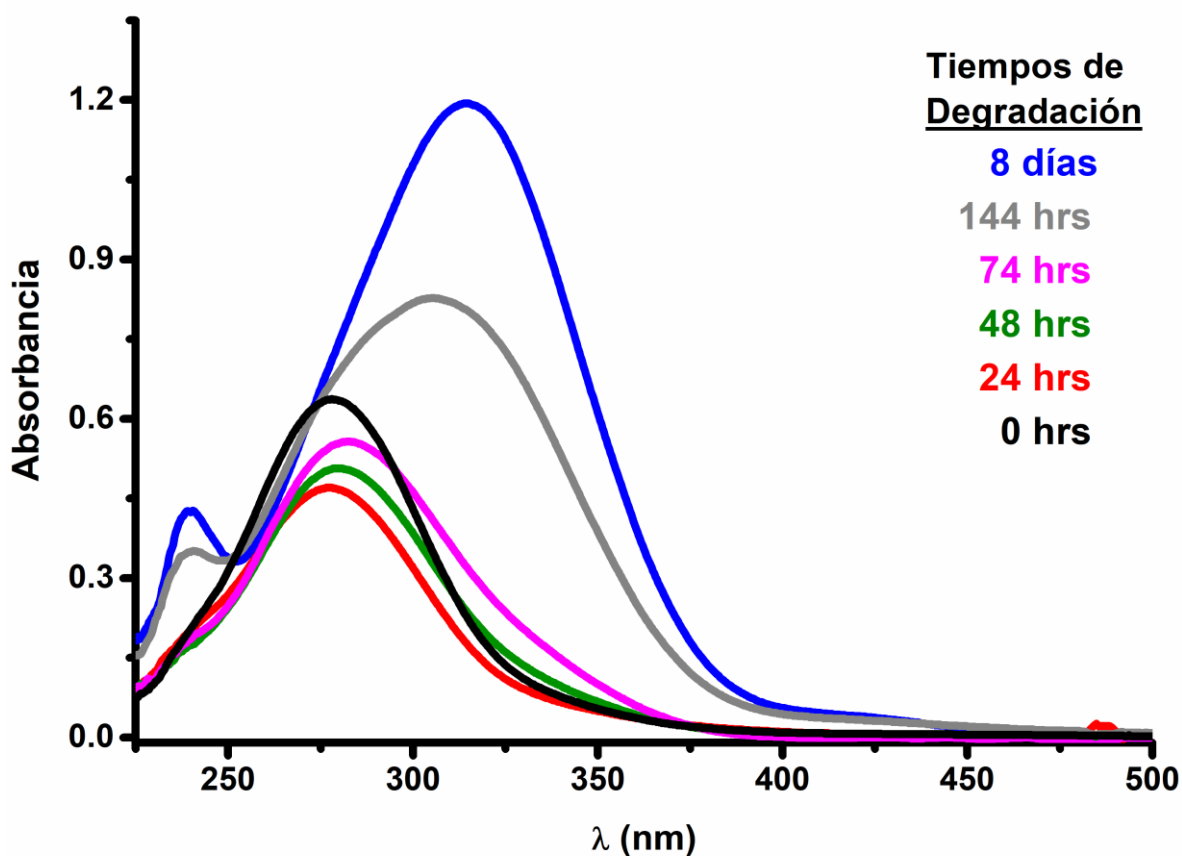


Figura 26. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación, utilizando Cu_2O pennies; obtenidos a 25 °C.

5.3.4 Degradaciones del EP con NPs de Cu_2O

Los resultados para las degradaciones del etil-paratión con NPs de Cu_2O son similares a los del MP, la única diferencia es que el EP es menos soluble que el MP por lo que los espectros presentan menor absorción. Las siguientes 3 figuras corresponden a los espectros de absorción UV-vis del EP cuando se utilizan NPs de Cu_2O en su degradación; Figura 27 cuando se usan NPs de 16 nm, Figura 28 cuando se usan NPs de 29 nm, y Figura 29 cuando se usan NPs de 45 nm. Una observación importante a resaltar es nuevamente la relación de intensidades, en los espectros de EP dicha relación están al revés

ya que hay menos cantidad de 4-nitrofenol con respecto al 4-nitrofenolato; esto se debe a la menor concentración molar inicial del EP debido a su menor solubilidad que el MP.

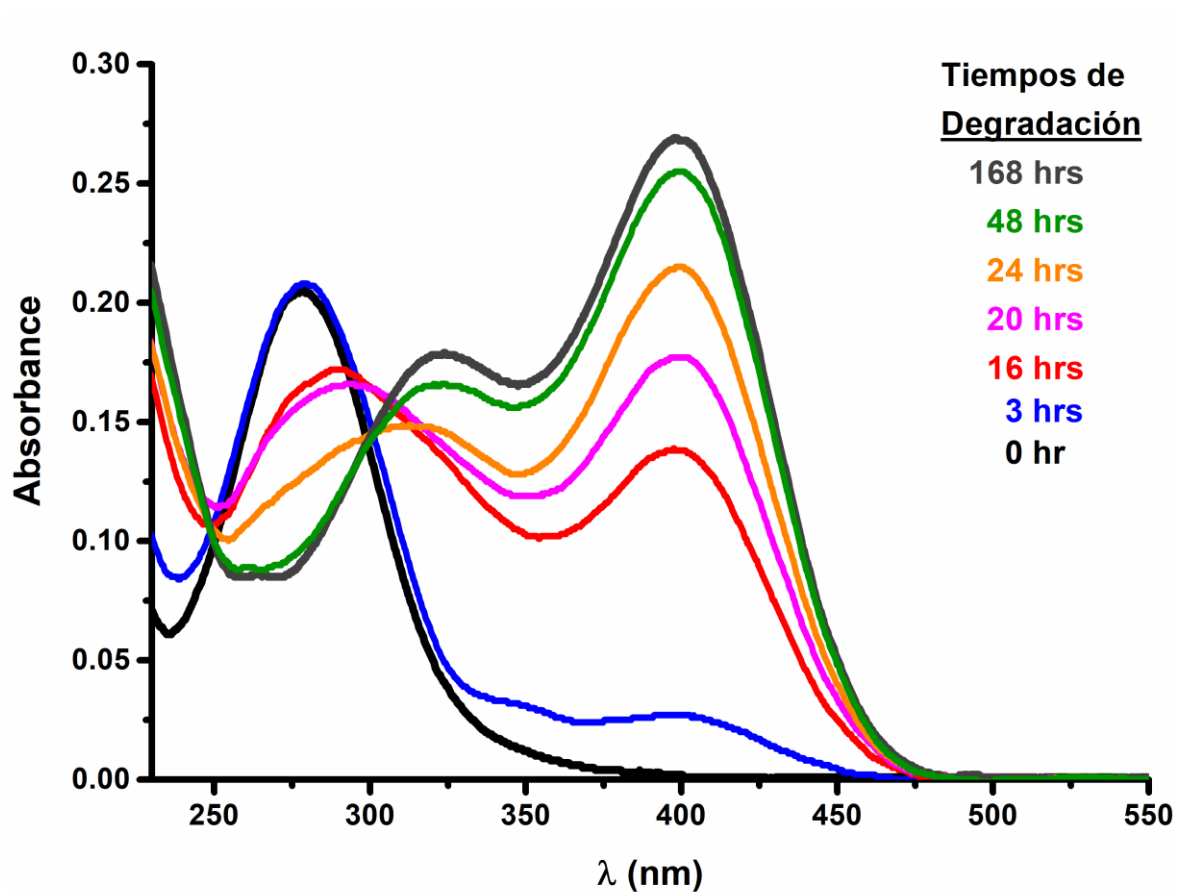


Figura 27. Espectros de absorción UV-vis del EP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu_2O de 16 nm; obtenidos a 25 °C.

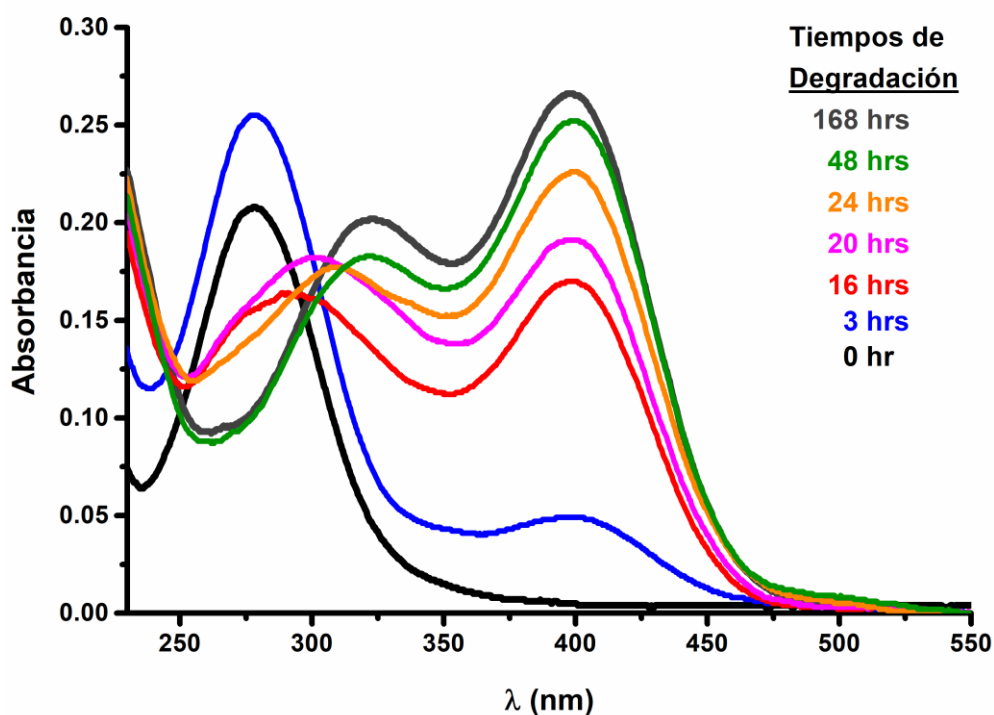


Figura 28. Espectros de absorción UV-vis del EP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu_2O de 29 nm; obtenidos a 25 °C.

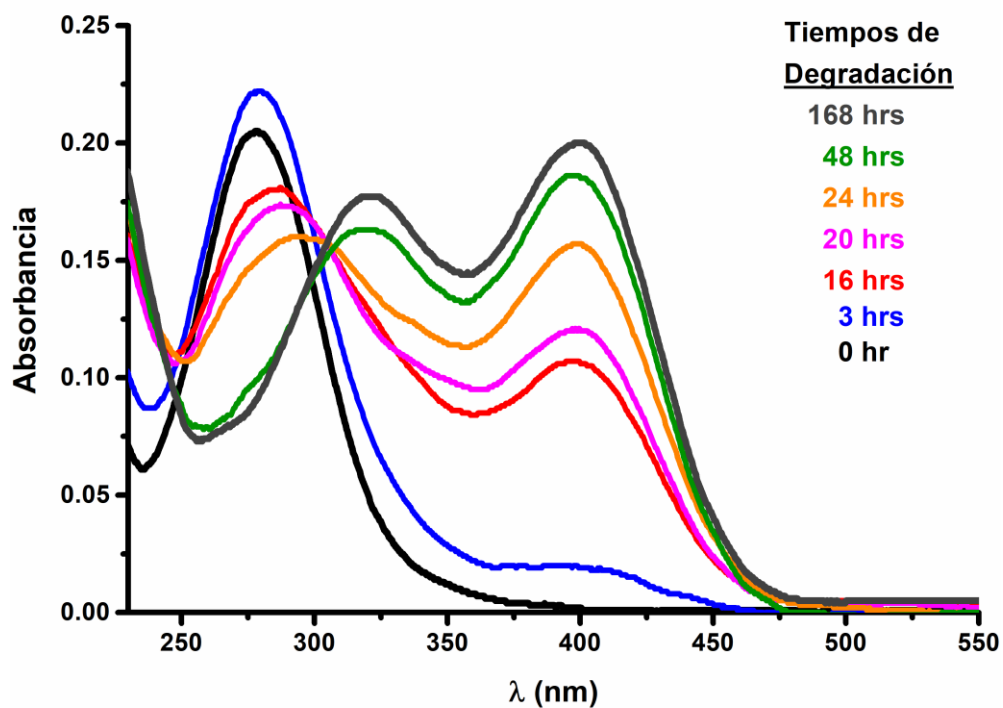


Figura 29. Espectros de absorción UV-vis del EP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu_2O de 45 nm; obtenidos a 25 °C.

5.4 Efecto de la temperatura en la degradación del MP

Todos los resultados presentados anteriormente se realizaron a una temperatura de 25 °C. Adicionalmente se realizó la degradación del MP a 35 °C con NPs de 29 nm debido a que 35 °C es la temperatura promedio en la cual se aplica el MP en los cultivos, los resultados de la absorción UV-vis se muestran en la Figuras 30. Comparando los espectros de la Figura 30 (T = 35 °C) con los de la Figura 22 (T = 25 °C), se puede observar que los tiempos de degradación son menores al aumentar la temperatura. Utilizando la ley de Beer-Lambert, se determinó que en 32 horas de reacción se logró degradar el 89% del MP. De un punto de vista de la cinética esto es esperado ya que a mayor temperatura hay mayor colisiones y consecuentemente mayor degradación. Lo importante de estos resultados es que un ligero aumento de 10 °C en la temperatura disminuyó el tiempo de degradación en 12 horas aproximadamente; ya que a 25 °C y con las mismas NPs, se obtuvo un 84% de degradación en 44 horas.

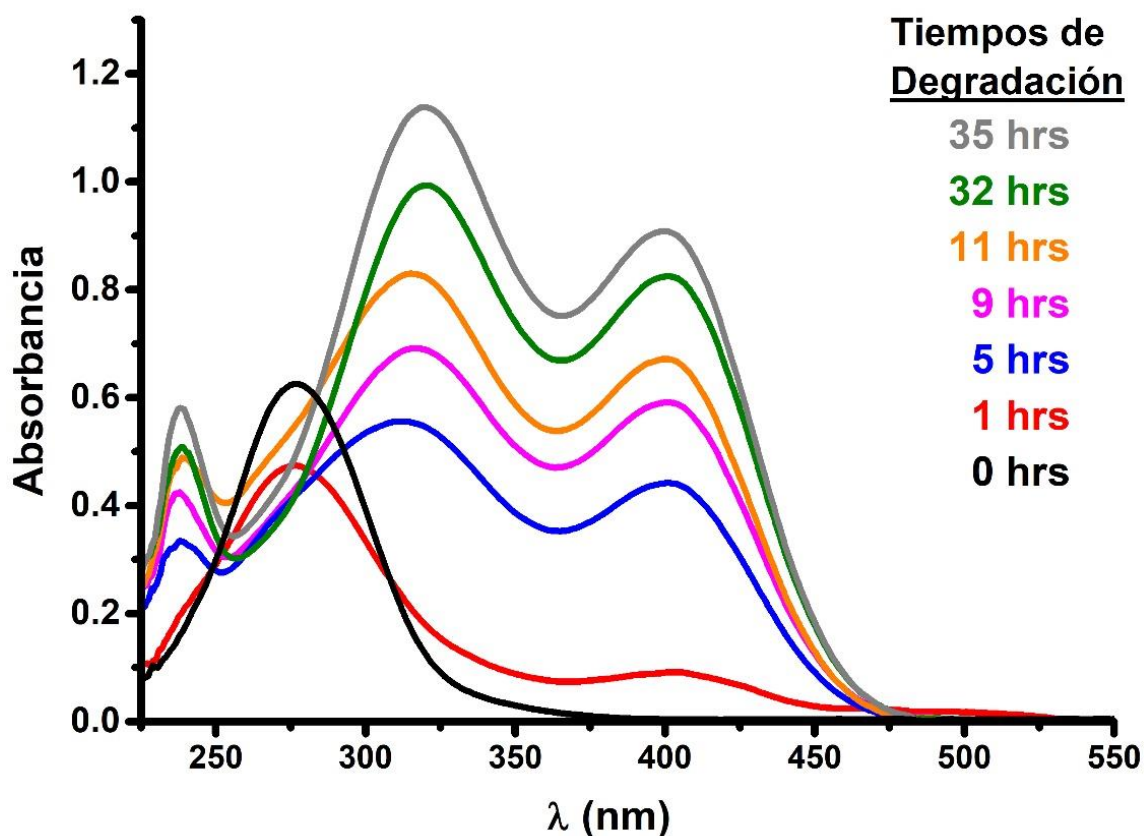


Figura 30. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación, utilizando NPs de Cu_2O de 29 nm; obtenidos a 35 °C.

5.5 Análisis de superficie de las NPs de Cu₂O

Al comparar el porcentaje de degradación con respecto al tamaño de NPs, cabe destacar la pequeña diferencia en el porcentaje de degradación entre las NPs de Cu₂O de 16 nm (87%) y las de 29 nm (84%), pero hay una diferencia mayor entre las NPs de Cu₂O de 29 nm (84%) y 45 nm (75%). Considerando el efecto de tamaño, el porcentaje de degradación debería aumentar con una reducción en el tamaño de NPs. Sin embargo, la diferencia casi inexistente (3%) entre las NPs de 16 nm y 29 nm sugiere la influencia de otros factores diferentes a su tamaño. Para dar un seguimiento de esta pequeña diferencia en el porcentaje de degradación entre las NPs de 16 nm y 29 nm, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). La Figura 31 muestra los espectros XPS de los orbitales Cu 2p (Figura 31a) y O 1s (Figura 31b) obtenidos para las NPs de Cu₂O de 16 nm y 29 nm.

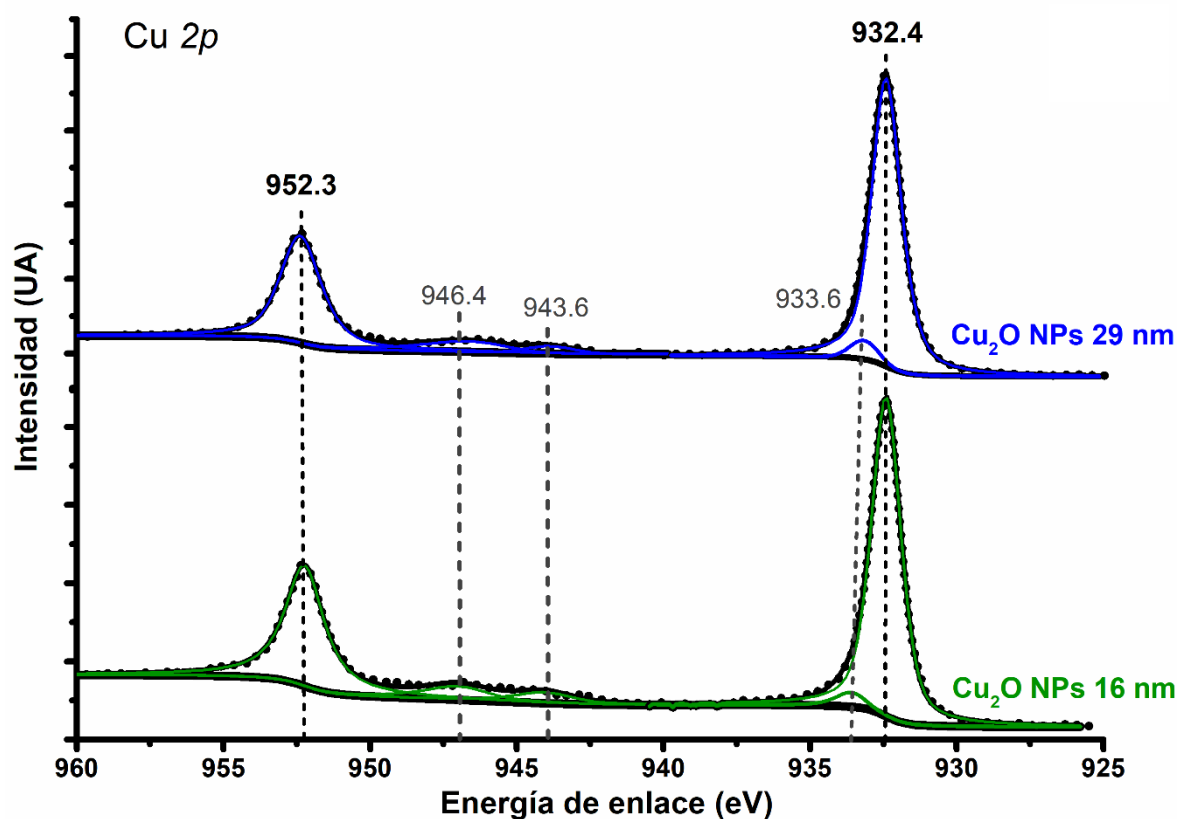


Figura 31. Espectros XPS de las NPs de Cu₂O de 16 nm y 29 nm tomados después de la degradación; correspondientes al orbital Cu 2p.

En la Figura 31, el pico a 932.4 eV se fijó para todas las muestras de modo que coincida con el Cu $2p_{3/2}$ de Cu₂O reportado en la literatura, (Biesinger, 2017; van der Heide, 2012) y el pico a 952.3 eV es la división de la órbita giratoria (*spin-orbit*) correspondiente al $2p_{1/2}$ de Cu₂O. Además, en la Figura 31a hay un pequeño pico a 933.6 eV que se asigna a Cu $2p_{3/2}$ del CuO. Este último pico se colocó en los espectros ajustados porque hay dos picos a 943.6 eV y 946.4 eV que han sido ampliamente aceptados como satélites de sacudida (*shake-up*) del orbital Cu $2p$ y, por lo tanto, implican la presencia de CuO.

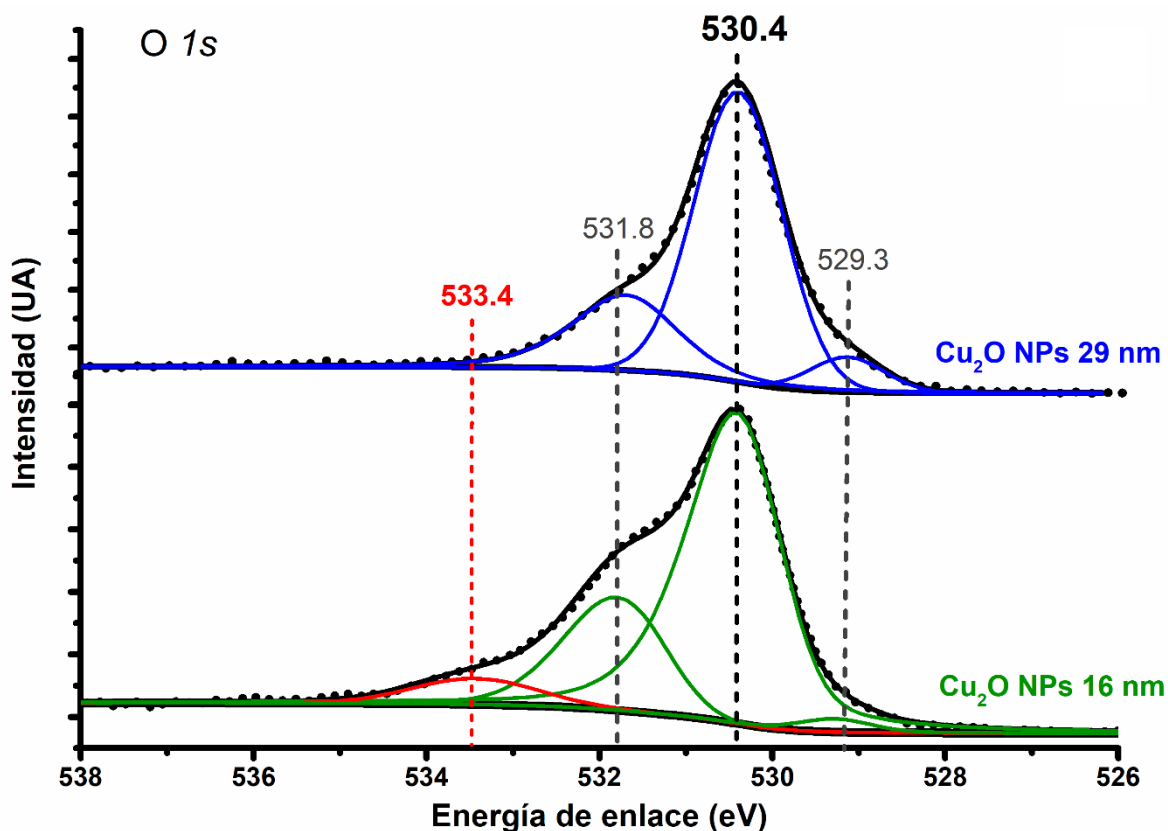


Figura 32. Espectros XPS de las NPs de Cu₂O de 16 nm y 29 nm tomados después de la degradación; ; correspondientes al orbital O $1s$.

En la Figura 32, la presencia de CuO es más notable en el espectro XPS del O $1s$ con un pico a 529.3 eV (Biesinger, 2017; Deng et al., 2008; van der Heide, 2012). La presencia de CuO en muestras de Cu₂O tiene una implicación muy importante porque la degradación del metal-paratión no tiene lugar cuando se utiliza CuO y, por lo tanto, su presencia sugiere una pasivación de la superficie de Cu₂O.

Desafortunadamente, no se logró cuantificar la cantidad de CuO en ambas muestras (16 y 29 nm) y ambas contienen CuO, por lo tanto, ésta no es la causa más probable de la pequeña diferencia de degradación entre las NPs de Cu₂O de 16 nm y 29 nm. El pico a 530.4 eV corresponde a los oxígenos (O 1s) de la red cristalina del Cu₂O, mientras que el pico a 531.8 eV se asigna a los oxígenos de la superficie (O 1s) en forma de hidróxidos (OH⁻) en Cu₂O; como lo han sugerido otros autores (Biesinger, 2017; Deng et al., 2008). La presencia de grupos hidróxido en la superficie de las NPs de Cu₂O debería mejorar la degradación de MP debido a la sustitución nucleofílica propuesta en el Esquema 1. Mirando las intensidades relativas de los picos en 531.8 eV de la Figura 32, las NPs de 16 nm tienen una intensidad mayor que las de 29 nm; no obstante, la cantidad de grupos OH⁻ superficiales observados en XPS probablemente no sean representativos de las condiciones de las degradaciones ya que se deben formar más de estos grupos en la superficie de las NPs de Cu₂O cuando se colocan en agua durante la degradación del MP. Una diferencia importante en el espectro XPS del O 1s entre las NPs de 16 nm y 29 nm es el pico en 533.4 eV que corresponde a CuCO₃ (Deng et al., 2008), esta especie de carbonato también se observa en los espectros FTIR de la Figura 34. La ausencia del pico en 533.4 eV indica que el carbonato no se forma en las NPs de Cu₂O de 29 nm, sino que se forma en las NPs de 16 nm y esta especie junto con el CuO son la causa más probable de la pequeña diferencia de degradación entre los 16 nm y 29 nm NPs. Aunque las NPs de 16 nm tienen una relación superficie/volumen mayor que las NPs de 29 nm, la presencia de CuO y CuCO₃ en la superficie de las NPs de Cu₂O de 16 nm limita la cantidad de grupos OH⁻ que pueden formarse en su superficie. En consecuencia, las NPs de 16 nm y 29 nm tienen un tamaño de superficie activa similar y el porcentaje de degradación de MP está estrechamente relacionado entre Cu₂O de 16 nm (87%) y Cu₂O de 29 nm (84%). Finalmente, los espectros XPS del azufre (S 2p) y fósforo (P 2p) también se obtuvieron antes y después de la degradación pero estos resultados muestran la ausencia de ambos elementos en la superficie de Cu₂O, como puede verse en la Figura 33.

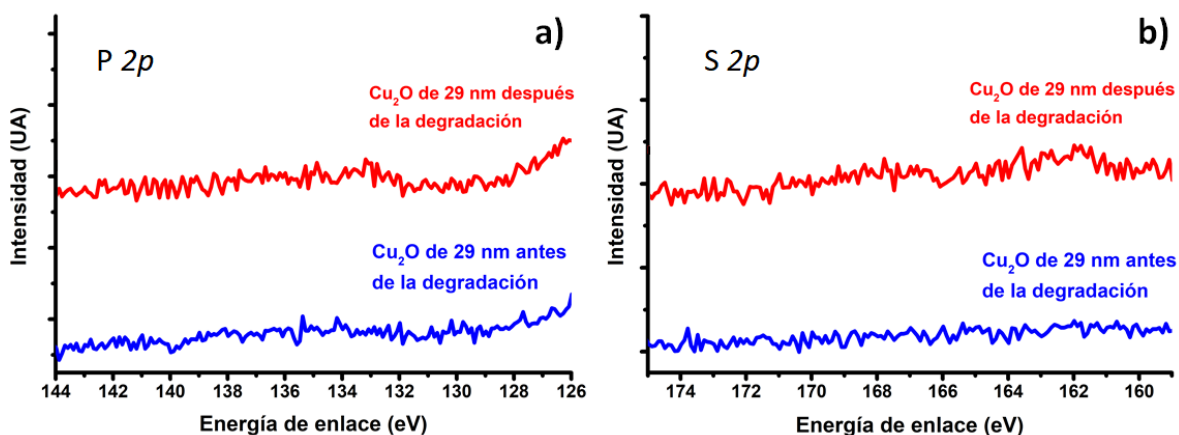


Figura 33. Espectros XPS de P 2p (a) y S 2p (b) para las NPs de Cu₂O de 29 nm antes (azul) y después (verde) de la degradación del metil paratión.

Como puede verse en la Figura 33, no hay picos de energía lo que implica la ausencia de azufre y fósforo en la superficie de las NPs de Cu₂O. Esto también sirve para concluir que no hay envenenamiento de azufre en las nanopartículas ya que no se forman especies azufradas como el sulfuro de cobre (CuS).

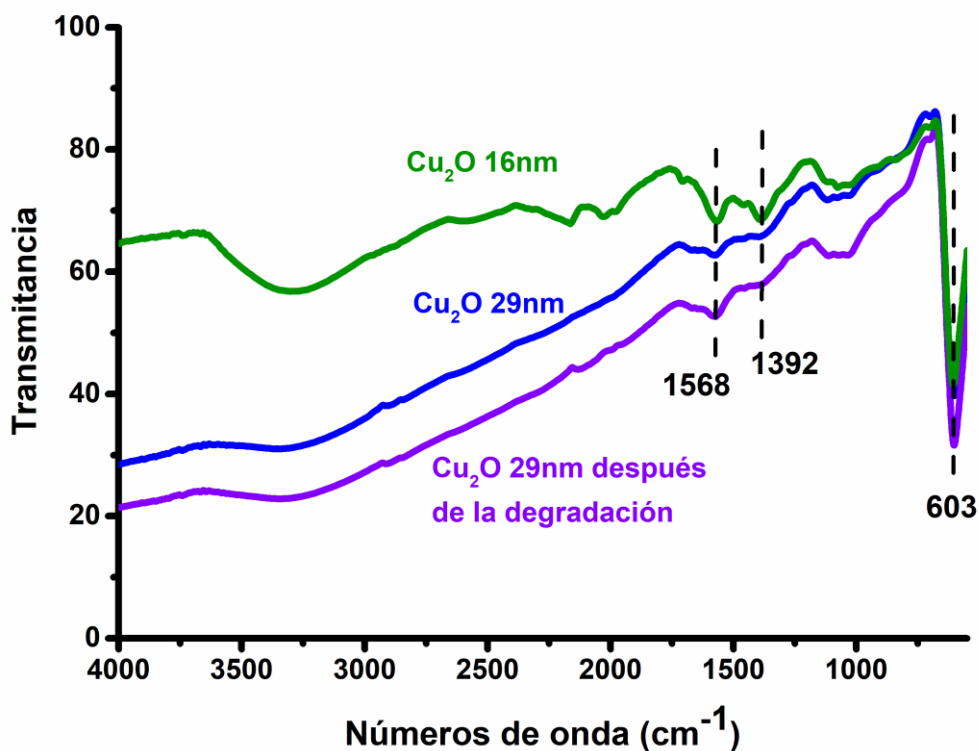


Figura 34. Espectros ATR FTIR para NPs de Cu₂O de 16 nm (verde) y 29 nm antes (azul) y después (azul oscuro) de la degradación del metil paratión.

En la Figura 34 se muestran los espectros FTIR de las NPs de 16 nm y 29 nm, la banda en 603 cm^{-1} corresponde al modo de flexión Cu–O de las NPs de Cu_2O , mientras que las bandas en 1392 cm^{-1} y en 1568 cm^{-1} son de los modos de estiramiento C–O característicos para el carbonato y por lo tanto indican una presencia de CuCO_3 en la superficie de 16 nm Cu_2O NPs, de igual manera hay una pequeña cantidad de carbonato en las NPs de 29 nm después de la degradación pero en los resultados de XPS no se logran ver estos carbonatos por lo que se puede decir que se trata de CO_2 que están fisisorbidos en la superficie de las NPs. Durante la toma de espectros de XPS es necesario realizar ultravacío, consecuentemente las sustancias fisisorbidas se eliminan y eso explicaría la razón por lo que no se observan carbonatos en las muestras de Cu_2O de 29 nm.

5.6 Degradaciones del EP y MP utilizando CuO

Al igual que las NPs de Cu_2O , el óxido cúprico (CuO) se caracterizó utilizando DRX de polvos; los resultados se muestran en la figura 35. Es importante mencionar que las NPs de CuO se obtuvieron a partir de la oxidación térmica de las NPs de Cu_2O de 29 nm por lo que se aproxima que el tamaño es de 29 nm. Así mismo, es importante señalar que la degradación del MP o EP con NPs de CuO no se lleva a cabo ya que después de 7 días de reacción la disolución de EP o MP siguen transparentes como se muestran en la Figura 36 y 37. El color amarillo de la disolución indica la presencia de 4-nitrofenol, un producto de degradación que está ausente cuando se usa CuO por la que las muestras aparecen transparentes. De similar manera, el polvo de color negro indica la presencia de CuO mientras el polvo de color naranja indica la presencia de Cu_2O .

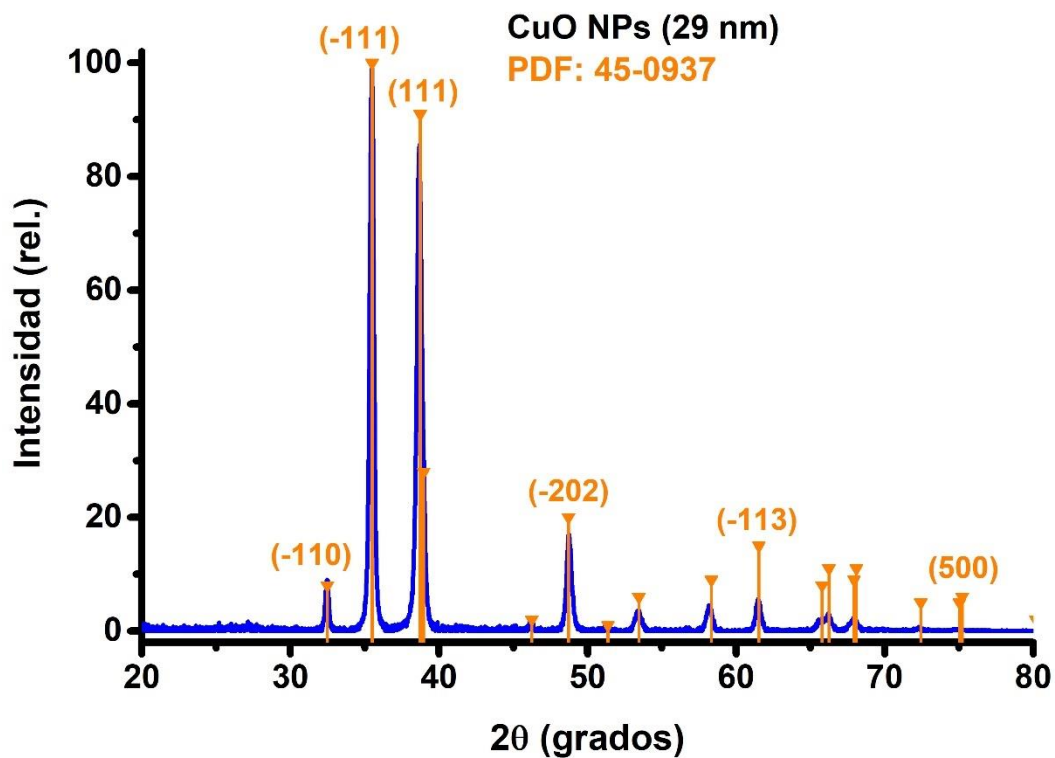


Figura 35. DRX de los polvos de las NPs de CuO de 29 nm aprox. Los números anaranjados en paréntesis indican los índices de Miller correspondientes a los planos del CuO, obtenidos del archivo de difracción PDF# 45-0937.

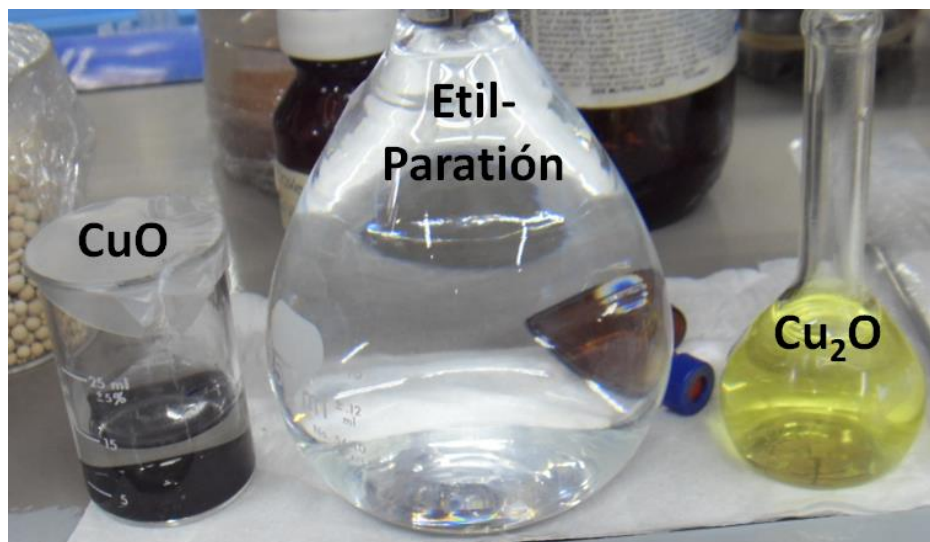


Figura 36. Disoluciones de EP puro (centro) y después de su degradación con CuO (izquierda) y Cu₂O (derecha).

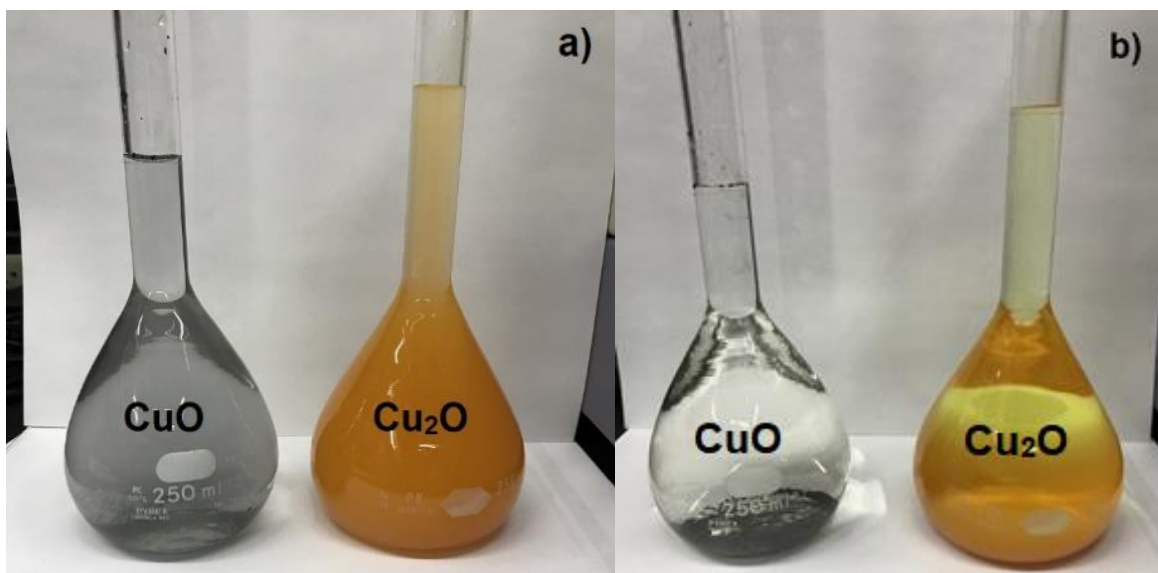


Figura 37. Estas fotografías se tomaron **a)** durante la reacción de MP cuando se dispersan los polvos de Cu_2O y CuO , **b)** 7 días después de la reacción y se deja que precipiten tanto el CuO , así como el Cu_2O .

También se obtuvieron los espectros de absorción UV-visible de la no degradación del MP con CuO en agua, estos resultados se muestran en la figura de abajo. Como se puede observar en la figura 38, la banda de absorción alrededor de 290 nm correspondiente al MP no cambia de posición por lo que no hay productos nuevos, pero si hay cambios de intensidad ya que ésta aumenta con el tiempo. La explicación más probable del aumento de esta absorción (290 nm) con el tiempo es que al inicio las moléculas de MP están interaccionando con entre ellas y a lo largo del tiempo estas interacciones se van rompiendo, formando moléculas aisladas. En otras palabras, se tarda la desagregación del MP ya que es un sólido poco soluble en agua. Este fenómeno no es consecuencia de la presencia de las nanopartículas ya que este fenómeno también se observa cuando el MP está en agua en ausencia de NPs (véase figura A2 en el Anexo I). Lo más importante de recordar es que no se observan productos en los espectros UV-visibles del MP con NPs CuO por lo que se puede concluir que no hay reacción de degradación del MP o EP con NPs de CuO .

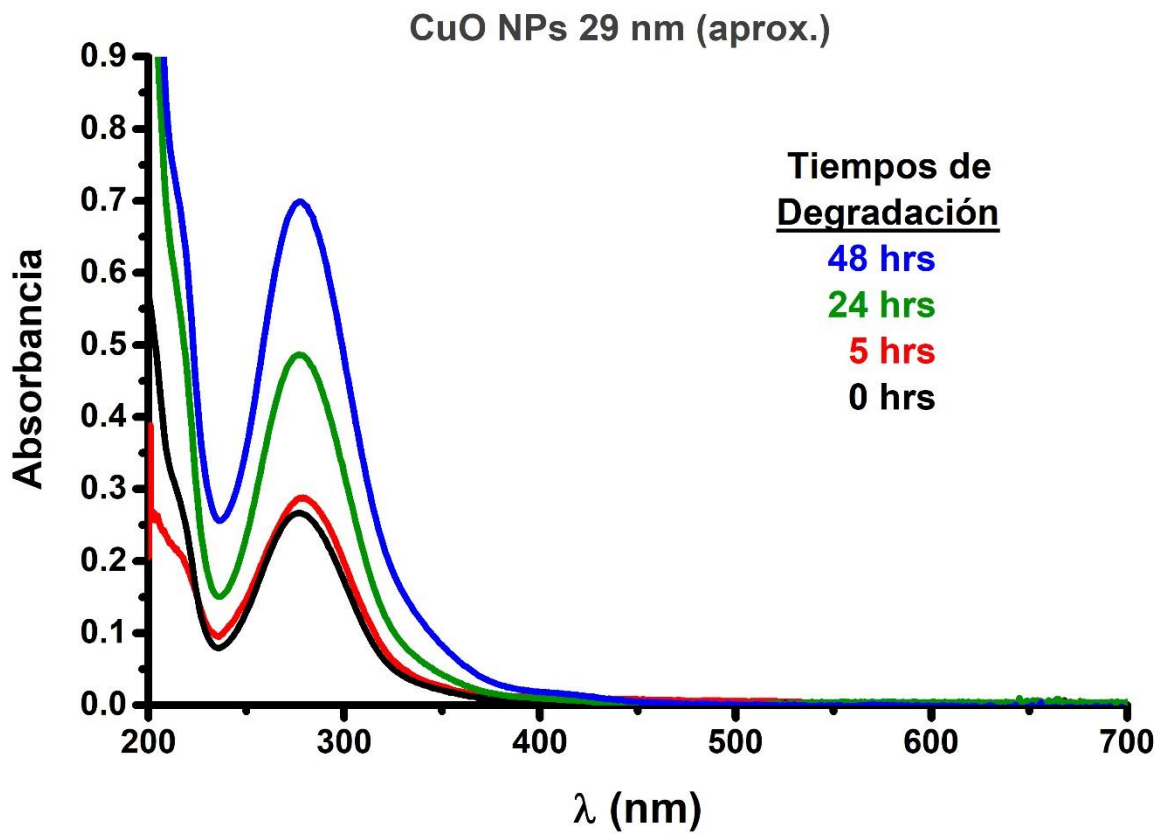


Figura 38. Espectros de absorción UV-visible del MP con NPs de CuO dispersadas en agua.

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo, se demostró que las nanopartículas de Cu_2O se usaron por primera vez en la degradación del metil-paratión y etil-paratión, los pesticidas organofosforados más neurotóxicos, en medio acuoso.

Los productos de degradación del MP promovidos por las NPs de Cu_2O suspendidas en agua son 4-nitrofenol, dimetilfosforotioato de hidrógeno y dimetilfosfato de hidrógeno; identificados a través de RMN de ^1H y ^{31}P .

Los productos de degradación del EP promovidos por las NPs de Cu_2O suspendidas en disolución acuosa son 4-nitrofenol, dietilfosforotioato de hidrógeno y dietilfosfato de hidrógeno; los últimos dos identificados por RMN de ^{31}P , el 4-nitrofenol se identificó por UV-vis.

La degradación del EP y MP asistida por NPs de Cu_2O se debe a la basicidad del medio, la cual aumenta con la reducción del tamaño de NPs. Del mismo modo, el área superficial de los NPs de Cu_2O también aumenta con la reducción del tamaño de las nanopartículas, lo que hace que la disociación del agua sea mayor y más rápida. Las propiedades de basicidad del óxido de cobre(I) promueven una sustitución nucleofílica en el fósforo del metil-paratión por iones hidróxido. La evidencia indirecta de la formación de iones hidróxido se logró aplicando el principio de Le Chatelier al equilibrio químico del 4-nitrofenol.

A una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, se logró un 87% de degradación del MP en 44 horas cuando se usaron NPs de Cu_2O de 16 nm en medio acuoso; mientras que se logró un 84% con NPs de 29 nm, y un 75% cuando se usaron NPs de 45 nm. Al aumentar la temperatura a $35\text{ }^\circ\text{C}$, se logró un 89% de degradación con la NPs de 29 nm en 32 horas; esto implica que una mejora de 12 horas en el tiempo de degradación con tan solo aumentar $10\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura.

La presencia de sustancias como óxido cúprico (CuO) o carbonato de cobre (CuCO₃), evidenciadas en los espectros XPS de Cu 2*p* y O 1*s*, pasivan la superficie de las NPs de Cu₂O y, en consecuencia, hace que la degradación de EP o MP sea menos efectiva.

Como perspectiva, las degradaciones de EP y MP con NPs de Cu₂O se pueden tratar de aplicar en otros COFs de estructura similar, triésteres de fosfato, para ver si logran degradarlos. Así mismo, también se requiere más investigación para ver si el Cu₂O funciona como catalizador en las reacciones de hidrólisis de triésteres de fosfato o incluso en ésteres de carbono, esto sería un resultado importante en la química. Así mismo, los resultados de esta tesis posiblemente se puedan aplicar de manera masiva a los productos agrícolas que han sido fumigados con metil paratión, enjuagándolos con agua que contenga NPs de Cu₂O, esto sería antes de salir a la venta. Se debe considerar que es posible recuperar la mayor parte de este nanomaterial después aplicarse, debido a que es prácticamente insoluble en agua, simplemente basta con decantar el polvo y se éste se puede reusar. Se trata de sistemas cerrados en donde el agua de los enjuagues no se desecha a los ríos, o al drenaje municipal, se puede reusar o dejar evaporar. Los costos adicionales en la venta de lo mencionado se tendrían que calcular. Igualmente hay otros posibles ámbitos de aplicación, debido a las características básicas de las NPs del óxido cuproso, tales como, agentes microcidas: antibacterianos, antivirales y fungicidas.

Bibliografía

- Abdel-Razek, M.A.-R.S., Folch-Mallol, J.L., Perezgasga-Ciscomani, L., Sánchez-Salinas, E., Castrejón-Godínez, M.L., Ortiz-Hernández, M.L., 2013. Optimization of methyl parathion biodegradation and detoxification by cells in suspension or immobilized on tezontle expressing the opd gene. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 48, 449–461. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.761863>
- Albert, L.A., 2005. Panorama de los plaguicidas en México. *Rev. Toxicol. en Línea* 1–17.
- Araújo, T.M., Campos, M.N.N., Canela, M.C., 2007. Studying the photochemical fate of methyl parathion in natural waters under tropical conditions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 87, 937–947. <https://doi.org/10.1080/03067310701523471>
- Bailey, D.W., 2002. *Balkan Prehistory*, Routledge. Routledge, London. <https://doi.org/10.4324/9780203461969>
- Bara, J.K., Soni, R., Jaiswal, S., Shrivastava, K., 2017. Review on Bioremediation of Methyl Parathion Contaminated Agricultural Soil by Microorganisms. *Int. J. Appl. Pure Sci. Agric.* 3, 10–19. <https://doi.org/10.22623/IJAPSA.2017.3035.GAU17>
- Benedict, S.R., 1909. A Reagent for the Detection of Reducing Sugars. *J. Biol. Chem.* 5, 485–487.
- Biesinger, M.C., 2017. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* 49, 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- Bowers, G.N., McComb, R.B., Christensen, R.G., Schaffer, R., 1980. High-purity 4-nitrophenol: purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material. *Clin. Chem.* 26, 724–9.
- Bromberg, L., Straut, C.M., Centrone, A., Wilusz, E., Hatton, T.A., 2011. Montmorillonite functionalized with pralidoxime as a material for chemical protection against organophosphorous compounds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 1479–1484. <https://doi.org/10.1021/am200041e>
- De Jongh, P.E., Vanmaekelbergh, D., Kelly, J.J., 1999. Cu₂O: A catalyst for the photochemical decomposition of water? *Chem. Commun.* 1069–1070. <https://doi.org/10.1039/a901232j>
- Deng, X., Verdaguer, A., Herranz, T., Weis, C., Bluhm, H., Salmeron, M., 2008. Surface Chemistry of Cu in the Presence of CO₂ and H₂O. *Langmuir* 24, 9474–9478. <https://doi.org/10.1021/la8011052>

- Doong, R. an, Chang, W. huei, 1998. Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 116, 221–228. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00292-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00292-5)
- Fan, C., Tsui, L., Liao, M.C., 2011. Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment. *Chemosphere* 82, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.016>
- Feng, L., Zhang, C., Gao, G., Cui, D., 2012. Facile synthesis of hollow Cu₂O octahedral and spherical nanocrystals and their morphology-dependent photocatalytic properties. *Nanoscale Res. Lett.* 7, 1. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-276>
- Florián, J., Warshel, A., 1998. Phosphate ester hydrolysis in aqueous solution: Associative versus dissociative mechanisms. *J. Phys. Chem. B* 102, 719–734. <https://doi.org/10.1021/jp972182y>
- Furter, W., 1982. *A Century of Chemical Engineering*. Plenum Press, New York.
- Galloway, T., Handy, R., 2003. Immunotoxicity of organophosphorous pesticides. *Ecotoxicology* 12, 345–363. <https://doi.org/10.1023/A:1022579416322>
- Garcia, S., Abu-Qare, A., Meeker-O’Connell, W., Borton, A., Abou-Donia, M., 2003. Methyl Parathion: A Review of Health Effects. *J. Toxicol. Environ. Heal. Part B* 6, 185–210. <https://doi.org/10.1080/10937400306471>
- Hauben, S.S., 1933. The DERIVATIONS o f the NAMES o f the ELEMENTS. *J. Chem. Educ.* 10, 227–234.
- Hegg, E.L., Burstyn, J.N., 1998. Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: A rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 173, 133–165. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00157-X)
- Hsu, Y.K., Yu, C.H., Chen, Y.C., Lin, Y.G., 2013. Synthesis of novel Cu₂O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting. *Electrochim. Acta* 105, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.003>
- Huang, L., Peng, F., Yu, H., Wang, H., 2009. Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion. *Solid State Sci.* 11, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.013>
- Huang, M.H., Lin, P.H., 2012. Shape-controlled synthesis of polyhedral nanocrystals and their facet-dependent properties.

- Adv. Funct. Mater. 22, 14–24.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201101784>
- INEGI, 2018. Instituto Nacional de Estadística y Geografía [WWW Document]. URL <https://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/default.aspx?idserPadre=11601290009000020004007000100280#D11601290009000020004007000100280> (accessed 7.15.19).
- Ito, T.I., Yamaguchi, H., Okabe, K., Masumi, T., 1998. Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO. *J. Mater. Sci.* 33, 3555–3566.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1004690809547>
- Jang, Y.J., Kim, K., Tsay, O.G., Atwood, D.A., Churchill, D.G., 2015. Update 1 of: Destruction and detection of chemical warfare agents. *Chem. Rev.* 115, PR1–PR76.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00402>
- Janos, P., Kuran, P., Kormunda, M., Stengl, V., Grygar, T.M., Dosek, M., Stastny, M., Ederer, J., Pilarova, V., Vrtoch, L., 2014. Cerium dioxide as a new reactive sorbent for fast degradation of parathion methyl and some other organophosphates. *J. Rare Earths* 32, 360–370. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60079-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60079-X)
- Jensen, W.B., 1979. *The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview*. John Wiley & Sons, New York.
- Jett, D.A., 2012. Chemical toxins that cause seizures. *Neurotoxicology* 33, 1473–1475. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2012.10.005>
- Jones, A., 2008. *Prehistoric Europe: Theory and Practice*. Blackwell Publishings, Sussex.
- Kaur, I., Ellis, L.-J., Romer, I., Tantra, R., Carriere, M., Allard, S., Mayne-L’Hermite, M., Minelli, C., Unger, W., Potthoff, A., Rades, S., Valsami-Jones, E., 2017. Dispersion of Nanomaterials in Aqueous Media: Towards Protocol Optimization. *J. Vis. Exp.* <https://doi.org/10.3791/56074>
- Koskela, H., 2010. Use of NMR techniques for toxic organophosphorus compound profiling. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 878, 1365–1381.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.10.030>
- Kuivalainen, T., El-Bahraoui, J., Uggla, R., Kostianen, R., Sundberg, M.R., 2000. Correlation of the ³¹P NMR Chemical Shift with the Position of Bond Critical Points in Some Phosphorothionates. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8073–8074.
<https://doi.org/10.1021/ja994513l>
- Kuráň, P., Pšenička, M., Št’Astný, M., Benkocká, M., Janoš, P., 2016. Study of Degradation Kinetics of Parathion Methyl on Mixed

- Nanocrystalline Titania-Zirconium and Titania-Cerium Oxides. IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 44, 3–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/44/5/052039>
- Lange, L.E., Obendorf, S.K., 2015. Degradation studies of methyl parathion with CuBTC metal-organic framework. J. Environ. Chem. Eng. 3, 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.007>
- Langford, J.I., Wilson, A.J.C., 1978. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. J. Appl. Crystallogr. 11, 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- Li, C., Li, Y., Delaunay, J.J., 2014. A novel method to synthesize highly photoactive Cu₂O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 480–486. <https://doi.org/10.1021/am404527q>
- Liao, X., Zhang, C., Liu, Y., Luo, Y., Wu, S., Yuan, S., Zhu, Z., 2016. Abiotic degradation of methyl parathion by manganese dioxide: Kinetics and transformation pathway. Chemosphere 150, 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.028>
- Liu, Y., Zhang, C., Liao, X., Luo, Y., Wu, S., Wang, J., 2015. Hydrolysis mechanism of methyl parathion evidenced by Q-Exactive mass spectrometry. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 19747–19755. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5169-0>
- Manzanilla-Cano, J.A., Barceló-Quintal, M.H., Reyes-Salas, E.O., 2004. Electrochemical monitoring of methylparathion degradation in an acid aqueous medium in presence of Cu(II). J. Environ. Sci. Health. B. 39, 577–588. <https://doi.org/10.1081/LESB-200026805>
- Mazoyer, M., Roudart, L., 2011. A History of World Agriculture from the Neolithic Age to the Current Crisis. Earthscan, London.
- Meyer, B.K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P.J., Sander, T., Reindl, C., Benz, J., Eickhoff, M., Heiliger, C., Heinemann, M., Bläsing, J., Krost, A., Shokovets, S., Müller, C., Ronning, C., 2012. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. Phys. Status Solidi Basic Res. 249, 1487–1509. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>
- Moctezuma, E., Leyva, E., Palestino, G., de Lasa, H., 2007. Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 186, 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.07.014>
- Mortimer, R.D., Dawsont, B.A., 1991. A Study To Determine the

- Feasibility of Using ^{31}P NMR for the Analysis of Organophosphorus Insecticide Residues in Cole Crops. *J. Agric. Food Chem.* 39, 911–916.
- Nita, R., Trammell, S.A., Ellis, G.A., Moore, M.H., Soto, C.M., Leary, D.H., Fontana, J., Talebzadeh, S.F., Knight, D.A., 2016. Kinetic analysis of the hydrolysis of methyl parathion using citrate-stabilized 10 nm gold nanoparticles. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.036>
- Pal, J., Ganguly, M., Mondal, C., Roy, A., Negishi, Y., Pal, T., 2013. Crystal-plane-dependent etching of cuprous oxide nanoparticles of varied shapes and their application in visible light photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* 117, 24640–24653. <https://doi.org/10.1021/jp409271r>
- Parr, R.G., Pearson, R.G., 1983. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Popp, J., Pető, K., Nagy, J., 2013. Pesticide productivity and food security. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 33, 243–255. <https://doi.org/10.1007/s13593-012-0105-x>
- Quin, L.D., Williams, A.J., 2004. Practical Interpretation of P-31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification. Advance Chemistry Development Inc., Toronto.
- Raebiger, H., Lany, S., Zunger, A., 2007. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu_2O and related materials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76, 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045209>
- Rodríguez-Arnaiz, R., 1994. Las toxinas ambientales y sus efectos genéticos. Fondo de Cultura Económica, Ciudad de México.
- RSC, 2014. Nanoparticles [WWW Document]. URL <https://www.rsc.org/cpd/teachers/content/filerepository/frg/pdf/Nanoparticles.pdf> (accessed 1.20.20).
- SAGARPA, M.S. of A., 2011. Agricultural Pesticides Used in Mexico. Mexico City.
- Sakellarides, T.M., Siskos, M.G., Albanis, T.A., 2003. Photodegradation of selected organophosphorus insecticides under sunlight in different natural waters and soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 83, 33–50. <https://doi.org/10.1080/0306731031000104227>
- Seger, M.R., Maciel, G.E., 2006. NMR investigation of the behavior of an organothiophosphate pesticide, chlorpyrifos, sorbed on montmorillonite clays. *Environ. Sci. Technol.* 40, 797–802. <https://doi.org/10.1021/es051704h>

- Sekhar, H., Narayana Rao, D., 2012. Preparation, characterization and nonlinear absorption studies of cuprous oxide nanoclusters, micro-cubes and micro-particles. *J. Nanoparticle Res.* 14. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0976-4>
- SEMARNAT, 2015. Convenio de Róterdam [WWW Document]. URL <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/convenio-de-rotterdam> (accessed 8.2.19).
- Sharma, L., Kakkar, R., 2017. Hierarchical Porous Magnesium Oxide (Hr-MgO) Microspheres for Adsorption of an Organophosphate Pesticide: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and DFT Studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 38629–38642. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14370>
- Shi, J., Li, J., Huang, X., Tan, Y., 2011. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of regularly shaped Cu₂O nanowire polyhedra. *Nano Res.* 4, 448–459. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0101-5>
- Shoeib, M.A., Abdelsalam, O.E., Khafagi, M.G., Hammam, R.E., 2012. Synthesis of Cu₂O nanocrystallites and their adsorption and photocatalysis behavior. *Adv. Powder Technol.* 23, 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.04.001>
- Silva, V.B., Nascimento, L.L.Q., Nunes, M.C., Campos, R.B., Oliveira, A.R.M., Orth, E.S., 2019. Puzzling Reaction of Imidazole with Methyl Parathion: P=S versus P=O Mechanistic Shift Dilemma in Organophosphates. *Chem. - A Eur. J.* 25, 817–822. <https://doi.org/10.1002/chem.201804107>
- Singhal, A., Pai, M.R., Rao, R., Pillai, K.T., Lieberwirth, I., Tyagi, A.K., 2013. Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2640–2651. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201382>
- Tarrat, N., 2010. Alkaline hydrolysis of phosphate triesters in solution: Stepwise or concerted? A theoretical study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 941, 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.11.001>
- USGS, 2019. Cooper, Mineral Commodity Summaries, February 2019.
- van der Heide, P., 2012. X-Ray Photoelectron Spectroscopy An Introduction to Principles and Practices. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Villalobos-Flores, C.E., 1990. Tesis de licenciatura. Niveles de plaguicidas organoclorados presentes en sedimentos recientes de la Laguna de Terminos, Campeche. UNAM.
- Wang, S., Zhang, C., Yan, Y., 2012. Biodegradation of methyl

- parathion and p-nitrophenol by a newly isolated *Agrobacterium* sp. strain Yw12. *Biodegradation* 23, 107–116. <https://doi.org/10.1007/s10532-011-9490-0>
- Wang, T., Wang, J., Yang, Ye, Su, P., Yang, Yi, 2017. Co₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as Effective Phosphotriesterase Mimetics for Degradation and Detection of Paraoxon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 9762–9769. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02223>
- WHO, 1989. DDT and Its Derivatives-Environmental Aspects. World Health Organization, Geneva.
- Wolcott, A.R., Shin, Y.-O., Chodan, J.J., 1970. Adsorption of DDT by soils, soil fractions, and biological materials. *J. Agric. Food Chem.* 18, 1129–1133. <https://doi.org/10.1021/jf60172a012>
- Xiong, S.Y., Zhang, B., Huang, C.C., Qiu, M.Q., 2013. Degradation of Methylparathion Pesticide by Nano Anatase Catalyst. *Adv. Mater. Res.* 726–731, 1797–1800. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.726-731.1797>
- Xu, H., Wang, W., Zhu, W., 2006. Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. B* 110, 13829–13834. <https://doi.org/10.1021/jp061934y>
- Yadav, I.C., Devi, N.Li., 2017. Pesticides Classification and Its Impact on Human and Environment, in: *Environmental Science and Engineering Vol.6: Toxicology*. Studium Press LLC, Houston, pp. 140–158.
- Yang, C., Song, C., Freudl, R., Mulchandani, A., Qiao, C., 2010. Twin-arginine translocation of methyl parathion hydrolase in *Bacillus subtilis*. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7607–7612. <https://doi.org/10.1021/es100860k>
- Yekta, S., Sadeghi, M., 2018. Adsorption and degradation of methyl parathion (MP), a toxic organophosphorus pesticide, using NaY/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄nanocomposite. *Res. Chem. Intermed.* 44, 1865–1887. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3203-1>
- Zeinali, M., Torrents, A., 1998. Mercury-promoted hydrolysis of parathion-methyl: Effect of chloride and hydrated species. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2338–2342. <https://doi.org/10.1021/es970972f>
- Zhang, W., 2018. Global pesticide use: Profile, trend, cost / benefit and more. *Proc. Int. Acad. Ecol. Environ. Sci.* 8, 1–27.
- Zhang, X., Song, J., Jiao, J., Mei, X., 2010. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides. *Solid State Sci.* 12, 1215–1219.

- <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.009>
- Zhang, Y., Deng, B., Zhang, T., Gao, D., Xu, A.W., 2010. Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 114, 5073–5079. <https://doi.org/10.1021/jp9110037>
- Zhao, G., Huang, Q., Rong, X., Cai, P., Liang, W., Dai, K., 2014. Interfacial interaction between methyl parathion-degrading bacteria and minerals is important in biodegradation. *Biodegradation* 25, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10532-013-9635-4>
- Zheng, L., Pi, F., Wang, Y., Xu, H., Zhang, Y., Sun, X., 2016. Photocatalytic degradation of Acephate, Omethoate, and Methyl parathion by Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanomicrospheres. *J. Hazard. Mater.* 315, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.064>

Anexos

Anexo I. Degradaciones del MP con Cu₂O en Cloroformo

La degradación del MP con NPs de Cu₂O de 29 nm no se lleva a cabo ya que después de 3 meses de reacción la disolución del MP se mantuvo transparente y no hubo cambios significativos en los espectros de absorción UV-visibles como se muestran en la Figura A1. De similar manera, la degradación de MP en agua no se logra observar después de 48 hrs de reacción por lo que se puede deducir que bajo las condiciones de reacción usadas no hay degradación notable.

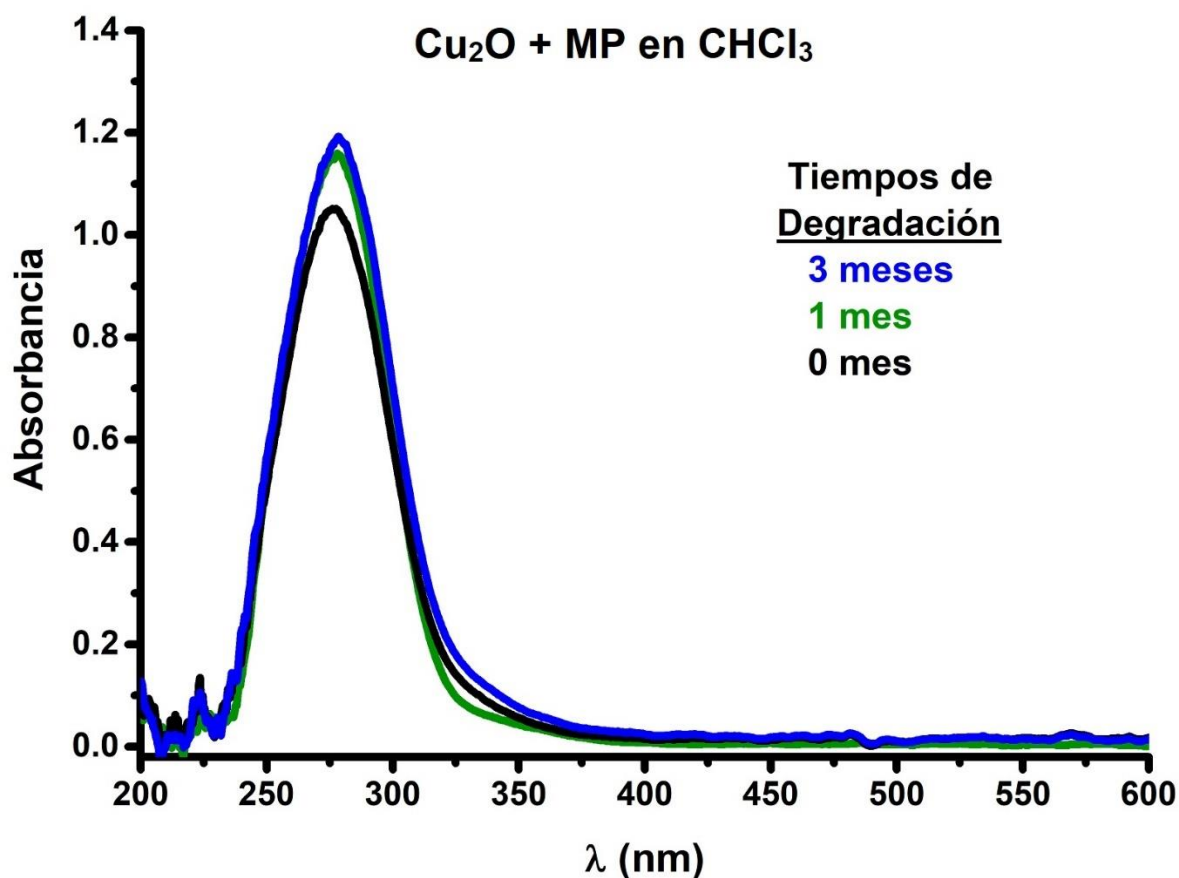


Figura A1. Espectros de absorción UV-visible de la no degradación del MP con NPs de Cu₂O en cloroformo (CHCl₃).

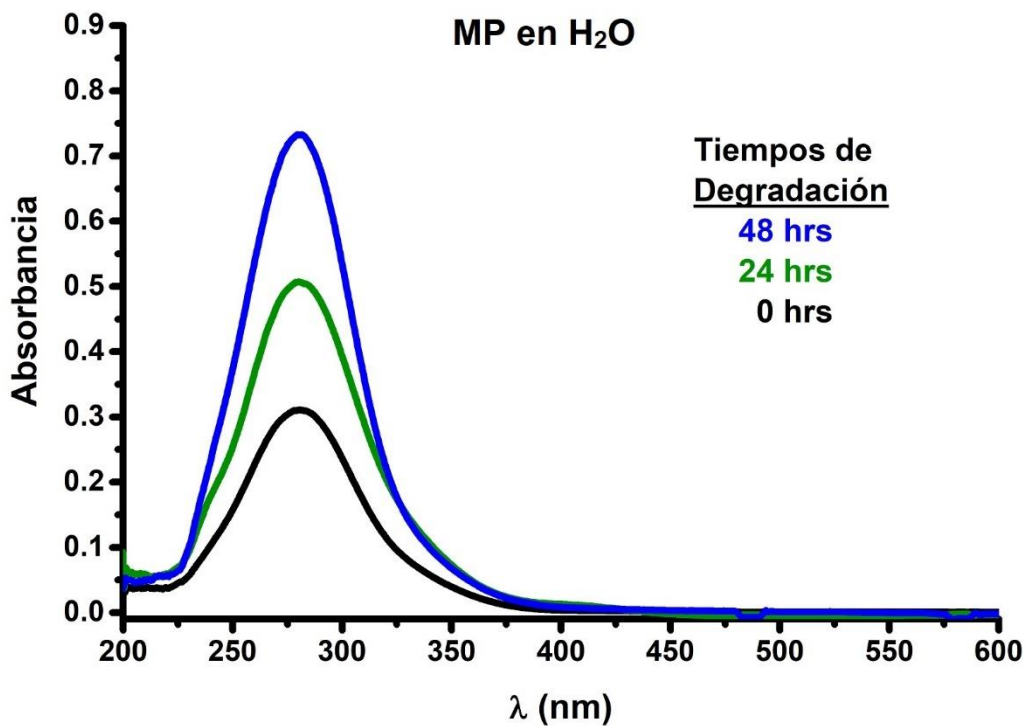


Figura A2. Espectros de absorción UV-visible que muestran que no hay degradación del MP en agua, es decir no ocurre la hidrólisis bajo las condiciones experimentales usadas.

Es importante señalar que el aumento de la intensidad de la banda alrededor de 290 nm correspondiente al MP aumenta con el tiempo debido a que el polvo de MP tarda en desagregarse en agua. Es decir, no se tiene una disolución homogénea al instante.

Anexo II. Degradaciones del MP con Bi_2O_3 y CaO

También se realizó la degradación del EP con CaO *bulk*, un óxido más básico que el Cu_2O , y Bi_2O_3 , un óxido más ácido que el Cu_2O , Figuras A3 y A4. Como se puede observar en la Figura A3, el equilibrio del 4-NF se desplaza por completo a la formación del 4-NF⁻ por lo que solo se logra observar la banda de absorción en 400 nm cuando se usó CaO ya que es más básico que el Cu_2O . Esto implica que la degradación del paratión (EP y MP) es un proceso de carácter ácido-base. Si bien el CaO tiene un carácter más alcalino que el Cu_2O , durante la degradación el CaO se carbonata formando el CaCO_3 y ya como carbonato no logra degradar el MP o EP, en pocas palabras su uso está limitado a una sola vez.

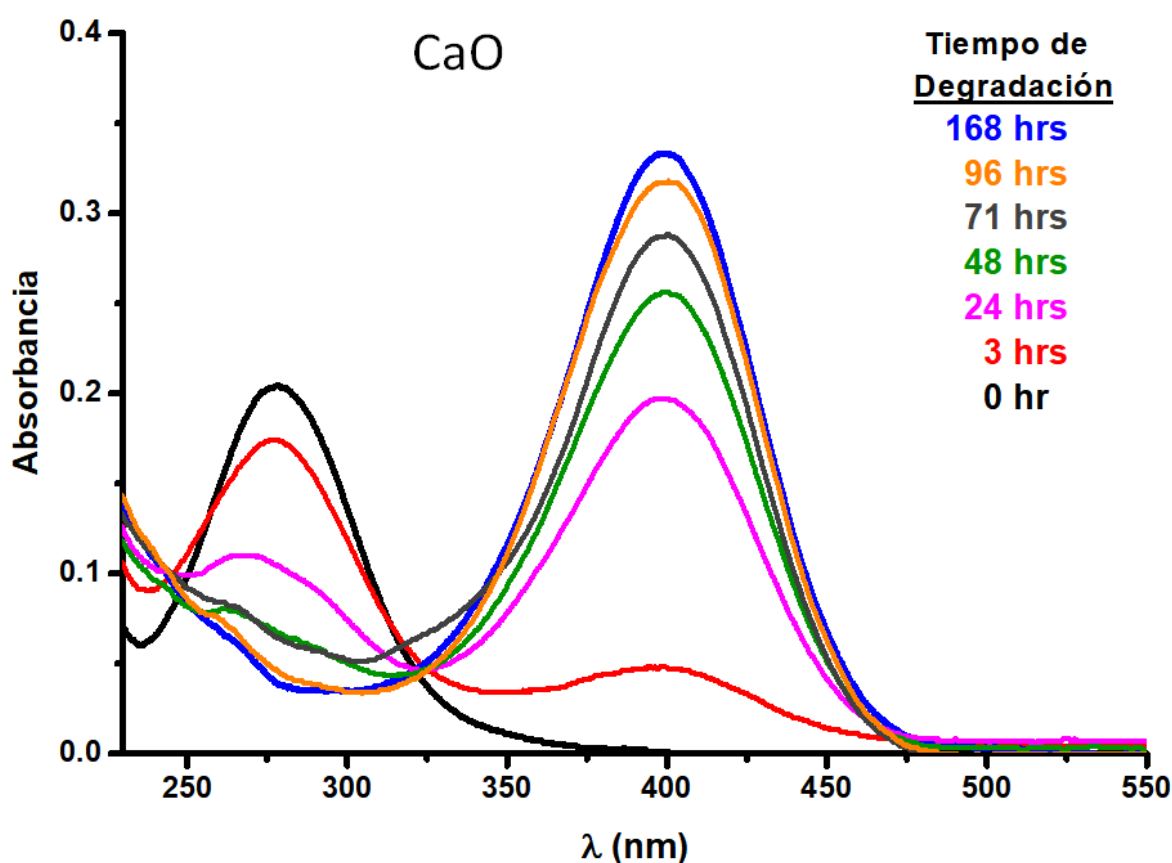


Figura A3. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación cuando se utilizan CaO a una temperatura de degradación de 25 °C.

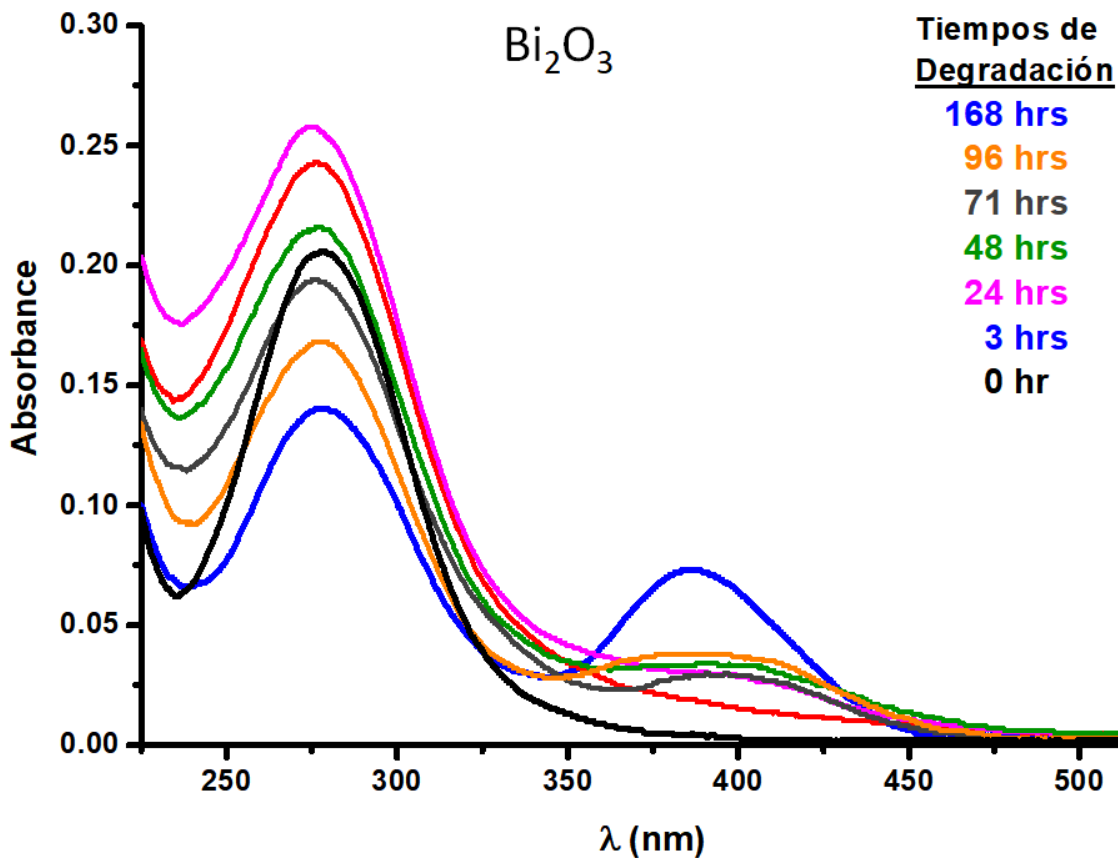


Figura A4. Espectros de absorción UV-vis del MP y sus productos de degradación cuando se utilizan Bi_2O_3 a una temperatura de degradación de $25\text{ }^\circ\text{C}$.

De similar manera, el Bi_2O_3 logra degradar el EP pero la degradación tarda mucho tiempo ya que en 7 días (168 hrs) solo logra degradar alrededor del 17% del EP. Lo interesante de la degradación cuando se utiliza Bi_2O_3 es que también se observa la banda de 400 nm correspondiente al 4-nitrofenolato por lo que uno pensaría que es básico sin embargo hay que recordar que el Bi_2O_3 se carbonata muy fácilmente en agua por lo que el carbonato de bismuto es probablemente el responsable de la basicidad.

Anexo III. Brechas de banda de las NPs de Cu₂O

Una de las maneras más simples de obtener las brechas de banda de materiales semiconductores es tomando un espectro de absorción electrónica. Ya que las NPs de Cu₂O son sólidos, se tomaron los espectros de absorción electrónica en modo de reflectancia difusa, Figura A5, y se utilizaron gráficas de Tauc para determinar las brechas de banda de los diferentes tamaños de NPs, Figura A6.

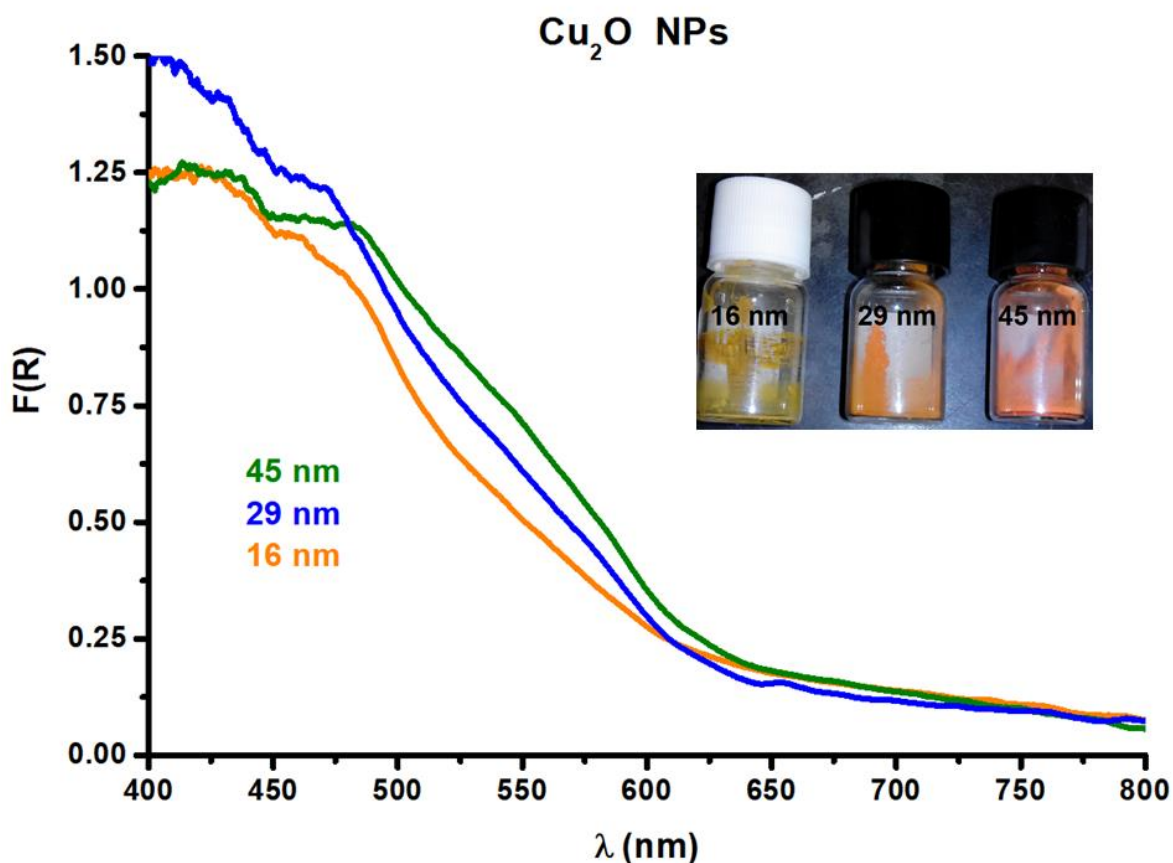


Figura A5. Espectro de absorción electrónica de las NPs de Cu₂O. Los viales que se muestran dentro de los espectros corresponden a los polvos de las NPs de Cu₂O, acomodados de menor (izquierda) a mayor (derecha) tamaño.

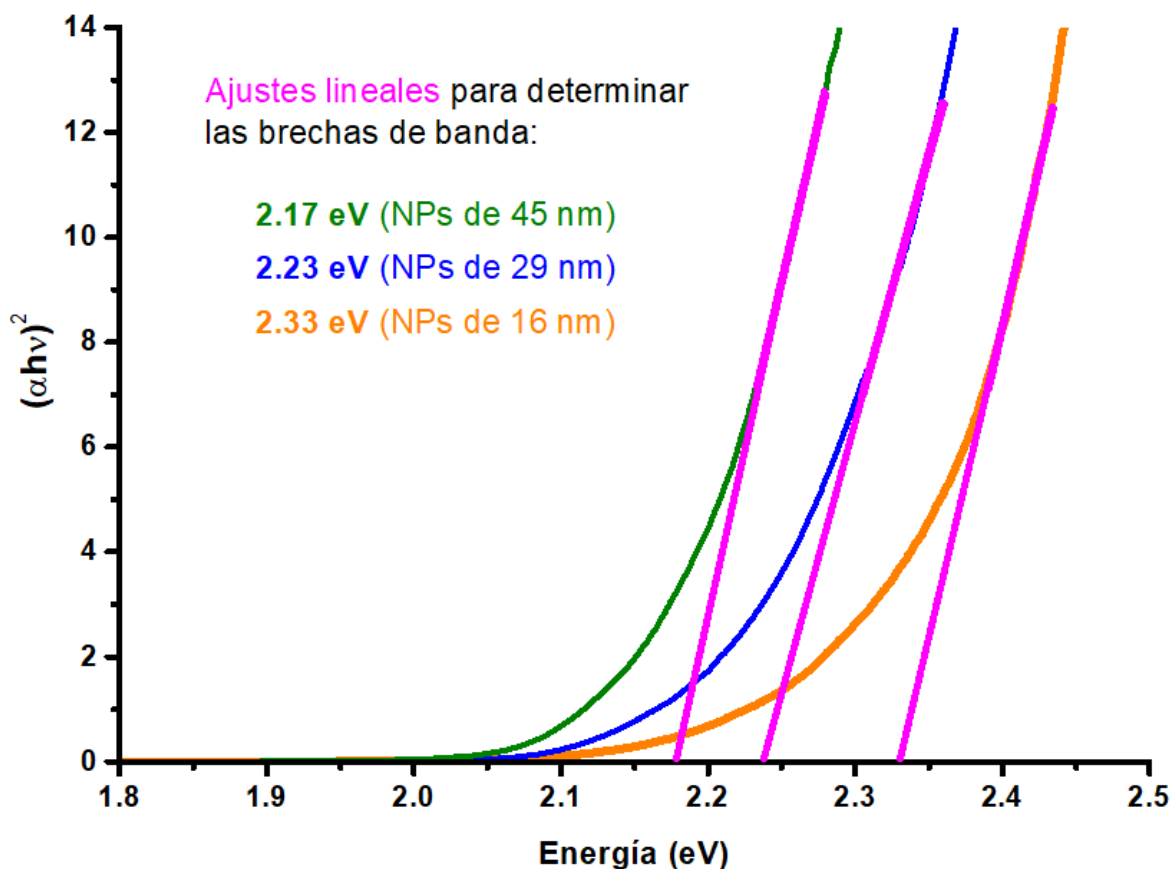


Figura A6. Gráficas de Tauc con ajustes lineales para encontrar las brechas de banda de las diferentes NPs de Cu₂O.

Las gráficas de Tauc muestran la cantidad $h\nu$ (energía de la luz) en la abscisa y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en la ordenada; donde α es el coeficiente de absorción del material, h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J·s), ν es la frecuencia, y el valor del exponente r denota la naturaleza de la transición: $r = \frac{1}{2}$ para transiciones directas permitidas, que es el caso del Cu₂O. En la literatura se informa que el valor de la brecha de banda del Cu₂O es de 2.1 eV (Meyer et al., 2012; Raebiger et al., 2007), en el caso de las NPs se obtuvieron valores mayores a los reportados por lo que se puede concluir que en términos de basicidad HSAB las NPs se vuelven más duras.

Anexo IV. Voltamperometría cíclica de las NPs de Cu₂O

Inicialmente se pensaba que la degradación del EP o MP podría ser a través de un proceso redox; aunque después de los resultados del estudio de RMN se encontró que la degradación es ácido-base, hidrólisis básica en particular. No obstante, se determinaron los valores de los potenciales de oxidación y reducción de las NPs de 16 nm con voltamperometría cíclica (VC) de 3 electrodos: el electrodo trabajo fue de carbono vítreo, el de referencia fue de Ag/AgCl, y el auxiliar fue de platino como se puede observar en la Figura A7.

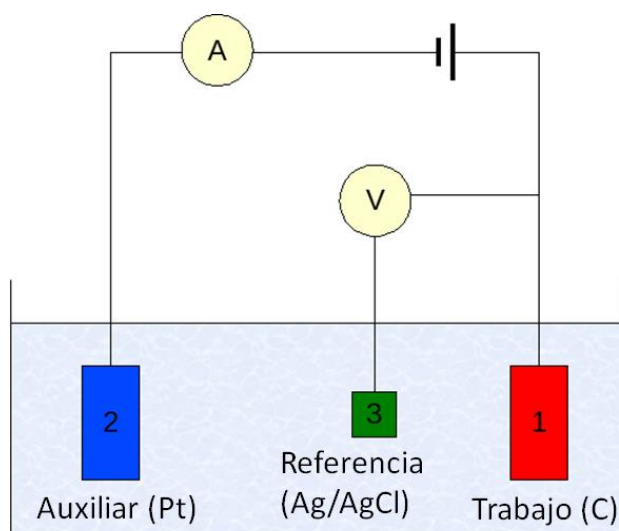


Figura A7. Electrodo usados en VC de las NPs de Cu₂O 16 nm.

La velocidad de barrido fue de 100 mV/s, utilizando sulfato de potasio (0.1 M) como electrolito soporte en disolución acuosa con atmósfera de aire y de nitrógeno. En las Figura A7 y A8 se muestran los resultados de VC anódica y catódica para la sal (K₂SO₄) electrolito usado en atmosfera de aire (O₂) e inerte (N₂). Los resultados obtenidos sugieren que la ventana de trabajo para la sal de K₂SO₄ es de -2.0 volts a +1.2 volts. Así mismo se puede observar que el potencial de reducción del oxígeno es de -1.07 V mientras el de oxidación es de +0.83 V para el sistema en el cual se trabajó. Existe un potencial entre -0.07 V y -0.11 V que se atribuye a alguna impureza en el electrodo de trabajo ya que posteriormente no se observa en el resto de los voltamperogramas obtenidos debido a que este se lijó y pulió.

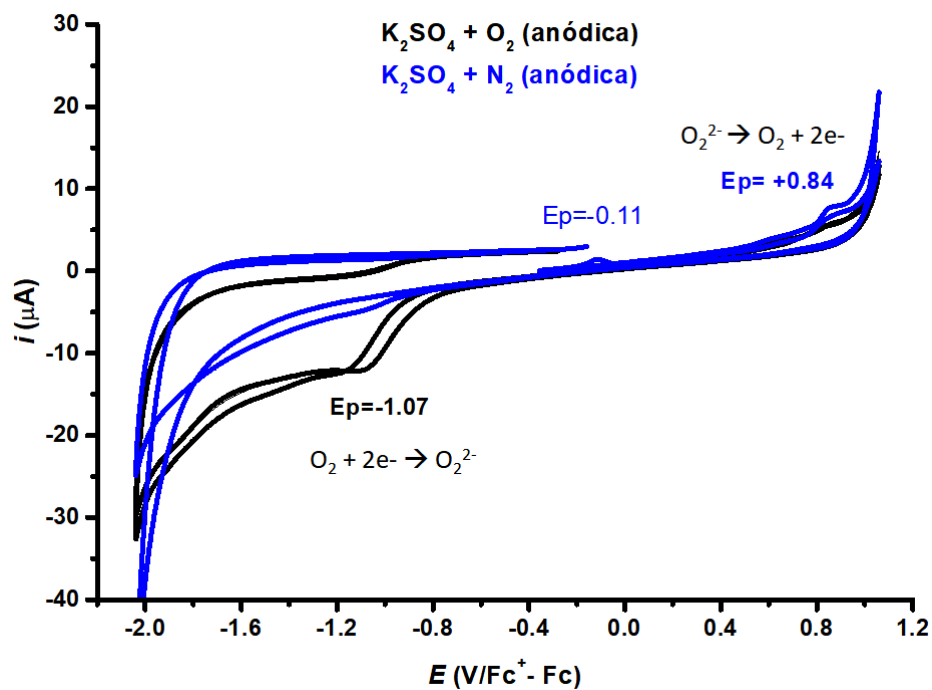


Figura A7. Voltamperogramas anódicos de la sal electrolito usada en atmosferas de aire (O_2) e inerte (N_2), respectivamente.

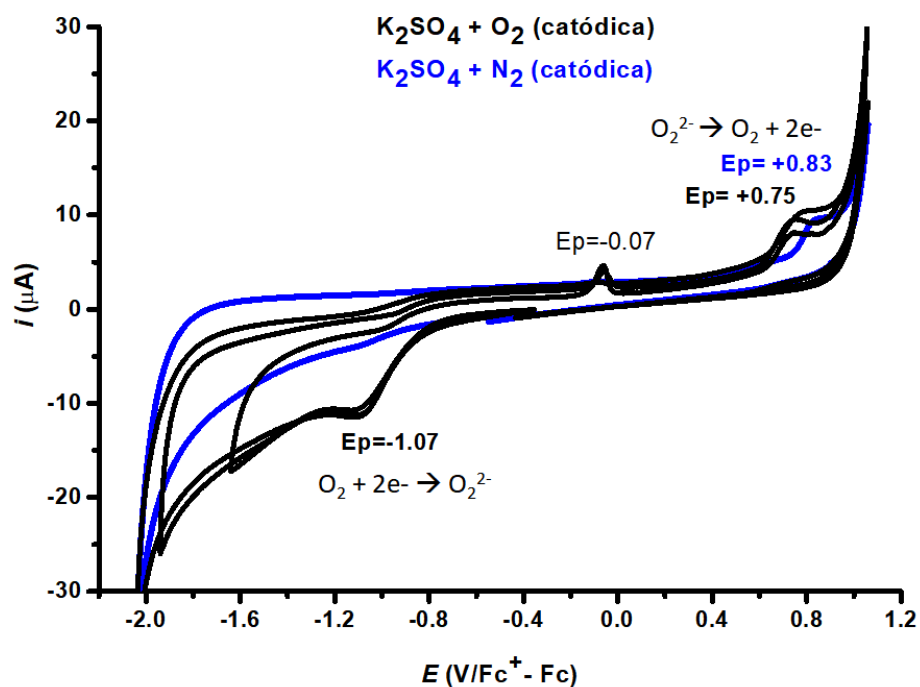


Figura A8. Voltamperogramas catódicos de las NPs de Cu_2O 16 nm.

De similar manera en la figura A9 y A10 se presentan los resultados de voltamperometría cíclica obtenidos para las NPs de Cu₂O de 16 nm en atmosfera inerte (N₂).

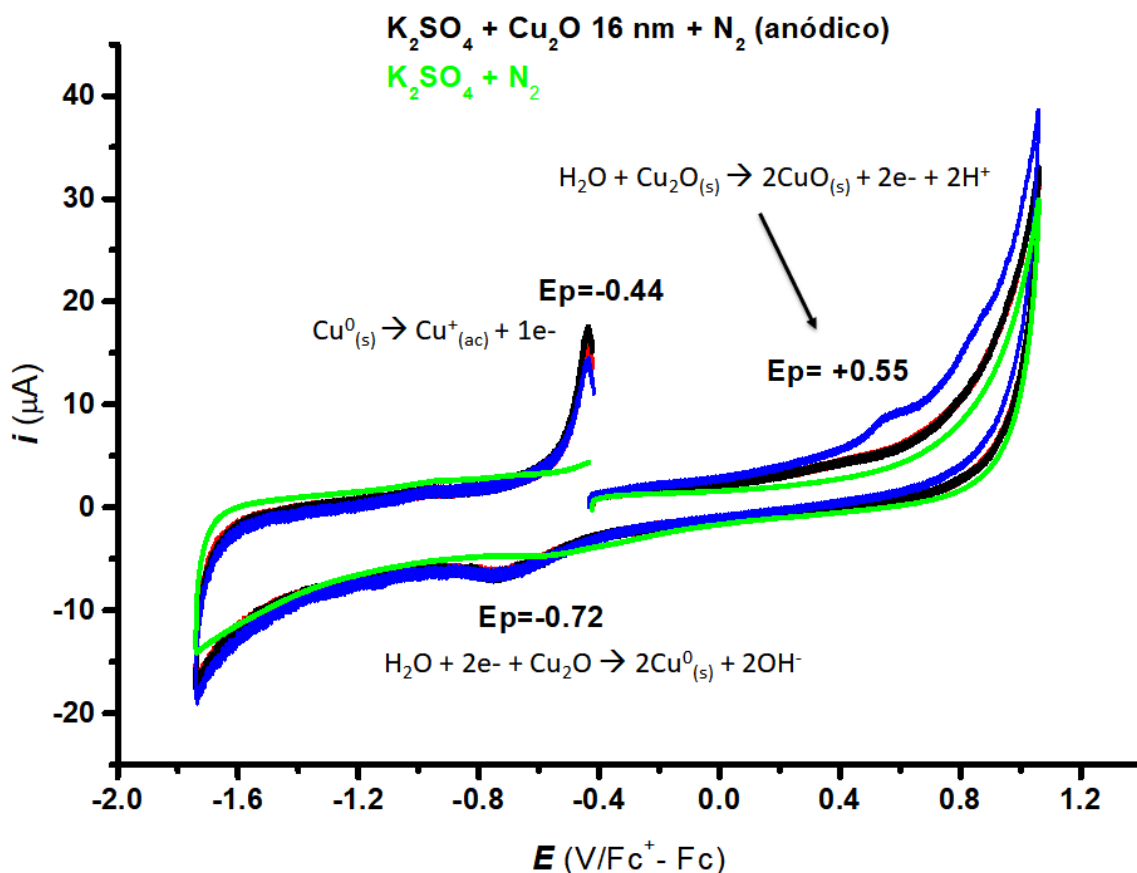


Figura A9. Voltamperogramas anódicos de las NPs de Cu₂O 16 nm.

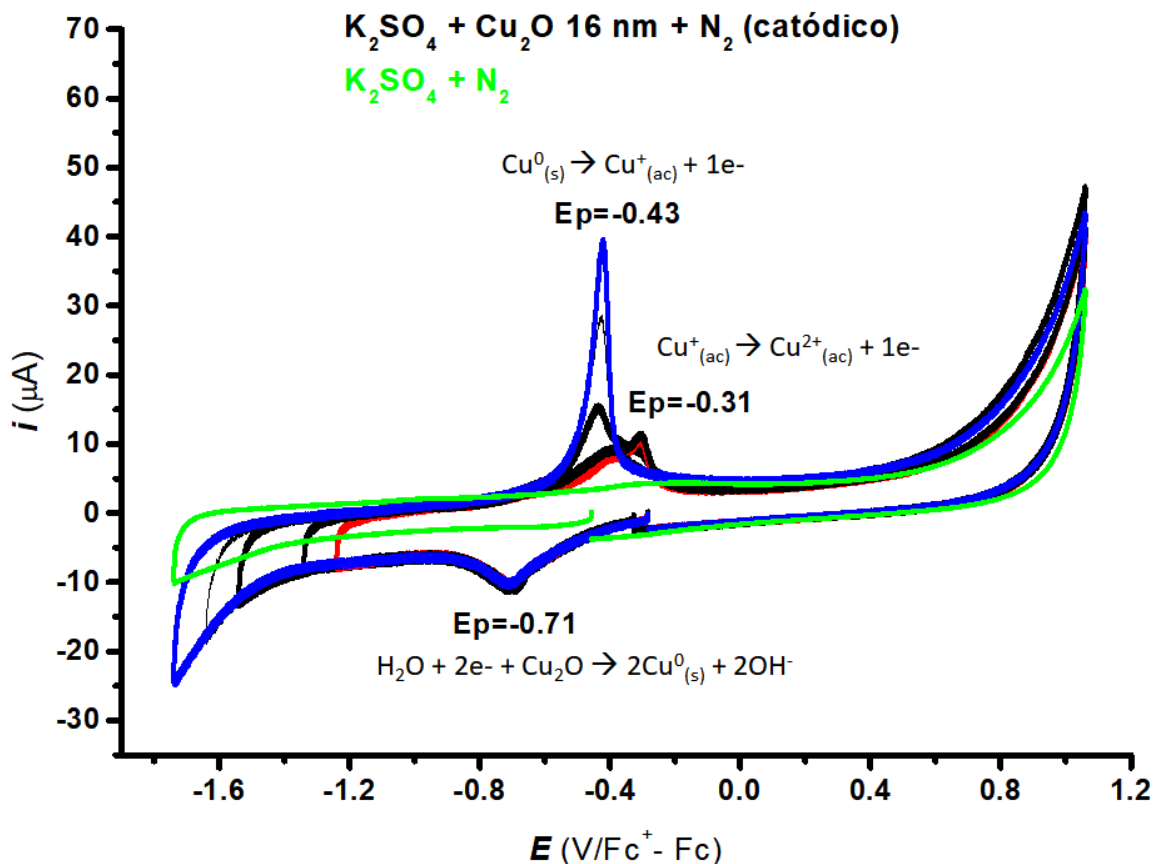


Figura A10. Voltamperogramas catódicos de las NPs de Cu₂O 16 nm.

Con los voltamperogramas de las NPs se puede concluir que el potencial de reducción de Cu₂O de 16 nm es de -0.71 V y el de oxidación es de +0.55 V. El potencial en -0.43 V es de $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+_{(ac)}$ y no corresponde a las NPs sino al cobre metálico que se forma en el electrodo de trabajo mientras que el potencial en -0.31 V corresponde a la oxidación del ion cobre(I) acuoso ($\text{Cu}^+_{(ac)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(ac)}$). Para corroborar lo anterior, se determinaron los potenciales de inversión variable. También, se cuenta con los potenciales redox de las NPs, en presencia de oxígeno, solo que estos resultados no se muestran ya que los resultados son muy similares a los de las figuras A9 y A10. Por otro lado, se está elaborando un manuscrito sobre los resultados obtenidos de VC para reportar los valores de los potenciales redox obtenidos de las NPs de Cu₂O.

Anexo V. Artículo derivado de esta tesis



BEILSTEIN JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY

Cu₂O nanoparticles for the degradation of methyl parathion

Juan Rizo¹, David Díaz^{*1}, Benito Reyes-Trejo² and M. Josefina Arellano-Jiménez³

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán 04510, México, ²Laboratorio de Productos Naturales, Área de Química, Universidad Autónoma Chapingo, Texcoco 56230, México and ³Material Science and Engineering, The University of Texas at Dallas, Texas 75080, United States

Email:

David Díaz* - david@unam.mx

* Corresponding author

Keywords:

copper(I) oxide (Cu₂O); Cu₂O nanoparticles; degradation; methyl parathion; surface basicity

Beilstein J. Nanotechnol. 2020, 11, 1546–1555.

<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.137>

Received: 07 April 2020

Accepted: 15 September 2020

Published: 12 October 2020

Associate Editor: J. J. Schneider

© 2020 Rizo et al.; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

Abstract

Methyl parathion (MP) is one of the most neurotoxic pesticides. An inexpensive and reliable one-step degradation method of MP was achieved through an aqueous suspension of copper(I) oxide nanoparticles (NPs). Three different NPs sizes (16, 29 and 45 nm), determined with X-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), were synthesized using a modified Benedict's reagent. ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) results show that the hydrolytic degradation of MP leads to the formation of 4-nitrophenol (4-NPh) as the main product. While the P=S bond of MP becomes P=O, confirmed by ³¹P NMR. Although Cu₂O is a widely known photocatalyst, the degradation of methyl parathion was associated to the surface basicity of Cu₂O NPs. Indirect evidence for the basicity of Cu₂O NPs was achieved through UV-vis absorption of 4-NPh. Likewise, it was shown that the surface basicity increases with decreasing nanoparticle size. The presence of CuCO₃ on the surface of Cu₂O, identified using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), passivates its surface and consequently diminishes the degradation of MP.

Introduction

Organophosphorus pesticides (OPPs) are one of many kinds of pesticides that have attracted some attention mainly due to their neurotoxic effect [1-3]. The primary mechanism of action of OPPs is that they are effective inhibitors of acetylcholinesterase through the interaction with serine inside the nucleophilic active site of the enzyme to form a phosphorylated enzyme derivative, which is more resistant to subsequent hydrolysis than the normal acetylated derivative. Therefore, the inhibition is essentially irreversible [2]. Inhibition of acetylcholinesterase leads to an accumulation of the neurotransmitter. This,

in turn, causes seizures and respiratory failure, which are the main causes of death [3]. *O,O*-Dimethyl *O*-(4-nitrophenyl) phosphorothioate, most commonly known as methyl parathion (MP), is among the most acutely toxic pesticides used in agriculture [4-6]. MP includes other risks for human health, such as the induction of changes in tertiary villi of the placenta of women exposed to this OPP [7].

It has been estimated that in the year 2020 about 153,000 metric tons of OPPs will be used worldwide [8]. In Mexico, roughly

5,732 metric tons of MP are mainly used annually for the production of beans, cabbage, soy, wheat, lettuce, and tomatoes [5,6], despite the fact that MP is a forbidden pesticide by the United Nations Rotterdam Convention. Due to the large volumes of MP used in agriculture, thousands of metric tons, and because MP is highly neurotoxic, there has been extensive studies about the degradation of MP using different materials [9–26]. All studies about the degradation of MP can more or less be classified as biotic, photocatalytic, or chemical degradation [27]. In aqueous media, chemical degradation of MP can result in either oxidation, isomerization or hydrolysis as some authors have suggested [11–14,28]. Oxidation of MP leads to the formation of methyl paraoxon, which is much more toxic than MP. Isomerization also leads to the formation of other phosphorothioates that are acetylcholinesterase inhibitors. Therefore, hydrolysis is the desired route of degradation of MP. Strictly speaking all degradations of MP are chemical. What is meant by biotic degradation is that bacteria are used for the degradation of MP, whereas photocatalytic degradation needs photons in the form of UV light and chemical degradation utilizes chemical species, such as copper(I) oxide (Cu₂O) NPs in this work.

Cu₂O is widely known for its photocatalytic activity [29–33]. However, there are scarce studies of its applications regarding its basicity. In this work, copper(I) oxide NPs of different sizes were synthesized using a modified Benedict's reaction. They were used for the first time in the chemical degradation of MP. The advantages of using Cu₂O are that it is an inexpensive, abundant, moderately stable, and reliable source of material for the degradation of MP. It is well known that nanoparticles have the advantage of a relatively high surface area. We have used this advantage to increase the basicity of Cu₂O in the form of surface hydroxy groups (OH). This also decreased the degradation time while increasing the degradation efficacy. Our results suggest that the surface basicity of Cu₂O NPs leads to degradation of MP without the need of other chemical substances or the use of photocatalysts that generate free radicals. The presence of free radicals is undesired since there is a rising consensus on the damage that these reactive species, formed during the photocatalytic reactions, cause to cell membranes by peroxidation of the polyunsaturated phospholipids [34]. This leads to the subsequent loss of activity that relies on an intact membrane, and ultimately to the death of organisms. While this may be an advantage for water disinfection, it is a great disadvantage for the removal of OPPs in natural waters. Thus, Cu₂O NPs are an excellent substance for the degradation of MP.

Experimental

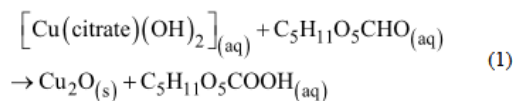
Reagents

The chemical reagents used for the synthesis of Cu₂O NPs were: copper(II) sulfate pentahydrate (CuSO₄·5H₂O; J.T.Baker,

99.9%), sodium citrate dihydrate (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O; Aldrich, ≥99%), Glucose (C₆H₁₂O₆; Aldrich, ≥99.5%), sodium carbonate (Na₂CO₃; J.T.Baker, 99.9%), sodium hydroxide (NaOH, 1 M), dimethyl sulfoxide (DMSO; J.T.Baker, 99.9%), methyl parathion (C₈H₁₀NO₅PS; Aldrich, ≥95%), and de-ionized water.

Preparation of Cu₂O NPs

For the preparation of Cu₂O nanoparticles Benedict's reagent was used [35], with the variation of a water/dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent mixture in order to obtain different NPs sizes. The modified Benedict's reagent was prepared as follows: In 50 mL of distilled water, 1.257 g (5 × 10⁻³ mol) of CuSO₄·5H₂O and 2.941 g (10 × 10⁻³ mol) of Na₃C₆H₅O₇·2H₂O were dissolved. Then, 1.06 g (10 × 10⁻³ mol) of Na₂CO₃ were added and, lastly, 0.901 g (5 × 10⁻³ mol) of C₆H₁₂O₆ were added. The 50 mL solution was then diluted to 200 mL with a mixture of H₂O and DMSO and heated at 80 °C for 30 min under constant stirring. The end of the reaction can be noted by the precipitation of Cu₂O. It is important to point out that cupric sulfate and sodium citrate form a copper–citrate complex noted by an intense blue color. Sodium carbonate was added in order to maintain an alkaline pH value because glucose is the reducing agent. Alkaline pH values favor the open-chain form of glucose also known as the aldehyde form, and the aldehyde group makes glucose a reducing sugar. It is essential to point out that different mixtures of H₂O and DMSO are used in order to obtain NPs of different sizes. When a 70% H₂O and 30% DMSO (v/v) mixture is used for diluting the solution to 200 mL, a red precipitate of Cu₂O NPs of approximately 45 nm is obtained. When the solution is 50% H₂O and 50% DMSO (v/v), an orange precipitate of Cu₂O NPs of approximately 29 nm is obtained. When it is diluted with 40% H₂O and 60% DMSO (v/v), a yellow precipitate of Cu₂O NPs of approximately 16 nm is obtained. All the Cu₂O NPs obtained were rinsed with 40 mL of distilled water five times, and once with ethanol, to remove DMSO, salts or sugar that might have been absorbed by the Cu₂O NPs. The general chemical reaction involved can be simplified as follows:



It is important to note that the reaction in Equation 1 is not balanced in order to point out that a 1:1 mole ratio between the copper complex and glucose is needed. Glucose loses an electron while copper gains an electron. Also, the DMSO/H₂O mixture is only used for the synthesis of Cu₂O NPs with different sizes, it is not used in the degradation of MP.

Methyl parathion degradation

The degradation of MP was achieved in deionized water by reacting MP with Cu₂O NPs in a 1:5 molar ratio. This was carried out using 250 mL of a 1.5×10^{-4} M aqueous solution of MP (3.75×10^{-5} mol) containing 26.8 mg of Cu₂O NPs (1.87×10^{-4} mol). First the MP solution is prepared by dissolving 9.4 mg of MP in 250 mL water. Then, 26.8 mg of Cu₂O NPs is added to the solution. Since the Cu₂O NPs do not dissolve in the parathion solution, the NPs were dispersed by sonicating for 90 s. Also, a constant stirring was maintained throughout the degradation of MP with Cu₂O NPs. Table 1 summarizes the dispersion conditions for the Cu₂O NPs of different size. The concentration of Cu₂O was calculated by diving the amount of substance of Cu₂O by the volume of the dispersion and does not represent the concentration of NPs because they are made up of different amounts of Cu₂O. When the reactions were over, the NPs were separated by centrifugation. This was done also before each UV–vis absorption and NMR measurement. Degradation of MP with bulk Cu₂O was also tested, giving similar results. Likewise, degradation experiments in the darkness were also performed giving identical results to those under daylight thus photocatalytic degradation was ruled out.

Table 1: Reaction conditions for the degradation of methyl parathion (MP). All experiments were carried out in a 250 mL volumetric flask under constant stirring in order to maintain dispersion of the NPs.

NPs size	Dispersion Medium	MP concentration	Cu ₂ O dispersion concentration
16 nm	H ₂ O	1.5×10^{-4} M	7.5×10^{-4} M
29 nm	H ₂ O	1.5×10^{-4} M	7.5×10^{-4} M
45 nm	H ₂ O	1.5×10^{-4} M	7.5×10^{-4} M

Instrumentation

UV–vis electronic absorption spectra were acquired on an Ocean Optics CHEM-2000 spectrophotometer equipped with a double-way optic fiber coupled to a PC. The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected with a Bruker D2 Phaser diffractometer equipped with a conventional X-ray tube (Cu K α radiation, 30 kV, 10 mA) and the LYNXEYE one-dimensional detector. A primary divergence slit module width of 1 mm, a step width of 0.01407° , and 0.5 s time per step were used. Qualitative analysis was performed with the DiffracPlus Eva software package (Bruker AXS, Germany) using the PDF-2 database. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained in a JEOL 2010F microscope operating at 200 kV. The ³¹P and ¹H NMR spectra were recorded on an Agilent 400 MR DD2 spectrometer (Santa Clara, CA, USA) operating at 161 MHz for ³¹P and 400 MHz for ¹H. The ³¹P and ¹H chemical shifts were measured in deuterated

chloroform (CDCl₃) or water (D₂O) relative to tetramethylsilane (TMS) for ¹H and 85% phosphoric acid (H₃PO₄) for ³¹P as internal standards. Typical conditions for the proton spectrum were as follows: pulse width of 45°, acquisition time of 2.5 s, FT size of 32 K and digital resolution of 0.3 Hz per point. Typical conditions for the phosphorus spectra were as follows: pulse width of 45°, acquisition time of 0.813 s, FT size of 65 K and digital resolution of 0.5 Hz per point. The number of scans varied from 512 to 4,096 per spectrum. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were measured in a ESCA/SAM Perkin-Elmer model 560, using an Al K α source with a 400 μ m spot diameter and a HSA of 50 eV pass energy.

Results and Discussion

Characterization of Cu₂O NPs with powder XRD and HRTEM

The structural and morphological characterization of Cu₂O NPs was carried out using powder X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. Copper(I) oxide is practically insoluble in water ($K_{sp} = 2 \times 10^{-15}$ @ 25 °C). Since the NPs remain in the powder form throughout the entire degradation, XRD is a very useful technique for the characterization of Cu₂O. Figure 1 shows the powder XRD of the Cu₂O NPs before and after the degradation of MP. As far as the sensitivity of this technique, the NPs are essentially inert since they do not oxidize in the MP solution. In both cases the XRD results are consistent with the powder diffraction file: PDF #74-1230, which corresponds to cubic crystals of Cu₂O.

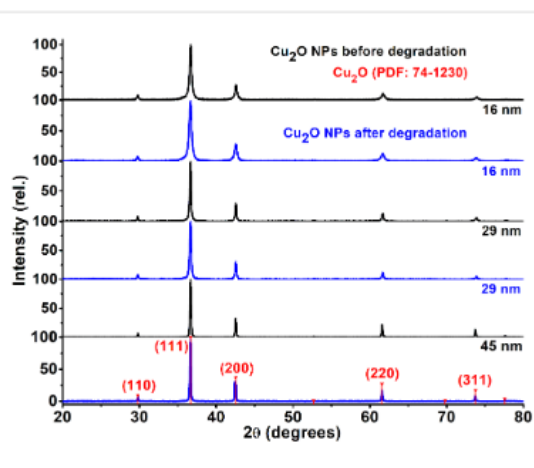


Figure 1: Powder XRD of the Cu₂O NPs used before (black) and after (blue) the degradation of MP. The red numbers in parentheses indicate Miller indices obtained from powder diffraction file (PDF) 74-1230.

XRD diffractograms show a broadening of the peaks with decreasing nanoparticle size, this is best explained by the small

crystallite size of the NPs. An approximate size of the NPs can be calculated through measurements of this broadening [36]. Using the Scherrer equation, the three NPs sizes obtained were 16 ± 3 nm (yellow powder), 29 ± 3 nm (orange powder), and 45 ± 9 nm (bright red powder). The colored powders can be seen in Figure 2, as well as their color in aqueous dispersion. It is important to mention that there is no evidence in XRD for the presence of CuO or CuCO_3 , although these compounds are observed in XPS.

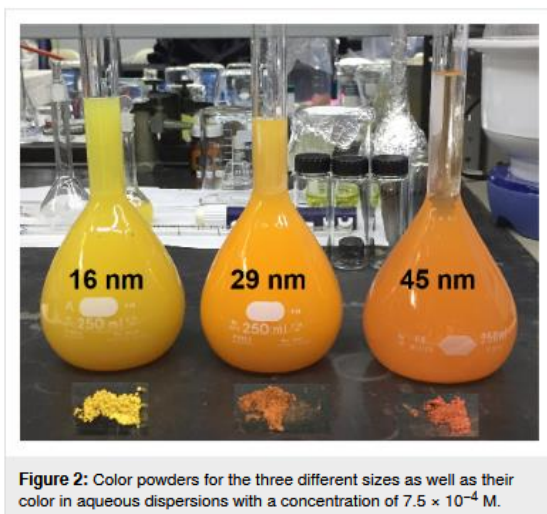


Figure 2: Color powders for the three different sizes as well as their color in aqueous dispersions with a concentration of 7.5×10^{-4} M.

Figure 3a shows the HRTEM image of a typical Cu_2O nanoparticle of 16 nm, used in the degradation of MP. Figure 3b shows the FFT from the area marked with a yellow square in Figure 3a. The processed image in Figure 3c was obtained from the same area. Interplanar distances corresponded to the (211) and (110) planes of Cu_2O , Figure 3c shows only the (110) plane for clarity. One interesting line of research can be the dependence (if any) of different Cu_2O planes on the degradation of MP. Experiments regarding this line of research are in progress.

Degradation study of MP using NMR

^{31}P NMR is used as a characterization technique for the degradation of MP [11,21,37-40]. Figure 4 and Figure 5 show the ^{31}P NMR spectra of the products obtained after 14, 44 and 144 h of degradation time using Cu_2O NPs. In all cases, the spectrum for 0 h corresponds to pure MP with a chemical shift of 65.6 ppm as reported elsewhere in the literature [38-41]. The ^{31}P NMR spectra of Figure 4 show the results obtained when Cu_2O NPs with an approximate size of 29 nm were used for the degradation. In this case, the final product formed is dimethyl hydrogen phosphate with a chemical shift of -4.9 ppm in deuterated chloroform (CDCl_3). Similarly, the chemical shift of 42.2 ppm is that of dimethyl phosphorothioate ($\text{P}=\text{S}$) [40],

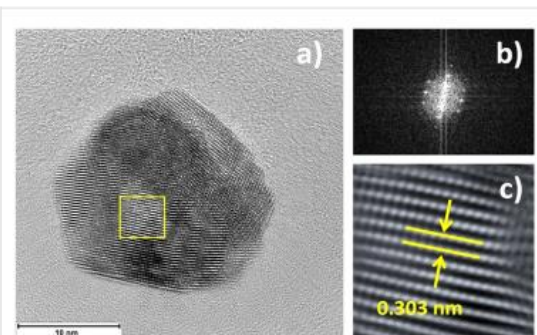


Figure 3: a) HRTEM image of typical Cu_2O NP used in degradation of MP. Particle average size in the range of 16 ± 3 nm. b) FFT and c) processed image of the area marked in yellow square in (a). The interplanar distance match the (110) plane of Cu_2O when compared to the powder diffraction file (PDF) 74-1230 used in XRD.

which then hydrolyzes after 44 h to form dimethyl hydrogen phosphate ($\text{P}=\text{O}$) and the NMR peak at -4.9 ppm develops [42]. The intensity of the chemical shift is relatively low due to the low solubility in CDCl_3 , but when D_2O is used the intensity increases under the same experimental conditions and there are two chemical shifts: one at -4.3 ppm, which corresponds to protonated form (acid), and the one at 1.6 ppm belonging to the deprotonated form (anion), both of which are in equilibrium [42] (see below Scheme 1 for their corresponding molecular structural formulas).

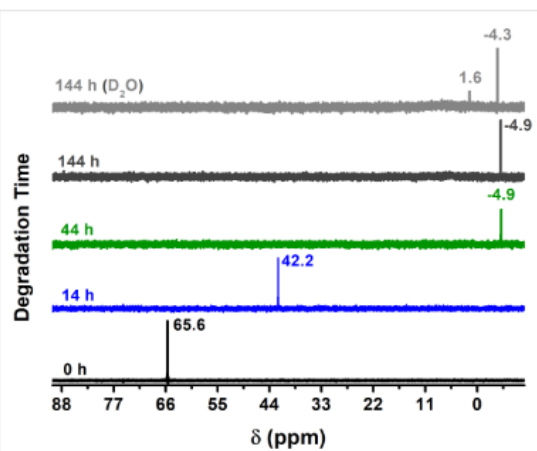


Figure 4: ^{31}P NMR, using CDCl_3 as solvent, of the degradation products obtained after 14, 44, and 144 h of degradation time with Cu_2O NPs of 29 nm; last spectrum taken in D_2O .

Figure 5 shows the ^{31}P NMR results when Cu_2O NPs of 16 nm are used in the degradation of MP. The results are identical to those of Figure 4. Hence, the same products were generated. NMR results for the degradation of MP when Cu_2O NPs of

45 nm were used are not presented since they are similar to those of Figure 4 and Figure 5. One important aspect of the ^{31}P NMR results in Figure 4 and Figure 5 is the absence of the chemical shift for MP (65.6 ppm) after 14 and 44 h of degradation time, this does not mean that all the MP was degraded within that reaction time but instead it is attributed to the technique used for dehydration (lyophilization) before the NMR spectra were obtained. In other words, during the lyophilization process when water is removed by lowering the temperature and pressure followed by an increase in temperature so that water is removed by sublimation and consequently methyl parathion is also removed and therefore absent in the NMR spectra.

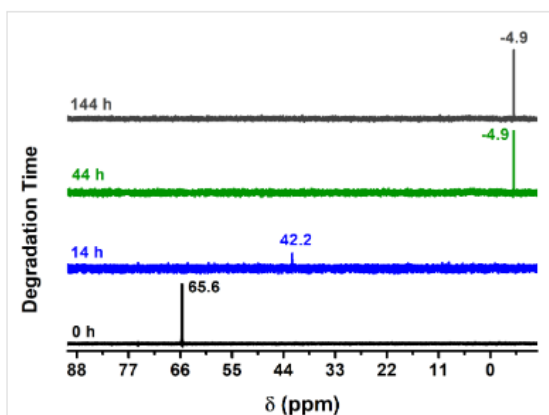


Figure 5: ^{31}P NMR, using CDCl_3 as solvent, of the degradation products obtained after 14, 44, and 144 h of degradation time with Cu_2O NPs of 16 nm.

Figure 6 is the ^1H NMR spectrum of the degradation products obtained with Cu_2O NPs of 29 nm using D_2O as solvent. The chemical shifts at 6.8 and 8.1 ppm belong to the coupled protons (d, $J = 9$ Hz) of 4-nitrophenol. The peaks at 3.45 and 3.48 ppm are the methyl groups of phosphate, which show coupling to phosphorous, and the peak at 4.65 ppm is due to the HDO produced by the deuterium interchange with the hydroxyl group of 4-nitrophenol. D_2O was used as solvent for ^1H NMR instead, of CDCl_3 like in ^{31}P NMR, because both 4-nitrophenol and dimethyl hydrogen phosphate (products) are more soluble in water than in chloroform but methyl parathion (reactant) is more soluble in CDCl_3 . The presence of 4-nitrophenol as reaction product has one important implication. It suggests the hydrolysis reaction takes place through a nucleophilic substitution at the phosphorous atom ($\text{S}_\text{N}^2\text{@P}$), in which hydroxy groups are the nucleophile as Liu et al. have reported [14], and not at aliphatic or aromatic carbon atoms ($\text{S}_\text{N}^2\text{@C}$) [14,39]. Furthermore, Cu_2O NPs play an important role in the degradation of MP since hydroxy groups are found on its surface (see

XPS results below). These surface hydroxy groups can either be directly involved in the $\text{S}_\text{N}^2\text{@P}$ mechanism or they can polarize the oxygen–hydrogen bonds of the water molecules and thus facilitate the hydrolysis of MP. Further research regarding the exact mechanism for the degradation of MP on the surface of Cu_2O NPs is in progress. Scheme 1 shows the observed degradation pathway considering all the NMR results obtained.

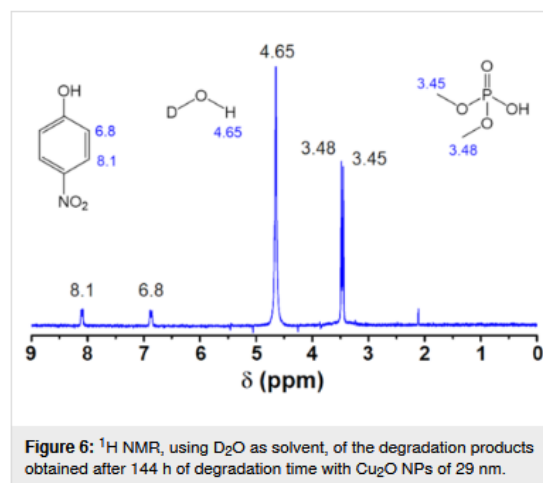
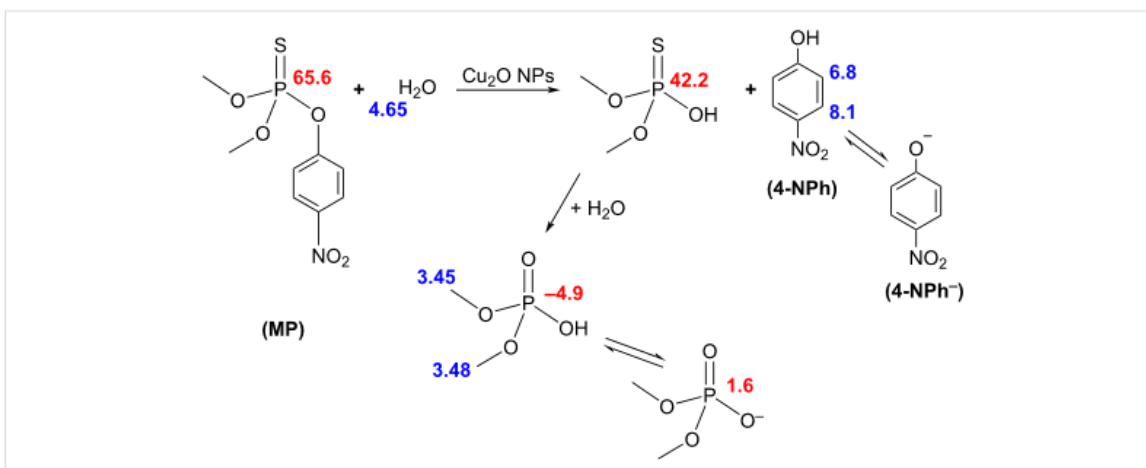


Figure 6: ^1H NMR, using D_2O as solvent, of the degradation products obtained after 144 h of degradation time with Cu_2O NPs of 29 nm.

Degradation study of MP using UV–vis spectroscopy

NMR results indicate that one of the degradation products obtained is 4-nitrophenol (4-NPh). The presence of 4-NPh makes quantification of the degradation much easier because 4-NPh absorbs light in the UV–vis range. Hence absorption spectroscopy was used along with the Beer–Lambert law [44]. The molar absorptivity coefficients were determined to be $10080 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 320 \text{ nm}$) for 4-nitrophenol and $17632 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 400 \text{ nm}$) for 4-nitrophenolate (4-NPh^-), these results are similar to those reported in the literature [39,44]. Figure 7 and Figure 8 are the UV–visible spectra for the degradation of MP with different NPs sizes. Degradation times are indicated with different colors. The band around 280 nm corresponds to MP, the band around 320 nm to 4-NPh, and the band around 400 nm to 4-NPh^- .

The absorption band at 400 nm gives a bright yellow color, which can be used to visually determine that the degradation is taking place. The yellow color intensifies as the degradation time increases. It can be seen that the intensity of the band at 280 nm starts to decrease with increasing degradation time while the intensity of the bands at 320 and 400 nm increases. These results are expected but the relative intensities between the 4-nitrophenol (320 nm) and 4-nitrophenolate (400 nm) are different depending on the NP size (Figure 7 and Figure 8). A



Scheme 1: Observed degradation pathway of MP with Cu₂O NPs in aqueous solution to form 4-nitrophenol and dimethyl phosphate. Numbers in blue indicate the observed ¹H NMR chemical shifts (δ) in parts per million (ppm) while the numbers in red correspond to ³¹P. 4-Nitrophenol can further be reduced to 4-aminophenol as other authors have suggested [43].

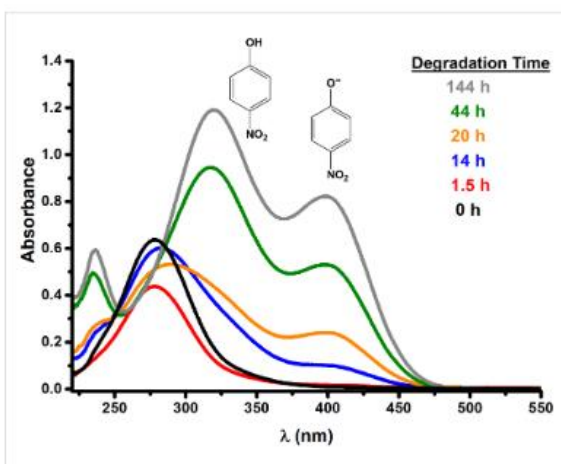


Figure 7: UV-vis spectra of the degradation of MP using the 45 nm Cu₂O NPs.

smaller nanoparticle size leads to a higher concentration of 4-nitrophenolate. 4-NPh is in equilibrium with 4-NPh[−] (Scheme 1). According to Le Chatelier's principle, the equilibrium favors the formation of 4-NPh[−] at basic pH values. This means that the NPs with size of 16 nm have a stronger basicity because they generate a higher concentration of 4-NPh[−]. In other words, the chemical basicity of Cu₂O increases with decreasing NPs size.

This last result is best explained with Pearson's concept of basicity [45,46], low oxidation number metal oxides are alkaline in aqueous medium. Thus, Cu₂O is a basic metal oxide. Similarly, as the NP size decreases the surface-to-volume ratio increases. A higher surface area implies a higher amount of

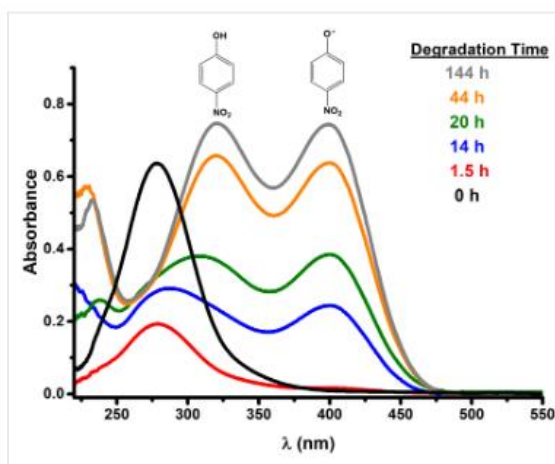


Figure 8: UV-vis spectra of the degradation of MP using the 16 nm Cu₂O NPs.

hydroxy groups [47,48] and, hence, a higher basicity. MP degradation can be further extended to different metal oxides as others have already reported on the literature [15,16,22–26,49]. One major difference in this work is the absence of free radicals since the degradation is not photocatalytic. This absence of free radicals makes Cu₂O NPs a reliable source for the degradation of MP in natural waters. Figure 9 shows the degradation of MP at different reaction times for all three nanoparticle sizes.

Since water is a reactant as well as the solvent, it is prudent to assume a reaction of pseudo first-order kinetics because water is in excess with respect to MP. The degradation of methyl parathion in water is accomplished to about 87% after 44 h of reaction time using 16 nm Cu₂O NPs, to about 84% with 29 nm

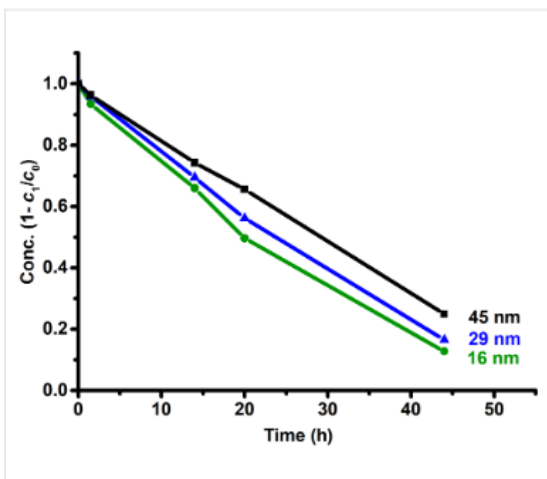


Figure 9: Degradation of methyl parathion with different sizes of Cu_2O NPs.

Cu_2O NPs, and to about 75% with 45 nm Cu_2O NPs. The measurement at 144 h showed a complete degradation (100%), although this was an excess time and does not correspond to the actual time for a complete degradation.

Surface study of Cu_2O NPs using XPS

It is worth noting that there is a small difference in degradation percentage between Cu_2O NPs of 16 nm (87%) and those of 29 nm (84%), but a larger difference between the Cu_2O NPs of 29 nm (84%) and those of 45 nm (75%). The degradation percentage should increase with a reduction in NP size. However, the almost inexistent difference (3%) between the 16 nm and 29 nm NPs suggest the influence of other factors. In order to further study this small difference in degradation percentage between 16 nm and 29 nm NPs, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were carried out.

Figure 10 shows the Cu 2p (Figure 10a) and O 1s (Figure 10b) XPS spectra obtained for Cu_2O NPs of 16 nm and 29 nm after the degradation. In Figure 10a, the peak at 932.4 eV was fixed for all samples so that it matches with the Cu $2p_{3/2}$ of Cu_2O reported in the literature [50,51]. The peak at 952.3 eV is the corresponding spin-orbit splitting ($2p_{1/2}$) of Cu_2O . Also, in Figure 10a there is a small peak at 933.6 eV that is assigned to Cu $2p_{3/2}$ of CuO. This last peak was placed in the fitted spectra because there are two peaks at 943.6 eV and 946.4 eV that have been widely accepted as shake-up satellites of Cu 2p and thus implicate the presence of CuO. In Figure 10b, the presence of CuO is more noticeable in the O 1s XPS spectra with a peak at 529.3 eV [50–52]. The presence of CuO on the Cu_2O samples has two possible important implications: First, its presence suggests a passivation of the Cu_2O surface because the degradation

of methyl parathion does not occur when CuO is used instead of Cu_2O in the dispersion medium. Second, CuO could play an important role in the degradation mechanism by anchoring MP molecules on the surface of Cu_2O through a coordinated bond between Cu^{2+} of CuO and the sulfur atom of MP [53]. Further research regarding this topic is in progress. Also, we were not able to quantify the amount of CuO in both samples (16 and 29 nm). However, they both contain CuO. Hence this is not the most probable cause for the small degradation difference between 16 nm and 29 nm Cu_2O NPs. The peak at 530.4 eV corresponds to lattice O 1s of Cu_2O whereas the peak at 531.8 eV is assigned to surface O 1s (in the form of OH) in Cu_2O [50,52]. The presence of hydroxy groups at the surface of Cu_2O NPs should enhance the MP degradation due to the nucleophilic substitution observed in NMR (Scheme 1). Regarding the peaks at 531.8 eV in Figure 10b, the 16 nm NPs have a higher relative intensity than the 29 nm NPs. Nonetheless, the amount of surface OH groups seen in XPS is not representative of the reaction conditions because more of these groups should form on the surface of the Cu_2O NPs when they are placed in water [47,48].

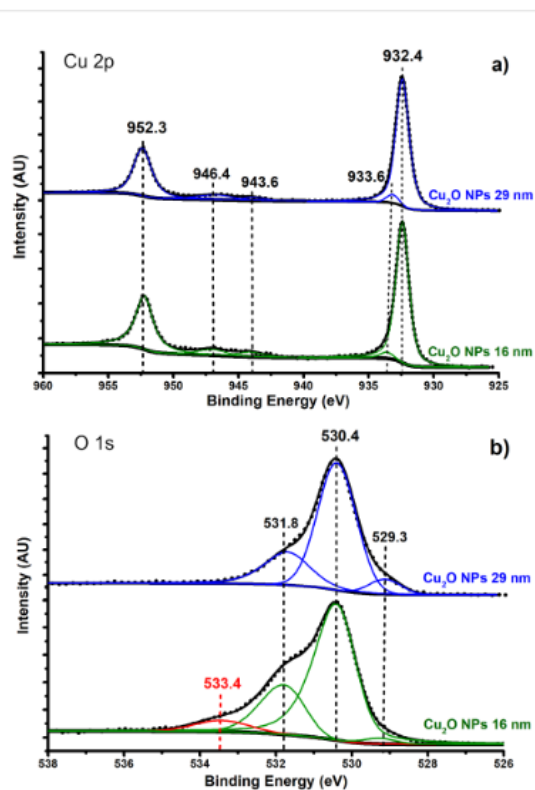


Figure 10: XPS spectra for Cu_2O NPs of 16 nm and 29 nm size, a) Cu 2p, b) O 1s.

One important difference in the O 1s XPS spectra between 16 nm and 29 nm NPs is the peak at 533.4 eV, which corresponds to CuCO_3 [52]. This carbonate species is also observed in the FTIR spectra. The carbonate species is formed only on the 16 nm NPs and it is the most probable cause for the small degradation difference between the 16 nm and the 29 nm NPs. Even though the 16 nm NPs have a larger surface-to-volume ratio than the 29 nm NPs, the presence of CuO and CuCO_3 on the surface of 16 nm Cu_2O NPs limits the amount of OH groups that can form on its surface. Consequently, both 16 nm and 29 nm NPs have a similar active surface size and the degradation percentage of MP is similar between 16 nm Cu_2O (87%) and 29 nm Cu_2O (83%). In order to avoid oxidation of Cu_2O NPs, reduced graphene oxide (rGO) can be used as a support [54]. Finally, XPS spectra of S 2p and P 2p were also obtained before and after the degradation. The results show the absence of both elements on the surface of Cu_2O . Hence, these results are not included here.

One significant observation is that Cu_2O NPs enhance the degradation of MP via hydroxy groups on its surface. We found other variants of the MP degradation using bulk Cu_2O or oxidized pennies. The main reason for using Cu_2O NPs is that this type of nanostructures greatly decreases degradation time and enhances the degradation percentage. For example, the MP degradation using oxidized pennies requires about 8 days while bulk Cu_2O requires 6 days for 32% degradation. Cu_2O NPs of 16 nm yield a degradation of 87% in 44 h. Lastly, further studies are required to see if Cu_2O NPs can be used for the degradation of other organophosphorus pesticides of similar structure to that of methyl parathion, that is, phosphate triesters such as fenitrothion or diazinon. Research regarding this matter is in progress.

Conclusion

Cu_2O nanoparticles were used for the first time in the hydrolytic degradation of methyl parathion, the most neurotoxic organophosphate pesticide used to date. The surface basicity of copper(I) oxide in the form of hydroxy groups, evidenced by XPS, promotes a nucleophilic substitution at the phosphorous atom of methyl parathion forming 4-nitrophenol, dimethyl phosphorothioate, and dimethyl hydrogen phosphate as the primary degradation products, identified through ^1H and ^{31}P NMR.

Likewise, indirect evidence for the formation of hydroxide ions is achieved by applying Le Chatelier's principle to the chemical equilibrium of 4-nitrophenol. Similarly, the relative concentrations of 4-nitrophenol and 4-nitrophenolate imply that the surface basicity of Cu_2O NPs increases with decreasing NPs size.

An 87% degradation of MP was achieved in 44 h when Cu_2O NPs of 16 nm were used in aqueous medium, while 84% degradation was achieved with 29 nm NPs and 75% degradation was achieved when 45 nm NPs were used. Also, the use of other chemical species or light are not required for the hydrolytic degradation of MP with Cu_2O NPs.

Finally, the presence of CuCO_3 on the surface of Cu_2O , shown by Cu 2p and O 1s XPS spectra, passivate its surface and consequently makes the degradation of MP less effective.

Acknowledgements

The authors acknowledge the University of Texas at San Antonio, Kleberg Advance Microscopy Center, for providing HRTEM facilities, and Dr. Geonel Rodriguez Gattorno from CINVESTAV Mérida for the XPS measurements. We also express deep appreciation to Dr. Silvia Castillo-Blum for the detailed manuscript language review. Juan Rizo greatly appreciates the comments, suggestions, and feedback from his colleagues Inti Zumeta Dubé and Fabián Ruiz Ruiz.

Funding

Juan Rizo would like to thank CONACyT for his PhD fellowship (grant # 240056). David Diaz wants to thank FQ-UNAM for the financial support from "Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado" (PAEP # 5000-9039), and UNAM DGAPA for the financial project "Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica" (PAPIIT # IN121220).

ORCID® iDs

Juan Rizo - <https://orcid.org/0000-0002-6498-7460>

David Díaz - <https://orcid.org/0000-0001-6927-5887>

References

- Jett, D. A. *NeuroToxicology* **2012**, *33*, 1473–1475. doi:10.1016/j.neuro.2012.10.005
- Galloway, T.; Handy, R. *Ecotoxicology* **2003**, *12*, 345–363. doi:10.1023/a:1022579416322
- Marrs, T. C. *Pharmacol. Ther.* **1993**, *58*, 51–66. doi:10.1016/0163-7258(93)90066-m
- EPA. E. P. A. I.R.E.D Methyl Parathion, Case No. 0153. https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/methyl_parathion_red.pdf (accessed May 24, 2017).
- INEGI. M. S. N. I. Bank of National Production. <http://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/default.aspx?idserPadre=1160129009000020004007000100280#D11601290009000020004007000100280> (accessed May 19, 2017).
- SENASICA. Agricultural Pesticides Used in Mexico. <https://www.gob.mx/senasica/documentos/registro-de-plaguicidas-agricolas?state=published> (accessed July 19, 2020).

7. Levario-Carrillo, M.; Feria-Velasco, A.; De Celis, R.; Ramos-Martínez, E.; Córdova-Fierro, L.; Solís, F. J. *Gynecol. Obstet. Invest.* **2001**, *52*, 269–275. doi:10.1159/000052989
8. Zhang, W. *Proc. Int. Acad. Ecol. Environ. Sci.* **2018**, *8*, 1–27.
9. Sampieri, A.; Fetter, G.; Villafuerte-Castrejon, M. E.; Tejada-Cruz, A.; Bosch, P. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 99–103. doi:10.3762/bjnano.2.11
10. Abdel-Razek, M. A.-R. S.; Folch-Mallol, J. L.; Perezgasga-Ciscomani, L.; Sánchez-Salinas, E.; Castrejón-Godínez, M. L.; Ortiz-Hernández, M. L. *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2013**, *48*, 449–461. doi:10.1080/03601234.2013.761863
11. Seger, M. R.; Maciel, G. E. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 797–802. doi:10.1021/es051704h
12. Zhao, G.; Huang, Q.; Rong, X.; Cai, P.; Liang, W.; Dai, K. *Biodegradation* **2014**, *25*, 1–9. doi:10.1007/s10532-013-9635-4
13. Lange, L. E.; Obendorf, S. K. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 541–547. doi:10.1016/j.jece.2015.01.007
14. Liu, Y.; Zhang, C.; Liao, X.; Luo, Y.; Wu, S.; Wang, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 19747–19755. doi:10.1007/s11356-015-5169-0
15. Zheng, L.; Pi, F.; Wang, Y.; Xu, H.; Zhang, Y.; Sun, X. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *315*, 11–22. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.064
16. Moctezuma, E.; Leyva, E.; Palestino, G.; de Lasa, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *186*, 71–84. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.07.014
17. Janos, P.; Kuran, P.; Kormunda, M.; Stengl, V.; Grygar, T. M.; Dosek, M.; Stastny, M.; Ederer, J.; Pilarova, V.; Vrtoch, L. *J. Rare Earths* **2014**, *32*, 360–370. doi:10.1016/s1002-0721(14)60079-x
18. Janoš, P.; Kuráň, P.; Pilařová, V.; Trögl, J.; Štastný, M.; Pelant, O.; Henych, J.; Bakardjieva, S.; Životský, O.; Kormunda, M.; Mazanec, K.; Skoumal, M. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 747–755. doi:10.1016/j.cej.2014.10.016
19. Yang, C.; Song, C.; Freudl, R.; Mulchandani, A.; Qiao, C. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 7607–7612. doi:10.1021/es100860k
20. Zeinali, M.; Torrents, A. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2338–2342. doi:10.1021/es970972f
21. Bromberg, L.; Straut, C. M.; Centrone, A.; Wilusz, E.; Hatton, T. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1479–1484. doi:10.1021/am200041e
22. Aulakh, M. K.; Kaur, S.; Pal, B.; Singh, S. *Solid State Sci.* **2020**, *99*, 106045. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.106045
23. Salam, M. A.; AbuKhadra, M. R.; Mohamed, A. S. *Environ. Pollut.* **2020**, *259*, 113874. doi:10.1016/j.envpol.2019.113874
24. Aghaei, M.; Sajjadi, S.; Keihan, A. H. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 11541–11553. doi:10.1007/s11356-020-07680-0
25. De, B.; Voit, B.; Karak, N. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58453–58459. doi:10.1039/c4ra11120f
26. Kim, T.-S.; Kim, J.-K.; Choi, K.; Stenstrom, M. K.; Zoh, K.-D. *Chemosphere* **2006**, *62*, 926–933. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.038
27. Jang, Y. J.; Kim, K.; Tsay, O. G.; Atwood, D. A.; Churchill, D. G. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, PR1–PR76. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00402
28. Liao, X.; Zhang, C.; Liu, Y.; Luo, Y.; Wu, S.; Yuan, S.; Zhu, Z. *Chemosphere* **2016**, *150*, 90–96. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.02.028
29. Al-Jawhari, H.; Al-Murashi, R.; Abu Saba, L.; Alhebshi, N.; Altuwirqi, R. *Mater. Lett.* **2019**, *254*, 233–236. doi:10.1016/j.matlet.2019.07.070
30. Karthikeyan, S.; Chuaicham, C.; Pawar, R. R.; Sasaki, K.; Li, W.; Lee, A. F.; Wilson, K. J. *Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20767–20777. doi:10.1039/c9ta07009e
31. Li, H.; Su, Z.; Hu, S.; Yan, Y. *Appl. Catal., B* **2017**, *207*, 134–142. doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.013
32. Shoeib, M. A.; Abdelsalam, O. E.; Khafagi, M. G.; Hammam, R. E. *Adv. Powder Technol.* **2012**, *23*, 298–304. doi:10.1016/j.apt.2011.04.001
33. Zhang, X.; Song, J.; Jiao, J.; Mei, X. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1215–1219. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.009
34. Coronado, J. M.; Hernández-Alonso, M. D. The Keys of Success: TiO₂ as a Benchmark Photocatalyst. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*; Coronado, J.; Fresno, F.; Hernández-Alonso, M.; Portela, R., Eds.; 2013; Vol. 71, pp 85–101. doi:10.1007/978-1-4471-5061-9_5
35. Benedict, S. R. *J. Biol. Chem.* **1909**, *5*, 485–487.
36. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113. doi:10.1107/s0021889878012844
37. Koskela, H. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2010**, *878*, 1365–1381. doi:10.1016/j.jchromb.2009.10.030
38. Mortimer, R. D.; Dawson, B. A. *J. Agric. Food Chem.* **1991**, *39*, 911–916. doi:10.1021/jf00005a022
39. Silva, V. B.; Nascimento, L. L. Q.; Nunes, M. C.; Campos, R. B.; Oliveira, A. R. M.; Orth, E. S. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 817–822. doi:10.1002/chem.201804107
40. Yekta, S.; Sadeghi, M. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44*, 1865–1887. doi:10.1007/s11164-017-3203-1
41. Kuivalainen, T.; El-Bahraoui, J.; Uggla, R.; Kostianen, R.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8073–8074. doi:10.1021/ja994513l
42. Quin, L. D.; Williams, A. J. *Practical Interpretation of P-31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification*; Advanced Chemistry Development Inc.: Toronto, 2004.
43. Rostami-Vartooni, A.; Alizadeh, M.; Bagherzadeh, M. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 2300–2309. doi:10.3762/bjnano.6.236
44. Bowers, G. N., Jr.; McComb, R. B.; Christensen, R. G.; Schaffer, R. *Clin. Chem.* **1980**, *26*, 724–729. doi:10.1093/clinchem/26.6.724
45. Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516. doi:10.1021/ja00364a005
46. Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1979.
47. Cox, D. F.; Schulz, K. H. *Surf. Sci.* **1991**, *256*, 67–76. doi:10.1016/0039-6028(91)91200-h
48. Yu, X.; Zhang, X.; Wang, S.; Feng, G. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *343*, 33–40. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.065
49. Xiong, S. Y.; Zhang, B.; Huang, C. C.; Qiu, M. Q. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *726-731*, 1797–1800. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.726-731.1797
50. Biesinger, M. C. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 1325–1334. doi:10.1002/sia.6239
51. van der Heide, P. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, U.S.A., 2011. doi:10.1002/9781118162897
52. Deng, X.; Verdaguier, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. *Langmuir* **2008**, *24*, 9474–9478. doi:10.1021/la8011052
53. Sakdarat, P.; Chongsuebsirikul, J.; Phongphut, A.; Klinthingchai, Y.; Prichanont, S.; Thanachayanont, C.; Pungetmongkol, P. Copper Oxide Nanorods Pesticide Sensor For Methyl Parathion Detection. In *2019 IEEE 19th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, IEEE, 2019; pp 113–116. doi:10.1109/nano46743.2019.8993676

54. Ortega-Amaya, R.; Matsumoto, Y.; Espinoza-Rivas, A. M.; Pérez-Guzmán, M. A.; Ortega-López, M. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016, 7, 1010–1017. doi:10.3762/bjnano.7.93

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at: <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.137>