

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ACTIVACIÓN SOLAR DEL CATALIZADOR WO_3/TiO_2 PARA LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS PLAGUICIDAS
MALATIÓN Y 2,4-D EN MEDIO ACUOSO**

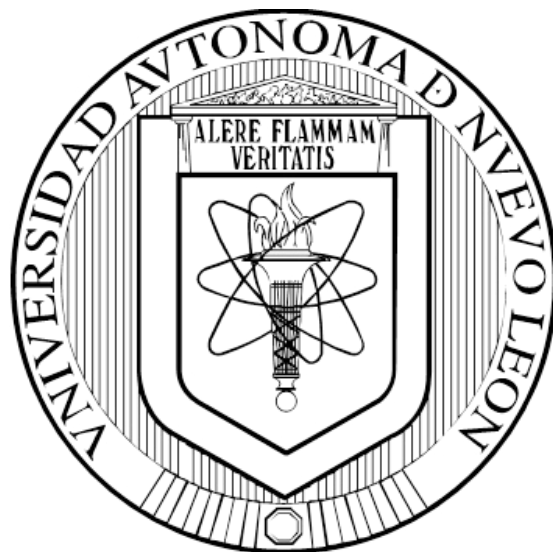
POR

NORMA ALICIA DE JESÚS RAMOS DELGADO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA
AMBIENTAL**

ENERO 2014

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ACTIVACIÓN SOLAR DEL CATALIZADOR WO_3/TiO_2 PARA LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS PLAGUICIDAS
MALATIÓN Y 2,4-D EN MEDIO ACUOSO**

Por

MC. Norma Alicia de Jesús Ramos Delgado

**Como Requisito Parcial Para Obtener El Grado De
DOCTOR EN CIENCIAS Con Orientación En Química Analítica
Ambiental**

Enero 2014

RESUMEN

Fecha: Enero del 2014

Norma Alicia de Jesús Ramos Delgado

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Escuela de Graduados en Ciencias

Título del estudio: Activación solar del catalizador WO_3/TiO_2 para la degradación fotocatalítica de los plaguicidas malatión y 2,4-D en medio acuoso.

Número de páginas: 117

Candidata al grado de DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Ciencias exactas

Objeto y método del estudio:

En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización del catalizador TiO_2 modificado con dos porcentajes de WO_3 (2 y 5%), así como un estudio de su comportamiento bajo radiación solar, mediante la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación del insecticida malatión y el herbicida 2,4-D, plaguicidas muy utilizados en el estado de Nuevo León. Las degradaciones se llevaron cabo en un reactor batch a escala laboratorio y en un reactor tipo colector parabólico compuesto a escala piloto (20L).

Se realizó la modificación del catalizador TiO_2 con WO_3 con el fin de disminuir la recombinación de los pares e^-/h^+ en el TiO_2 y desplazar su borde de absorción hacia el visible, para activarlo y hacerlo más eficiente con luz solar. La síntesis de $2\%WO_3/TiO_2$, $5\%WO_3/TiO_2$ y TiO_2 sin modificar se llevó a cabo mediante el método sol-gel en condiciones ácidas, lo que permitió obtener materiales nanoparticulados de alta pureza. Estos catalizadores fueron caracterizados por Espectroscopia de UV-Vis con Reflectancia Difusa (DRUV-Vis), Análisis Textural por fisorción de nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman,

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia Electrónica de Trasmisión. Los sólidos sintetizados presentaron la fase cristalina anatasa del TiO_2 y la monoclinica del WO_3 y se observó además, un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible en función del porcentaje de modificación. Se logró determinar que el óxido de tungsteno se encuentra disperso de manera homogénea sobre la superficie del TiO_2 en forma de cúmulos ($\approx 1\text{-}2\text{nm}$), lo que hace a este semiconductor altamente reactivo.

En la evaluación de la actividad fotocatalítica de los sólidos modificados en el reactor batch, se encontró que ambos catalizadores degradan el plaguicida malatión, con luz solar en aproximadamente 2h; sin embargo, el $2\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ es el que presenta una alta eficiencia en la mineralización del compuesto. Se determinó además, que el $2\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ es estable frente a la corrosión y puede ser reutilizado hasta por 4 ciclos sin deteriorarse. La degradación del herbicida 2,4-D se llevó a cabo con el catalizador $2\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ y se comparó además su comportamiento bajo luz solar natural y luz UV monocromática (365nm), encontrándose un mejor desempeño con luz solar, lo que implica un ahorro económico en el proceso.

Finalmente, se evaluó el comportamiento del catalizador WO_3/TiO_2 en un reactor tipo CPC a escala piloto, y se comprobó su buen desempeño bajo luz solar en volúmenes mayores (20L) de solución a tratar.

Firma del Director de Tesis: _____

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN	1
I.1. Los plaguicidas malatión y 2,4-D en el estado de Nuevo León.....	1
I.2. Fotocatálisis Heterogénea.....	4
I.3. Reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto (CPC).....	8
I.4. Antecedentes.....	11
I.4.1. Degradación de los plaguicidas malatión y 2,4-D.....	11
I.4.2. Modificación del TiO ₂ con WO ₃	15
I.5. Justificación.....	21
I.6. Hipótesis.....	23
I.7. Objetivo General.....	23
I.8. Objetivos Específicos.....	23

CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS	25
II.1. Síntesis de los catalizadores.....	25
II.2. Caracterización de los catalizadores.....	26
II.2.1. Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (DRUV-Vis).....	26
II.2.2. Análisis textural por fisorción de nitrógeno.....	26
II.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	27
II.2.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)..	27
II.2.5. Espectroscopia Raman.....	28
II.2.6. Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).....	29
II.2.7. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	30
II.2.8. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	31
II.3. Determinación los plaguicidas malatión y 2,4-D por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).	31
II.3.1. Seguimiento de la degradación por HPLC.....	32

II.3.2. Determinación de subproductos de malatión por GC-MS.....	33
II.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica solar (AFS) del WO ₃ /TiO ₂	34
II.4.1. Degradación de los plaguicidas en un reactor solar tipo batch.....	34
II.4.2. Estabilidad y capacidad de reutilización del catalizador.....	36
II.4.3. Degradación de los plaguicidas en un reactor solar tipo CPC.....	37

CAPITULO III

RESULTADOS: Síntesis y Caracterización del catalizador WO₃/TiO₂.	40
III.1. Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (DRUV-Vis).....	40
III.2. Análisis textural por fisisorción de nitrógeno.....	41
III.3. Difracción de rayos X (DRX).....	44
III.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	46
III.5. Espectroscopia Raman.....	47
III.6. Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).....	49
III.7. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	52
III.8. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	55
III.9. Conclusiones del Capitulo.....	61

CAPITULO IV:

RESULTADOS: Evaluación de la Actividad Fotocatalítica Solar del catalizador WO₃/TiO₂.	62
IV.1. Degradación y mineralización del malatión en reactor batch.....	62
IV.1.1 Parámetros cinéticos de la degradación malatión.....	67
IV.1.2. Formación de intermediarios durante la degradación de malatión.	73
IV.2. Estabilidad y capacidad de reutilización del catalizador WO ₃ /TiO ₂	76
IV.3. Degradación y mineralización del 2,4-D en reactor batch.....	77
IV.3.1. Parámetros cinéticos de la degradación de 2,4-D.....	80
IV.4. Degradación de plaguicidas en un reactor tipo CPC a escala piloto.....	85
IV.4.1. Mineralización de malatión.....	85
IV.4.2. Mineralización de 2,4-D.....	93
IV.5. Conclusiones del capitulo.....	97

CAPITULO V	99
CONCLUSIONES GENERALES	99
Referencias	101
Apéndices	
Apéndice 1. Glosario.....	
Apéndice 2. Propiedades fisicoquímicas y ambientales de los plaguicidas...	
Apéndice 3. Semiconductores.....	
Anexos	
Anexo 1. Curva de calibración de malatión.....	
Anexo 2. Curvas de calibración de 2,4-D y DCF.....	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1.1	Estructuras químicas de los plaguicidas a) malatión y b) ácido 2,4 diclofenoxiacético.	2
1.2	Procesos termodinámicamente posibles en la interfaz catalizador-solución en el proceso de fotocátalisis heterogénea	6
1.3	Reactor tipo CPC, compuesto de 5 reactores tubulares en serie, cada uno de ellos uno dos reflectores parabólicos de aluminio anodizado.	10
1.4	Mecanismos de degradación de compuestos orgánicos (colorantes) utilizando WO_3/TiO_2 con irradiación de luz solar.	18
2.1	Imagen del reactor batch para experimentos de degradación solar.	36
2.2	Imagen del reactor CPC ubicado en la planta solar de la Universidad del Valle, donde se llevó a cabo la degradación de malatión.	38
3.1	Espectros de DRUV-Vis de los catalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de WO_3 .	40
3.2	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores TW0, TW2 y TW5.	43
3.3	Difractogramas de las muestras sintetizadas con 2 y 5% de modificación.	45
3.4	Espectros de FTIR para las muestras en gel fresco y calcinadas a) TW2 b) TW5.	47
3.5	Espectro Raman de las muestras TW0, TW2 y TW5.	48
3.6	Espectro general de XPS de las muestras de TW0 (línea roja), TW2 (línea verde) y TW5 (línea azul). En la figura insertada se muestra un acercamiento de la ventana W4d de 240 a 265eV.	50
3.7	Espectro de XPS de alta resolución de las ventanas de (a) Ti $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ y (b) O 1s, para las muestras de TW0 (línea negra), TW2 (línea roja) y TW5 (línea verde).	51
3.8	Espectro de XPS de alta resolución de las ventanas de Ti 3p, W4f _{7/2} y W4f _{5/2} para las muestras de a) TW0, b) TW2 y c) TW5.	52
3.9	Imágenes SEM a diferentes escalas de los catalizadores a) TW0, b) TW2 y c) TW5.	54
3.10	Espectros de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS), de las muestras a) TW2 y b) TW5	55
3.11	Imágenes de HRTEM y HAADF-STEM de TW2 (a y c) y TW5 (b y d).	57

3.12	Histograma de frecuencia de los tamaños de partículas de los óxidos mixtos (a) TW2 19 nm \pm 3.3nm y (b) TW5 26 \pm 3nm; e histogramas de frecuencias de los tamaños de cluster de (c) TW2 1.1nm \pm 0.2nm y (d) TW5 1.3 \pm 0.3nm.	58
3.13	Representación esquemática del catalizador TW2 con estructura bipiramidal	59
3.14	Imagen de HRTEM de la interfase TiO ₂ -WO ₃ en el sólido TW2.	60
4.1	Degradación solar de malatión utilizando TW0, TW2 y TW5 en las diferentes condiciones establecidas.	64
4.2	Abatimiento del carbono orgánico total durante la degradación solar de malatión bajo diferentes condiciones.	65
4.3	Cinéticas de degradación de malatión, 120 min	68
4.4	Cinéticas de mineralización del malatión, 300min.	68
4.5	Experimentos control para la degradación del malatión: a) Fotólisis del malatión con luz solar y sin catalizador, b) Adsorción del malatión en oscuridad utilizando el TW2, c) Degradación del malatión con 1g/L de TW2 en solución ajustada a pH 7.	71
4.6	Degradación de malatión con lámparas de luz: a) visible (450nm), b) UV (365nm) y c) luz solar natural. En todos los casos se utilizó 1g/L de TW2 y en solución ajustada a pH 7.	72
4.7	Potenciales rutas de degradación del malatión en el ambiente (Wolfe, 1977).	74
4.8	Posible ruta de degradación del malatión por fotocatalisis solar utilizando TiO ₂ -WO ₃ 2% como catalizador.	75
4.9	Resultados de los experimentos de reutilización del catalizador TW2 bajo radiación solar (250mL de malatión [12mg/L], pH 7 de solución y 1g/L de catalizador). a) Degradación de malatión b) Abatimiento del COT.	78
4.10	Degradación de 2,4-D y formación de DCF por fotocatalisis solar usando TW2, bajo condiciones de pH 4, 7 y 9.	80
4.11	Abatimiento del carbono orgánico total y formación de cloruros durante la degradación de 2,4-D por fotocatalisis solar usando TW2, bajo condiciones de pH 4,7 y 9.	81
4.12	Comparación de las degradaciones llevadas a cabo con luz solar y luz UV 365nm. A) Degradación de 2,4-D y formación de DCF; B) Abatimiento del COT y formación de cloruros.	85
4.13	Abatimiento del carbono orgánico total durante los experimentos de degradación de malatión, utilizando 0.5g/L de cada catalizador TW0, TW2 y TW5.	87

4.14	Abatimiento del carbono orgánico total durante los experimentos de degradación de malatión, utilizando 3 cargas diferentes de catalizador TW2.	89
4.15	Espectros UV-Vis de los experimentos de degradación de malatión en CPC con diferentes cargas de catalizador TW2: (a) 0.3g/L, (b) 0.5g/L (c) 0.8g/L. En la barra de la derecha se muestra el tiempo de adsorción y la irradiación acumulada en kJ/m^2 , en todos los experimentos.	91
4.16	Formación de fosfatos durante la degradación de malatión utilizando diferentes cargas del catalizador TW2 (0.3, 0.5 y 0.8 g/L). LD 0.5mg/L.	92
4.17	Ajuste de los resultados de mineralización de malatión al modelo cinético de <i>pseudo-primer orden</i> de Lagmuir-Hinshelwood, a) en función del tiempo (min) y b) en función de Q (kJ/m^2).	93
4.18	Abatimiento del COT durante la degradación de 2,4-D en el reactor CPC	96
4.19	Liberación de cloruros en solución durante la degradación de 2,4-D en el reactor CPC	96

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1.1	Concentraciones máximas permitidas de malatión y 2,4-D en agua de consumo humano.	3
1.2	Parámetros ecotoxicológicos de los plaguicidas malatión y 2,4-D.	3
1.3	Estudios de aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de malatión y 2,4-D	14
1.4	Estudios de aplicación del sistema WO_3/TiO_2 en la degradación de contaminantes orgánicos.	20
2.1	Condiciones para la determinación de malatión, 2,4-D y DCF por HPLC.	33
2.2	Condiciones para la determinación de malaoxón por GC-MS.	33
3.1	Valores de E_g de los catalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de WO_3 y a diferentes pH.	41
3.2	Área superficial y tamaño de poro de los sólidos sintetizados.	43
3.3	Resumen de los resultados obtenidos del análisis por XPS de las muestras TW0, TW2 y TW5.	49
3.4	Resultados del análisis elemental SEM-EDX de los sólidos TW2 y TW5.	55
3.5	Caracterización estructural de los catalizadores TW0, TW2 y TW5.	58
4.1	Comparación de los porcentajes de degradación y de mineralización a diferentes pH de la disolución de contaminantes utilizando los catalizadores TW0, TW2 y TW5.	66
4.2	Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer-orden de Langmuir-Hinshelwood, obtenidos de los experimentos de degradación y mineralización del malatión, usando como catalizadores, TW0, TW2 y TW5.	70
4.3	Tabla comparativa de las constantes de velocidad aparente para la degradación de malatión, de diversos trabajos.	70
4.4	Comparación de las intensidades de la radiación solar y artificial.	73
4.5	Parámetros cinéticos de las reacciones de degradación y mineralización de 2,4-D bajo diferentes condiciones de pH, utilizando TW2 como catalizador.	81

4.6	Tabla comparativa de las constantes de velocidad aparente para la degradación de 2,4-D, de diversos trabajos.	82
4.7	Porcentajes de mineralización del malatión utilizando los tres catalizadores.	86
4.8	Porcentajes de mineralización del malatión utilizando tres cargas de catalizador TW2.	88
4.9	Comparación de los parámetros cinéticos de la mineralización de malatión usando como catalizador TW2 expresado en función del tiempo y en función de Q.	92
4.10	Resultados del análisis de COT, CT, Cl y cloruros ⁻ para muestras de agua potable tomadas durante los días de los experimentos de mineralización de 2,4-D en el reactor tipo CPC. Todos los resultados se presentan en mg/L.	96

**ACTIVACIÓN SOLAR DEL CATALIZADOR WO_3/TiO_2 PARA LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS PLAGUICIDAS
MALATIÓN Y 2,4-D EN MEDIO ACUOSO**

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

I.1 Los plaguicidas Malatión y 2,4-D en el estado de Nuevo León.

El crecimiento demográfico a nivel mundial ha incrementado de manera notable la demanda de alimentos, lo que a su vez, ha cambiado los modos de producción. Actualmente, se requiere el uso de grandes cantidades de agroquímicos para mantener el buen desarrollo de los cultivos.

El estado de Nuevo León cuenta con una importante región citrícola a nivel nacional, con cultivos de naranja, mandarina y toronja, principalmente. Un total 270,000 toneladas de cítricos al año se producen en casi 26,000 hectáreas, lo que representa el 14% de la producción nacional. Los municipios con mayor producción de cítricos son: Montemorelos, Cadereyta Jiménez, General Terán y Linares [1].

Entre los compuestos más utilizados para el control de plagas en el cultivo de cítricos en Nuevo León, se encuentran el plaguicida organofosforado malatión (*O,O-dimetil S-1,2-bis(carbetoxietil) fosforoditioato*) [2], utilizado para controlar el mosquito de la fruta y la plaga conocida como *Dragón amarillo* [3], y el herbicida 2,4-D (*ácido 2,4-diclorofenoxiacético*), el cual se usa en mezcla con glifosato, como un tratamiento efectivo y económico para evitar malezas en el cultivo de cítricos [4]. Este herbicida es además, muy utilizado en cultivos de cereales como arroz, avena, maíz, sorgo y trigo. El 2,4-D es el tercer herbicida mas utilizado a nivel mundial. En la Figura 1.1 se muestran las estructuras químicas de ambos compuestos.

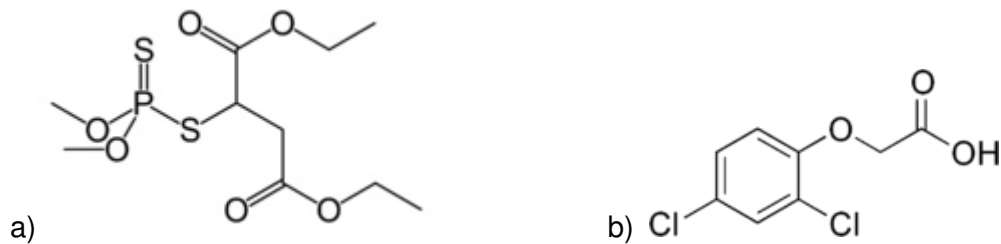


FIGURA 1.1. Estructuras químicas de los plaguicidas a) malatión y b) ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

El malatión es un compuesto organofosforado soluble en agua, y por lo tanto puede ser fácilmente transportado en aguas intersticiales [5]. Es sensible a la hidrólisis a pH básico, y estable a pH ácido. Hay reportes que indican que puede alcanzar un tiempo medio de hidrólisis de un año cuando se encuentra a pH 4, mientras que a pH 9, el tiempo se reduce a un día [6]. Debido a esto, se puede encontrar cierto grado de contaminación en zonas de uso excesivo, como son las cítricas.

La mayoría de las formulaciones comerciales de plaguicidas OPs son tiofosforados, es decir, contienen un grupo P=S; cuando son aplicados en el campo y son transportados en agua intersticial, son fácilmente oxidados a sus respectivos oxones (P=O) por agentes oxidantes presentes de manera natural. Dos de los compuestos de degradación del malatión, el malaoxón e isomalatión, son mucho más tóxicos (DL₅₀ en rata vía oral: 158mg/kg para el malaoxón y 113mg/kg para el isomalatión) que el compuesto original (DL₅₀ en rata vía oral: 5500mg/kg) [7]. Por lo que es importante, no solo buscar la degradación de este plaguicida de efluentes, sino llevar a cabo la mineralización completa.

El 2,4-D es un herbicida selectivo sistémico hormonal, utilizado principalmente para el control de maleza temporal y perenne de hoja ancha. Este herbicida es altamente soluble en agua por lo que puede entrar al ambiente por uso directo en

cultivos o por derrames de la industria productora, puede salir vía biodegradación por varias rutas, siempre con la formación del 2,4-diclorofenol (2,4-DCF; LD₅₀ en rata vía oral: 47-380mg/kg) como intermediario; su tiempo de vida media puede variar desde una semana en la mayoría de los suelos hasta 6 semanas en suelos ácidos, mientras que en agua puede ser de un par de semanas en condiciones aeróbicas hasta más de 3 meses en condiciones anaeróbicas [8].

En la Tabla 1.1 se resumen las concentración máxima permitidas de malatión [9] y 2,4-D [10,11] en agua de consumo humano, y en la Tabla 1.2 los parámetros ecotoxicológicos de los plaguicidas [8,12].

TABLA 1.1. Concentraciones máximas permitidas de malatión y 2,4-D en agua de consumo humano.

Referencia	Malatión (µg/L)	2,4-D (µg/L)
Estados Unidos	2000	70
Canadá	190	100
OMS	900	30

TABLA 1.2. Parámetros ecotoxicológicos de los plaguicidas malatión y 2,4-D.

Parámetros Ecotoxicológicos	Malatión	2,4-D
DL ₅₀ oral en rata (mg/kg)	5500	400-2000
DL ₅₀ oral en aves (mg/kg)	400	50-500
Persistencia (días)	Semanas	semanas

Entre los métodos más ampliamente utilizados para la degradación de los plaguicidas se encuentran los biológicos y químicos. El uso de microorganismos para el tratamiento de aguas residuales resulta atractivo, pero no siempre es posible degradar completamente los plaguicidas, debido a su gran estabilidad y resistencia al ataque microbiológico, además de necesitar largos periodos de tiempo. Dentro de los

tratamientos fisicoquímicos se encuentran la coagulación, filtración y adsorción con materiales orgánicos e inorgánicos (principalmente carbón activado) entre otros, los cuales se han utilizado ampliamente, pero con la desventaja de que se generan lodos, haciendo necesaria la disposición de residuos y la regeneración de los materiales de adsorción empleados [13]. La tendencia actual es la búsqueda de métodos de remoción que resulten no solo efectivos en la destrucción del contaminante, sino también económicos y ecológicamente viables, como los procesos avanzados de oxidación (PAOs), entre los cuales se encuentra la fotocatalisis heterogénea.

I.2 Fotocatálisis heterogénea.

Los plaguicidas organofosforados son compuestos susceptibles de ser degradados mediante PAOs, éstos son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes y pueden aplicarse en aquellos casos donde los procesos convencionales de descontaminación de agua, como los tratamientos biológicos o químicos (oxidación térmica, cloración, ozonización etc.) de aguas residuales, son insuficientes, para obtener la calidad requerida por la normativa vigente o por el uso posterior del efluente tratado [14].

La característica más representativa de los PAOs es la generación y utilización de especies transitorias altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), por medios fotoquímicos, químicos o electroquímicos, Algunos de los PAOs como la **Fotocatálisis Heterogénea** (FH), la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [14]. Algunos PAOs requieren el aporte de energía que puede obtenerse de la luz solar. Es por esto que el desarrollo de nuevas técnicas de

tratamiento de contaminantes se enfoca cada vez más en aquellos procesos que pueden utilizar la radiación solar, como es el caso de la FH.

La FH, puede considerarse como una “tecnología verde” ya que reduce y elimina el uso o generación de sustancias peligrosas durante diseño, producción y utilización de compuestos químicos [13].

Entre las ventajas de la fotocatalisis heterogénea están:

- Es un proceso no selectivo y por tanto, puede ser aplicado para tratar mezclas complejas de contaminantes [15] tanto orgánicos como inorgánicos.
- Puede utilizarse radiación solar como fuente de energía [13], lo que no solo le otorga importancia medioambiental, sino también económica.
- No necesita compuestos que reaccionen con los contaminantes y que puedan producir subproductos, el único compuesto necesario es un óxido-metálico semiconductor, el fotocatalizador (ej TiO_2) [15], que puede ser recuperado sin cambio alguno al final del proceso.

En este contexto, el TiO_2 es un compuesto que ha sido utilizado universalmente para la producción de pigmentos, bloqueadores solares, pinturas, cremas dentales y ungüentos, entre otros, pero a partir de su descubrimiento como agente de “descomposición” fotocatalítica de la molécula del agua ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HO}^\bullet$), sus diversas aplicaciones principalmente en las áreas de energía y ambiental han ido en aumento [16].

En la Figura 1.2 [17] se muestran los procesos químicos que ocurren en la interfaz del semiconductor (TiO_2)-solución cuando ésta es excitada con luz ultravioleta (<400nm). En la partícula, al absorber energía, se lleva a cabo la transición de electrones (e^-) desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando enlaces incompletos por ocupar, denominados huecos (h^+), estos huecos son entonces

utilizados por los compuestos en solución susceptibles de ser oxidados; de manera simultánea los e⁻ que ocuparon la banda de conducción son utilizados por compuestos susceptibles de ser reducidos. Estas especies son conocidas como pares electrón-hueco, y cuando no alcanzan a separarse y a reaccionar con las sustancias en la superficie se recombinan y la energía se pierde.

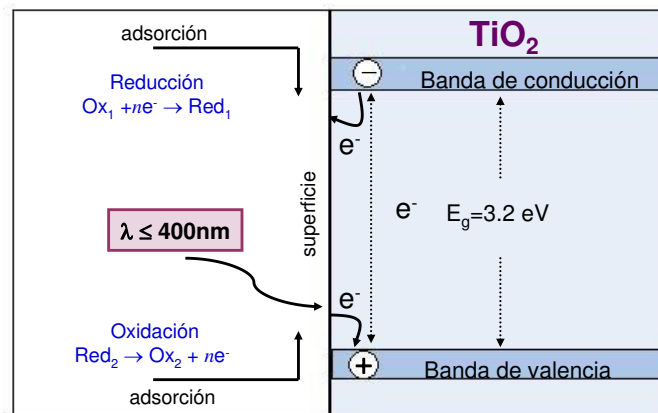


FIGURA 1.2. Procesos termodinámicamente posibles en la interfaz catalizador-solución en el proceso de fotocatalisis heterogénea.

El proceso comienza cuando el semiconductor absorbe directa o indirectamente la energía radiante, y a través de una serie de reacciones redox, como las que se muestran a continuación, ocurre la destrucción o remoción de los contaminantes presentes, sin que el fotocatalizador sufra cambio alguno [14,18].

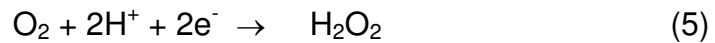


En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con el H₂O adsorbida como con aniones OH⁻ para formar radicales hidroxilos (HO[•])

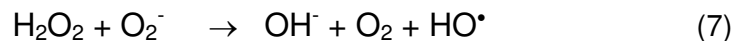
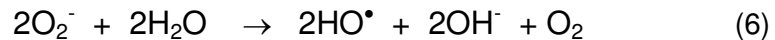




Por su parte, los electrones en exceso, de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno:



Tanto el radical superóxido (O_2^\bullet) como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones:



El radical hidroxilo (HO^\bullet) provoca la mineralización de las sustancias orgánicas ya que posee un alto potencial redox ($E^\circ = 2.8V$) apenas por debajo del flúor ($E^\circ = 3.03V$) la especie más oxidante [14].

La FH se ha utilizado eficazmente en la eliminación de contaminantes persistentes y/o no biodegradables, en soluciones sintéticas y aguas residuales. Muchos de los resultados que se han reportado han sido con el fin de estudiar a profundidad los procesos que tienen lugar entre el sistema fotocatalítico y el medio, sinergias entre diferentes compuestos, probar diferentes materiales que mejoren la velocidad de degradación o disminuyan el costo de operación, todo esto con la finalidad de optimizar las condiciones experimentales.

Aunque generalmente se recurre al uso de lámparas, en los últimos años se han reportado estudios sobre la posible aplicación de la radiación solar en la

descontaminación de aguas; hasta ahora la aplicación industrial del proceso de fotocátalisis solar es el resultado de proyectos desarrollados principalmente en la Comunidad Europea [13,14] y recientemente en Colombia en la industria del papel [19]. Las conclusiones en la literatura de los procesos avanzados de oxidación apuntan a que dichos procesos son altamente eficientes, sin embargo, debido a la gran diferencia en las características de los medios en donde se presenta la contaminación por sustancias tóxicas, es necesario hacer un análisis específico en cada emplazamiento y para cada mezcla de contaminantes.

Por esta razón es de primordial importancia el estudio de la degradación de contaminantes orgánicos por FH en un reactor solar ya que brinda soluciones novedosas, eficientes, económicas y ambientalmente atractivas para ofrecerlas en un futuro cercano principalmente a pequeñas y medianas empresas para el tratamiento de sus aguas residuales.

I.3 Reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto (CPC).

Los colectores parabólicos compuestos (CPC) (Figura 1.3) son reactores para llevar a cabo la fotocátalisis heterogénea, haciendo uso de la radiación solar, como principal fuente de energía. Estos colectores tienen una superficie formada por dos espejos parabólicos conectados entre sí, con un tubo absorbedor en el foco y se ha encontrado que proporcionan la mejor óptica para sistemas de baja concentración [20].

Estos colectores no tienen sistema de seguimiento solar y su diseño permite que todos los rayos solares sean reflejados en el foco (absorbedor) utilizando una baja concentración solar. Debido a este diseño, casi toda la radiación UV (directa y difusa) que llega a la apertura del colector puede ser captada y estar disponible para el proceso en el reactor. La radiación reflejada es también distribuida en la parte trasera

del fotorreactor tubular. Todos estos factores contribuyen a que el CPC tenga un desempeño excelente en aplicaciones fotoquímicas y fotocatalíticas [21].

Los reactores fotocatalíticos deben contener el fluido de trabajo, incluyendo al catalizador, y deben transmitir la luz solar eficientemente, además deben permitir el flujo del líquido de trabajo con la mínima presión a través del sistema. La elección de materiales transparentes a la luz UV y al mismo tiempo, resistentes a su efecto destructivo, es limitada. El vidrio borosilicato de bajo contenido en hierro tiene buenas propiedades transmisivas del espectro solar con un límite inferior a unos 285 nm, lo que lo hace adecuado [24]

Los requisitos de la calidad óptica de las superficies reflectivas para aplicaciones solares están normalmente relacionados con la captación de la radiación solar. El aluminio es la mejor opción debido a su bajo costo y su alta reflectividad. La superficie reflectiva ideal para aplicaciones fotocatalíticas solares debe tener alta reflectividad UV, resistencia a la intemperie adecuada para un largo tiempo de vida y un precio razonable. Las superficies actualmente disponibles que mejor cumplen estos requerimientos son de aluminio anodizado [21].



FIGURA 1.3. Reactor tipo CPC, compuesto de 5 reactores tubulares en serie, cada uno de ellos une dos reflectores parabólicos de aluminio anodizado.

Por otro lado, es importante mencionar la relevancia de la aplicación de este tipo de tecnologías en nuestra región ya que México está situado en una región con elevada radiación solar [25], lo que hace factible la tecnología de captación solar. En Monterrey la insolación anual promedio es de alrededor de $4.83 \text{ kW/m}^2/\text{día}$, pudiendo alcanzar los $6 \text{ kW/m}^2/\text{día}$ en los meses de verano, mientras que en ciudades como La Paz BC y Puerto Vallarta Jal. la insolación promedio anual se encuentra por encima de los $5.50 \text{ kW/m}^2/\text{día}$ y en verano llega a alcanzar los $7.50 \text{ kW/m}^2/\text{día}$. Como puntos de referencia, en Australia Central la insolación promedio anual, es de $5.89 \text{ kW/m}^2/\text{día}$ considerado como muy alto, mientras que en Helsinki, Finlandia es de $2.41 \text{ kW/m}^2/\text{día}$ considerado como muy bajo [25]. Esto sugiere, que el desarrollo de técnicas de descontaminación basadas en el uso de la luz solar puede dar una importante ventaja competitiva a México sobre otras regiones.

I.4. Antecedentes

I.4.1. Degradación de los plaguicidas malatión y 2,4-D.

La degradación del malatión y 2,4-D ha sido reportada siguiendo diferentes procesos, uno de los más utilizados es el biológico, con hongos y bacterias. En el caso de malatión, se tienen reportes de *Aspergillus niger* [26] utilizado en suelos cultivados con algodón en la India; *Bacillus turigiensis* [27], microorganismo con el cual lograron degradar el malatión al 99% en 30 días, los autores reportan además como productos de la degradación los ácidos monocarboxílico y dicarboxílico, mientras que con *Pseudomonas sp.* en lodos activados [28] se logró degradar el 90% de malatión en 29h. Por su parte, en estudios de degradación llevados a cabo con 2,4-D se han reportado porcentajes de remoción cercanos al 50% en 5 días en medio sintético con *Aspergillus penicilloides* y *Mortienella isabellina* [29]; del 99% en 24h con una cepa identificada como *Delfnia sp.*, bacteria aislada de los ríos contaminados de Argentina [30], y en un estudio más reciente, donde se utilizaron lodos activados frescos de una planta de tratamiento de aguas negras municipales de Leipzig, Alemania, los autores obtuvieron resultados de 85% de mineralización en agua y 36% de mineralización en suelo en 28 días, con un tiempo de aclimatación de 11 días [31].

Es evidente que la mayor desventaja del tratamiento biológico son los largos periodos de tiempo necesarios para llevar a cabo la degradación, pueden ir desde 24h hasta 30 días. Por esta razón, se están buscando alternativas que sean eficientes, económicas y limpias con el ambiente.

En lo referente a la degradación de estos plaguicidas por fotocátalisis heterogénea, entre los primeros trabajos, se encuentra el de Gratzel (1990) [32] quienes reportan el mecanismo de degradación de compuestos organofosforados utilizando TiO_2 y mencionan que ésta se lleva a cabo por la epoxidación con peróxidos superficiales y por oxidación directa a través de los fotohuecos. Posteriormente, el

trabajo de Doong (1997) [33] quienes estudiaron la degradación de malatión entre otros compuestos, mediante UV, UV-TiO₂, UV-H₂O₂, UV-H₂O₂-TiO₂, encontraron una velocidad de reacción mayor con este último proceso, cuando se utilizó H₂O₂ en combinación con TiO₂.

Más recientemente, Krajl (2007) [7], compararon la fotólisis ($\lambda=254\text{nm}$) y la fotocatalisis con TiO₂ ($\lambda=355\text{nm}$) del malatión, del radiotón (malatión en presentación comercial) así como, de sus productos de degradación, malaoxón e isomalatión; entre los resultados que ellos reportan, mencionan que la degradación del malatión y del radiotón fue más eficiente con la fotólisis, que con la fotocatalisis con TiO₂, esto evidentemente debido a que en la primera utilizaron una mayor energía de irradiación que en el segundo proceso. Por otro lado, ambos compuestos mostraron diferente cinética de degradación, el malatión se degradó más rápido que el radiotón, debido al efecto de fotosensibilidad de los aditivos del plaguicida comercial. En este mismo trabajo, se monitorizó la formación de sulfato y fosfato durante 240min, como indicadores del grado de mineralización. En la mineralización del malatión, el sulfato alcanzó 95 y 90% de la concentración teórica esperada, en la fotólisis y la fotocatalisis respectivamente, mientras que el fosfato, alcanzó 10 y 80% de la concentración teórica esperada. Debido a esto, los autores concluyen que la fotocatalisis fue más eficiente para la mineralización de malatión.

En lo que se refiere a la utilización de energía solar como fuente de activación de los catalizadores, Rodríguez (2009) [34], llevaron a cabo la degradación de malatión [$C_0= 15\mu\text{g/L}$] vía fotocatalisis con TiO₂ y H₂O₂, en un reactor tipo CPC, alcanzando un porcentaje de mineralización del 75% después de 16 h (0.25 g/L de TiO₂ 10mL/h de H₂O₂). Por su parte, Herrmann (1998) [35] y Kamble (2004) [36] llevaron a cabo la degradación del 2,4-D [$C_0= 30\text{mg/L}$] en distintos tipos de colectores solares, el primero en un colector solar tipo CPC donde se alcanzó un 100% de degradación en 50min

(0.2 g/L de TiO_2), mientras que Kamble *et.al.*, obtuvieron un porcentaje de degradación 98% del mismo herbicida [$C_0= 100\text{mg/L}$] en 4h (0.2 g/L de TiO_2). Estos estudios ponen de manifiesto la viabilidad de utilizar energía solar como fuente de activación de los catalizadores.

Más recientemente se han llevado a cabo estudios de degradación de estos plaguicidas empleando catalizadores modificados, como el Au/Pd/TiO_2 [37] para la degradación de malatión, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [38], Ca/Ce/W/TiO_2 [39], y MoO_3/ZnO [40] para la degradación de 2,4-D; estos autores, trabajaron con luz artificial UV y/o visible, reportan que el tiempo necesario para llevar a cabo la degradación del contaminante fue menor utilizando el catalizador mixto que cuando se utilizó el catalizador sin modificar.

En la Tabla 1.3, se resumen los resultados de los estudios más importantes relacionados con el tema, es evidente que es posible llevar a cabo la degradación de los plaguicidas malatión y 2,4-D por fotocatalisis heterogénea, y que este proceso se ve favorecido con el uso del H_2O_2 en combinación con el catalizador, lo que representa un costo adicional. Al modificar el catalizador no solo se pretende que este pueda activarse con luz de menor energía, sino también disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco. Hongbin *et. al.*, (2010) encontraron que cuando el catalizador fue modificado se logró incrementar la producción de H_2O_2 *in situ*, y como ya se mencionó favorece el proceso de degradación [37]. A mediano plazo, lo que se busca al modificar la superficie del TiO_2 ampliamente usado por su buen desempeño, es disminuir los costos y facilitar la migración del proceso al llevarlo a emplazamientos a mediana escala.

Tabla 1.3. Estudios de aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de malatión y 2,4-D

Compuesto	Presentación de catalizador	Fuente de radiación	Velocidad de la reacción de degradación	Comentarios	Referencia
Malatión, paratión y paraoxón	TiO ₂ + K ₂ S ₂ O ₈ , H ₂ O ₂ , NaIO ₄ , KBrO ₃	Simulador solar y lámpara Xe, 350nm	---	Se estudiaron los mecanismos de degradación.	Gratzel, <i>et al.</i> , (1990) [32]
Metamidofos, forato, malatión, diazinón, EPN	UV UV-TiO ₂ UV-H ₂ O ₂ UV-H ₂ O ₂ -TiO ₂	Lámpara Hg 100 o 450 W	MALATIÓN Fotólisis UV k= 0.009 min ⁻¹ UV-TiO ₂ k= 0.011 min ⁻¹ UV-H ₂ O ₂ k= 0.017 min ⁻¹ UV-H ₂ O ₂ -TiO ₂ k= 0.026 min ⁻¹		Doong, <i>et al.</i> , (1997) [33]
2,4-D [30 ppm]	TiO ₂ [0.2g/L]	Solar	Degradación 100% en 50min Mineralización 100% en 75min	Reactor tipo CPC	Herrmann, <i>et al.</i> , (1998) [35]
2,4-D [100 mg/L] pH 2.68	TiO ₂ Degussa P25 [0.2g/L]	Solar concentrador parabólico	En 240min: Degradación 98% Mineralización 88%	Slurry bubble column reactor	Kamble, <i>et al.</i> , (2004) [36]
Malatión, malaoxón, isomalatión, radiotón	Películas de TiO ₂ x sol-gel	UV-Fotólisis, 254nm lamp de cuarzo, UV-Fotocatalisis, 355nm lamp Hg	Fotólisis k= 0.117 min ⁻¹ Fotocatalisis k=0.083 min ⁻¹ MALATIÓN k= 0.079 min ⁻¹ RADIOTON k=0.064 min ⁻¹ MALAOXON k= 0.026 min ⁻¹ k=0.019 min ⁻¹ ISOMALATION k= 0.078 min ⁻¹ k=0.026 min ⁻¹		Krajli, <i>et al.</i> , (2007) [7]
2,4-D [40 mg/L] Sin ajustar pH	In ₂ O ₃ /TiO ₂ Solgel e impregnado [1g/L]	Pen Ray Lamp 254nm, 4400uW/cm ² .	TiO ₂ sg k = 0.0085 min ⁻¹ In ₂ O ₃ /TiO ₂ sg k = 0.0208 min ⁻¹ In ₂ O ₃ /TiO ₂ impreg. k = 0.0075 min ⁻¹		Rodríguez, <i>et al.</i> , (2008) [38]
Malatión	TiO ₂ + H ₂ O ₂	Solar	Fotólisis 58% 20h Fotocatalisis 86% 20h Mineralización 73%	La mayor degradación en las primeras 4 h	Rodríguez, <i>et al.</i> , (2009) [34]
Malatión	Películas de Au-Pd-TiO ₂	Lámpara Hg 450 W 365nm	Degradación a las 4 horas: Fotólisis 43% k= 0.0024 min ⁻¹ TiO ₂ 74% k= 0.0058 min ⁻¹ Au-Pd-TiO ₂ 98% k= 0.0158 min ⁻¹	La película de Au-Pd-TiO ₂ , mejora la prod de H ₂ O ₂ .	Hongbin, <i>et al.</i> , (2010) [37]
2,4-D pH 4.23	Ca-Ce-W-TiO ₂ [0.667 mg/L]	Philips bulb UV 254nm	Degradación: C ₀ =20mg/L 98% en 90min C ₀ =50mg/L 97% en 150min		Akpan, <i>et al.</i> , (2011) [39]
2,4-D [20 mg/L] pH 4.98	2% MoO ₃ /ZnO nanobarras [1g/L]	Lámpara 55 W visible 14500 lx	ZnO nr k = 0.0114 min ⁻¹ 2% MoO ₃ /ZnO nr k = 0.0452 min ⁻¹		Lam, <i>et al.</i> , (2013) [40]

I.4.2. Modificación del TiO_2 con WO_3 .

El TiO_2 , es el fotocatalizador más estudiado, ya que presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano. Sin embargo, este semiconductor cuando se irradia con luz visible presenta una baja eficiencia fotocatalítica debido a la recombinación de los pares electrón-hueco y a su valor de banda de energía prohibida ($E_g = 3.0$ a 3.2 eV), por lo cual se activa especialmente con luz UV, que es únicamente el 3-4% de la energía solar incidente [41].

Por lo anterior, desde principios de la década pasada, el estudio de la síntesis, la caracterización química y morfológica y la actividad fotocatalítica del TiO_2 modificado con otros óxidos ha cobrado importancia. En este contexto, la modificación con WO_3 sobre la superficie de TiO_2 tiene como principal ventaja una disminución en el valor de la E_g lo que permite la transferencia de electrones fotogenerados, facilitando una efectiva separación de cargas [42,43]. Además, la formación de una monocapa de WO_3 en la superficie del TiO_2 puede incrementar de manera significativa la acidez superficial, ya que el WO_3 es hasta 15 veces más ácido que el TiO_2 [44], lo que le permite absorber mayor cantidad de grupos hidroxilos y simultáneamente, más compuestos orgánicos.

Se han utilizado diversos métodos para la preparación del catalizador WO_3/TiO_2 : sol-gel [42, 43, 45], impregnación [15, 44], hidrotermal [46], spray en flama [47], depositación por láser pulsado [48], tratamiento termal al vacío [45, 46] entre otros. Las referencias encontradas se centran principalmente en la degradación de colorantes como el azul de metileno [15, 42, 44, 47, 48] y el naranja de metilo [43, 45, 46].

Entre los principales estudios con el WO_3/TiO_2 se encuentra el de Kwon (2000) [44], quienes fueron los primeros en señalar el papel que juega la acidez superficial del

catalizador en la degradación de los compuestos orgánicos. Ellos midieron la acidez superficial en función de la concentración de WO_3 sobre el TiO_2 , alcanzando un estado estacionario al 3% de modificación, y sugieren que es ésta la concentración mínima necesaria para cubrir la superficie de TiO_2 , para maximizar su eficiencia fotocatalítica. Mencionan también que el papel del WO_3 en el mejoramiento de la actividad del TiO_2 sigue 2 esquemas: 1) la formación de una trampa de electrones y su transferencia hacia el medio de reacción y 2) la adecuada acidez superficial para una alta capacidad de adsorción.

Li (2001) [42] mencionan entre sus resultados, como un contenido molar óptimo, el 3% de WO_x en la superficie del TiO_2 , cuando fue utilizado para degradar el azul de metileno, alcanzando un porcentaje de degradación del 83.5 % contra un 41.2 % obtenido con TiO_2 sin modificar.

Shinguu (2006) [48] prepararon películas delgadas multicapas por el método de deposición por láser pulsado, alternando capas de WO_3 y TiO_2 , y estudiaron la respuesta fotocatalítica a la luz visible con azul de metileno en solución acuosa, entre sus resultados mencionan que las películas preparadas con un 5% de WO_3 mostraron el mayor porcentaje de descomposición del colorante cuando este fue irradiado con una lámpara de fluorescencia ($\lambda > 400\text{nm}$). Mencionan también que a mayores porcentajes de WO_3 en la película, incrementa también el tamaño de partícula y disminuye la rugosidad, lo que significa que el área superficial en contacto con la solución del colorante también disminuye. Así mismo, el borde del espectro de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores con el incremento de WO_3 en la película, lo que contribuye a la fotoactivación con luz visible.

Akurati (2008) [47] prepararon nanopartículas de WO_3/TiO_2 y estudiaron la relación entre la acidez superficial y la actividad fotocatalítica. Prepararon partículas con tres porcentajes molares de modificación: 1.8, 3.6 y 7.2 mol% de WO_3 sobre el TiO_2 . Entre sus

resultados mencionan que las partículas con 3.6 mol% fueron las que mostraron mayor actividad fotocatalítica en comparación con aquellas con 1.8 mol%, debido a la acidez superficial. Mientras que los catalizadores con 7.2 mol% de WO_3 sobre el TiO_2 , mostraron una alta absorción del colorante en oscuridad, comportamiento similar al WO_3 puro, por lo que la actividad fotocatalítica fue despreciable.

Por su parte, Sajjad (2009) [45] quienes trabajaron con WO_3/TiO_2 preparado por sol-gel y activado con tratamiento termal al vacío, mencionan que las muestras así preparadas, presentan mayor contenido de W^{5+} , mientras que las calcinadas presentan W^{6+} , lo que hace que la banda de conducción de primer compuesto sea menor y por lo tanto su eficiencia fotocatalítica bajo irradiación en luz visible sea hasta 3 veces mayor en las muestras activadas al vacío que en las calcinadas. La mayor actividad fotocatalítica fue encontrada en las muestras con 4% de WO_3 , donde se alcanzaron porcentajes de degradación de 83% para naranja de metilo y 68% para fenol, después de 5 horas de exposición a la luz visible.

Saepurahman (2010) [15] prepararon partículas de WO_3/TiO_2 por el método de impregnación, y lo evaluaron en la degradación del azul de metileno, mencionan que uno de los objetivos al modificar el TiO_2 , es el cambio en el espectro de absorción del sólido hacia la región del visible. Sin embargo, con el método que ellos utilizaron esto no fue posible, ya que al modificar la superficie del TiO_2 , no lograron incorporar el WO_3 en su estructura, y por lo tanto, no pudieron cambiar las propiedades electrónicas del TiO_2 , a diferencia de lo que sucede con otros métodos de síntesis como el sol-gel o el hidrotermal.

Sajjad (2010) [43] por su parte, proponen los mecanismos de degradación de contaminantes orgánicos, colorantes en su estudio, utilizando TiO_2 modificado con WO_x , esquematizados en la Figura 1.4; mencionan que los valores de potencial redox, de las bandas de valencia y de conducción, son menores en el WO_3 que en el TiO_2 , y por lo

tanto durante la exposición a la luz visible, se generan huecos en la banda de valencia del WO_x , que pueden permanecer allí o ser transferidos a la banda de valencia del TiO_2 , estos huecos en ambas bandas de valencia, pueden ser atrapados por los OH^- o el H_2O adsorbidos en la superficie del catalizador para producir radicales hidroxilos HO^\bullet reactivos en el medio acuoso, comenzando así el proceso de degradación del contaminante. Simultáneamente, el oxígeno molecular O_2 actúa como secuestrante de los aceptores de electrones para producir los aniones O_2^- , el radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Los intermediarios formados pueden interactuar entonces para producir el radical hidroxilo HO^\bullet , necesario para la degradación de los compuestos orgánicos.

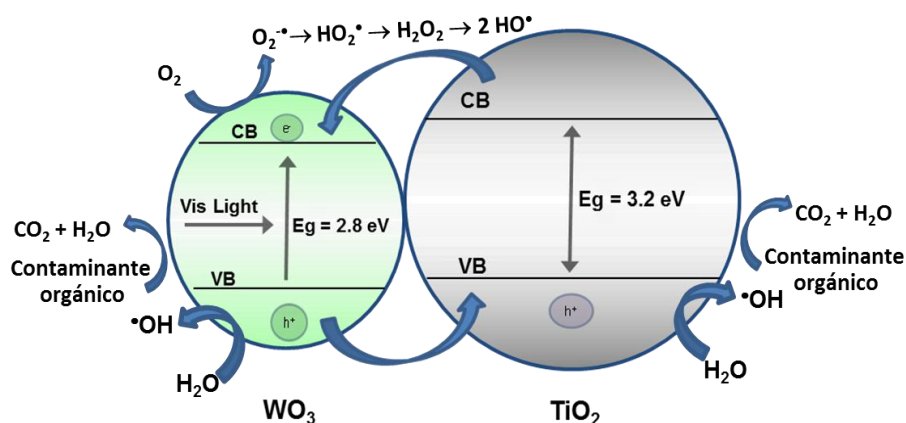


FIGURA 1.4. Mecanismos de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos (colorantes) utilizando WO_3/TiO_2 con irradiación de luz solar.

Sajjad (2011) [46] trabajaron con nanocompuestos de WO_3/TiO_2 con variaciones morfológicas, preparados por el método hidrotérmal, reportan que los compuestos con 5% de modificación mostraron mayor actividad fotocatalítica en comparación con el TiO_2 puro y el WO_3 puro en la degradación de naranja de metilo y 2,4-diclorofenol (DCP) con luz UV

y visible. El catalizador preparado con 10% de modificación, mostró también alta actividad fotocatalítica, debido a su morfología específica en forma de esferas.

La Tabla 1.4 presenta un listado de los trabajos más relevantes de aplicación del WO_3/TiO_2 como fotocatalizador. En estos estudios, la activación y el comportamiento del catalizador mixto ha sido estudiado únicamente bajo luz artificial y solo, para la degradación de colorantes. Los resultados obtenidos muestran que el óxido mixto WO_3/TiO_2 presenta características que pueden ser aprovechadas para su activación con luz solar natural en la degradación de otro tipo de compuestos contaminantes como lo son los plaguicidas.

TABLA 1.4. Estudios de aplicación del sistema WO₃/TiO₂ en la degradación de contaminantes orgánicos.

Compuesto degradado	Método de preparación	Presentación de catalizador	Fuente de radiación	% modificación	% de degradación del contaminante	Referencia
Azul de metileno ---	Impregnación	Películas delgadas	Lamp. Xe $\lambda > 400\text{nm}$	3.2 mol%	TiO ₂ 18 % WO ₃ /TiO ₂ 27 %	Kwon, <i>et.al.</i> (2000) [44]
Azul de metileno (C ₀ =12.5 mg/L)	Sol-gel	polvo	Lamp Na de alta presión 400-800nm	3 mol%	TiO ₂ 41.2 % WO ₃ /TiO ₂ 83 %	Li, <i>et.al.</i> (2001) [42]
Azul de metileno ---	Deposición por láser pulsado	Película multicapa	Lamp. fluorescente $\lambda > 400\text{nm}$	5 %wt	WO ₃ /TiO ₂ 15 %	Shinguu, <i>et.al.</i> (2006) [48]
Azul de metileno ---	Spray en flama oxígeno-acetileno	nanopartículas	Lamp UVA $\lambda \leq 355\text{-}360\text{nm}$	3.6 mol%	10min TiO ₂ ~60% WO ₃ /TiO ₂ ~ 92% 30min ambos 100%	Akurati, <i>et.al.</i> (2008) [47]
Naranja de metilo (C ₀ = 40 mg/L)	Sol-gel y tratamiento termal al vacío	nanopartículas	Lamp. halógeno 1000W $\lambda > 420\text{nm}$	4 %wt	muestras: calcinadas 25% tratadas al vacío 83%	Sajjad, <i>et.al.</i> (2009) [45]
Azul de metileno (C ₀ = 10 a 60 mg/L)	Impregnación	nanopartículas	Lamp. halógeno 250W luz visible	1.5 mol%	$K_{\text{TiO}_2} = 1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $K_{\text{WO}_3\text{-TiO}_2} = 33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Saepurahman, <i>et.al.</i> (2010) [15]
Naranja ác 7 Naranja de metilo (C ₀ =25 mg/L)	Sol gel y tratamiento termal al vacío	nanopartículas	Lamp. halógeno 1000W $\lambda > 420\text{nm}$	4 %wt	AO7 100% a pH=3 MO 100% a pH=4	Sajjad, <i>et.al.</i> (2010) [43]
Naranja de metilo 2,4-DCP (C ₀ = 20mg/L)	Hidrotermal	Nanopartículas Microesferas	Lamp. halógeno 1000W $\lambda > 400\text{nm}$ Lamp Hg 300W	5 %wt	MO 95 % 2,4-DCP 85%	Sajjad, <i>et.al.</i> (2011) [46]

I.5. Justificación

La investigación de técnicas emergentes de depuración de agua para el tratamiento de plaguicidas, como la FH aprovechando la energía solar es de gran relevancia ya que no solo es una técnica limpia con el ambiente, sino también económica y que además cumple con los principios de la **Química Verde**, la cual consiste en el desarrollo de metodologías que modifiquen la naturaleza de los productos o procesos a fin de que se reduzcan o se eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas, lo cual reduce la contaminación y el riesgo para el hombre y el medio ambiente.

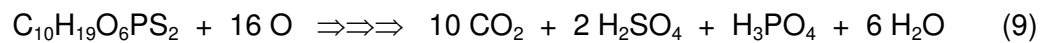
La fotocatalisis solar (FS) una forma muy efectiva para evitar de una manera sustentable que este tipo de compuestos y los subproductos de la oxidación de éstos, se encuentren en los cuerpos de agua regionales. Sin embargo, el punto clave para la eficiencia del proceso con luz solar radica en el fotocatalizador a utilizar, por lo cual es necesario desarrollar materiales más activos en la región del visible.

Por las referencias consultadas a la fecha, el WO_3 favorece la actividad fotocatalítica del TiO_2 , especialmente para la degradación de colorantes. Se ha probado que el sistema WO_3/TiO_2 puede ser activado con luz de menor energía y que permite la efectiva separación de cargas.

Puede decirse que aún queda mucho conocimiento por generar con respecto este catalizador, su comportamiento con luz solar natural, su eficiencia en la mineralización de otro tipo de contaminantes orgánicos y su estabilidad y capacidad de reutilización son temas importantes a investigar. El presente proyecto es, hasta nuestro conocimiento, el primero en utilizar el semiconductor mixto WO_3/TiO_2 como fotocatalizador con el objetivo de degradar-mineralizar los plaguicidas orgánicos como malatión y 2,4-D en un reactor solar.

Es importante buscar la mineralización de los plaguicidas, o al menos la formación de subproductos que no sean tóxicos, ya que esto permitiría la reutilización del agua tratada o su descarga a los cuerpos de agua. Las reacciones generales de mineralización de los plaguicidas malatión y ácido 2,4-diclorofenoxiacético se muestran a continuación:

Malatión:



Ácido 2,4-diclorofenoxiacético:



I.6.Hipótesis.

La incorporación de bajos porcentajes de WO_3 (2 y 5%) en el TiO_2 permitirá la eficiente activación del catalizador con luz solar evitando la recombinación de los pares e^-/h^+ ; logrando así la degradación de los plaguicidas malatión y ácido 2,4-diclorofenoxiacético de manera efectiva mediante fotocátalisis heterogénea en un reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto (GPC).

I.7. Objetivo General.

Evaluar la degradación de los plaguicidas malatión y 2,4-D por fotocátalisis heterogénea, utilizando como catalizador el óxido mixto WO_3/TiO_2 en un reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto a escala piloto.

1.8. Objetivos Específicos.

- Sintetizar vía sol-gel el TiO_2 modificado con porcentajes del 2 y 5% de WO_3 , así como TiO_2 sin modificar para efectos de comparación.
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (DRUV-Vis), análisis textural por fisisorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Electrónica de Barrido y de Transmisión (SEM y TEM).
- Establecer las condiciones de análisis cromatográfico para la determinación de los plaguicidas malatión y 2,4-D.
- Evaluar el proceso de degradación de los plaguicidas malatión y 2,4-D, así como de sus productos mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) y Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS).

- Determinar las condiciones óptimas de degradación y mineralización de los plaguicidas malatión y 2,4-D con luz solar, a nivel laboratorio en un reactor tipo batch, utilizando los diferentes catalizadores preparados.
- Evaluar la estabilidad del catalizador WO_3/TiO_2 y su capacidad de reutilización.
- Establecer la relación existente entre la estructura y las propiedades texturales del catalizador con la actividad fotocatalítica.
- Degradar los plaguicidas en el reactor solar tipo CPC, bajo las condiciones óptimas obtenidas en el laboratorio.

CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 Síntesis de los catalizadores.

Reactivos

- Tetrabutil ortotitanato (TBT) ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) Sigma-Aldrich
- *p*-Tungstato de amonio (ApT) $[(NH_4)_{10} H_2W_{12}O_{42} 4H_2O]$ Sigma-Aldrich.
- 2-Butanol, Sigma-Aldrich.
- Agua destilada y agua Milli Q.
- Ácido acético.

Los sólidos fueron sintetizados vía sol-gel, en condiciones ácidas, utilizando como precursores el TBT y el ApT, este último se agregó en dos porcentajes (2 y 5 %) y como catalizador el ácido acético (pH 3). Para preparar 10 g de 2% WO_3/TiO_2 , en un matraz de tres bocas, 28mL de TBT fueron disueltos en 150mL de 2-butanol, se ajustó el pH de la mezcla a 3, y se dejó en agitación por 1 h. Posteriormente, se disolvió 178mg de ApT en 10mL de agua, y se añadió a la mezcla anterior, gota a gota. El gel formado, se dejó envejecer por 24h y posteriormente, se secó a 80°C, Una vez seco, se pulverizó en un mortero de ágata y se calcinó a 500°C durante 5 h. Con fines comparativos, se llevó a cabo la síntesis de TiO_2 sin modificar, de la manera descrita anteriormente, pero sin añadir el ApT. Para identificar los catalizadores sintetizados, se tomó en cuenta el

porcentaje de modificación por ejemplo, el sólido sintetizado con 2% de WO_3 se etiquetó como TW2, y el sintetizado con 5% como TW5 y el TiO_2 sin modificar como TW0.

II.2. Caracterización de los catalizadores.

II.2.1. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (DRUV-Vis).

La técnica DRUV-Vis, permite el estudio de la absorción de la radiación UV-Vis (200-800nm) en sólidos finamente pulverizados, lo que es importante ya que es en esta región donde se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. Se produce reflectancia difusa, cuando la radiación penetra la capa superficial de las partículas, excita de los electrones de transición y la energía se dispersa en todas las direcciones. De este modo se produce un espectro de reflectancia difusa que depende de la composición de la muestra [49]

Los espectros de absorción de DRUV-Vis fueron registrados en un equipo Thermo Fisher Scientific-Evolution 300, equipado con una esfera de integración TFS-Praying Mantis. Como referencia, se analizó una pastilla de BaSO_4 (Spectralon) con 100% de reflectancia, la velocidad de barrido utilizada fue de 240nm/min.

II.2.2 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno.

El área superficial de los sólidos semiconductores fue calculada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en función multipuntos, a partir de la isoterma de adsorción física de un gas en el sólido. Generalmente, se utiliza nitrógeno como adsorbato y se determina, la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. Los datos obtenidos son los volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción. El área superficial específica se determinó a partir de las isotermas de adsorción analizadas en un equipo Quantachrome Autosorb-1, utilizando 200°C como la temperatura de

degasificación. La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [50].

II.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica valora la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede determinar la composición de las fases cristalinas. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos en la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde es de nuevo dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regulares espaciados del cristal es la difracción de los rayos X, y para que ésta se produzca, debe cumplir dos requisitos: - que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y - que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [49].

El análisis DRX de las muestras, se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Siemens D500, utilizando una fuente de radiación de cobre (Cu-K α , $\lambda=1.5418$). La intensidad fue medida en un rango 2θ de 20-90°, con tiempo y tamaño de paso de 12s y 0.03°.

II.2.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros ya que, con excepción de unas cuantas moléculas homonucleares (como O₂, N₂ y Cl₂), todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja. La energía de la radiación infrarroja excita las transiciones

vibracionales y rotacionales, pero no es suficiente para excitar transiciones electrónicas. Cuando una molécula experimenta un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de sus movimientos de vibración o rotación, el campo eléctrico alterno a la radiación puede interactuar con la molécula y causar cambios en sus movimientos, absorbiendo radiación. Esto genera frecuencias características de cada grupo funcional. La región en la que se analizaron las muestras, fue la del IR medio, (4500 a 500 cm^{-1}).

El equipo utilizado para analizar las muestras fue el espectrofotómetro Perkin Elmer Paragon 1000PC con transformada de Fourier (FTIR).

II.2.5. Espectroscopia Raman.

Cuando un haz de radiación de baja energía como la luz visible o infrarroja, interacciona con los átomos de una molécula, la mayoría de los fotones son dispersados en todas las direcciones a consecuencia de un choque elástico, sin pérdida de energía, es decir, tienen la misma frecuencia y la misma longitud de onda. Sin embargo, una fracción muy pequeña (aproximadamente 1 entre 10^7 fotones) es dispersada con una longitud de onda diferente, generalmente menor a la del haz incidente. Los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión, este fenómeno es conocido como efecto Raman, y está relacionado con los cambios vibracionales cuánticos que se producen en la región infrarroja. Su importancia radica en que las vibraciones ocurridas debido a la perturbación son características de cada molécula, por lo que la espectroscopia Raman, tiene gran utilidad en el análisis de los materiales [51].

Los espectros Raman de las muestras, se registraron en un espectrómetro micro-Raman Renishaw, la muestra fue excitada con radiación láser He-Ne de 0.3-3.0 mW, a una longitud de onda de 632nm, la resolución fue de 1 cm^{-1} .

II.2.6. Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).

La espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) es una de las principales técnicas espectroscópica cuantitativa de análisis de superficies de materiales, que permite obtener medidas de composición elemental, formula empírica, estados químicos y estados electrónicos, de los elemento que se encuentran dentro del material. El espectro de XPS es obtenido por la radiación del material a analizar con una haz de rayos-x de aluminio ($AlK\alpha$ -1486.6 eV) o magnesio ($MgK\alpha$ -1253.6eV). Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura E_1 , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, dando como resultado la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética E_{cin} , donde:

$$E_{cin} = h\nu - E_1 - e\phi \quad (11)$$

donde $e\phi$ es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.

La energía del fotón de rayos x, debe ser mayor que E_1 , el electrón emitido puede provenir de un nivel interno. En la naturaleza no existen dos elementos que tengan la misma energía de enlace electrónica, por lo tanto la medida de la energía cinética con que es eyectado el electrón permite realizar un análisis elemental de la superficie a analizar. Cualquier cambio en la E_1 , se manifestará en la E_{cin} , lo que implica que cambios en el ambiente químico de un átomo, pueden detectarse de acuerdo a los cambios en energías fotoelectrónicas, proporcionando información de su ambiente químico, dadas las trasferencias electrónicas que se requieren para generar el proceso de fotoeléctrico, por medio de la técnica de XPS, se pueden analizar todo los elementos de la tabla periódica con excepción de H y He.

Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro RIBER XPS, la presión base en el analizador fue menor a 4×10^{-7} Pa. El espectro XPS fue registrado usando un ánodo dual (Mg-Al) como fuente de rayos X. El ánodo de Mg fue operado a 300W (15 kV and 20 mA). Antes de las mediciones las muestras fueron acondicionadas a 373K por 2h.

II.2.7. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica consiste en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. Dependiendo del detector, las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios, electrones retrodispersados o rayos X [49, 52].

La señal de electrones secundarios se forma de una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste, lo que aporta información “en relieve”. En la señal de electrones retrodispersados, la emisión de los mismos se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, lo que significa que la señal está en función del número atómico de los elementos presentes en la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Finalmente, con el detector de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX) el bombardeo electrónico al que una muestra se ve sometida permite identificar los elementos presentes y establecer su concentración de una manera semicuantitativa [52].

La morfología de los catalizadores y su composición elemental fue caracterizada por SEM-EDX en un microscopio JEOL JSM6510-LV.

II.2.8. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. El TEM emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener. [52]

Se llevaron a cabo análisis de TEM en sus versiones de alta resolución (HRTEM) y de barrido (STEM), se utilizó un equipo FEI TITAN G2 80-300, operado a 300kV, la muestra fue dispersada por ultrasonido, depositada en una rejilla de cobre recubierta de carbono y finalmente secada a temperatura ambiente.

II.3. Determinación de los plaguicidas malatión y 2,4-D por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Reactivos:

- Malatión ingrediente activo (96% pureza) Lote SC110503 (donado por la empresa Agroformulados Delta).
- Ácido 2,4-diclorofenoxiácético (2,4-D), SPECTRA.
- Diclorofenol Aldrich.
- Acetonitrilo grado HPLC.

- Agua Nanopura.
- Ácido acético grado reactivo.

II.3.1 Seguimiento de la degradación por HPLC.

La determinación del malatión y 2,4-D se llevó a cabo por separado utilizando cromatografía de líquidos en fase reversa en un cromatógrafo Perkin Elmer serie 200 con detector de UV-Vis y una columna cromatográfica C18 Phenomenex (5µm, 250 x 4.6mm). Para la cuantificación cromatográfica de los analitos se llevaron a cabo curvas de calibración con un intervalo de concentraciones de 0.1 a 50 mg/L para ambos. Los estándares preparados fueron inyectados por triplicado, obteniéndose coeficientes de correlación de $R^2=0.9998$ para malatión y $R^2=0.9960$ para 2,4-D. En la Tabla 2.1 se enlistan las condiciones utilizadas para la determinación de los plaguicidas malatión y 2,4-D. Cabe mencionar, que bajo las mismas condiciones cromatográficas en las que se analizó 2,4-D se logró determinar su principal intermediario, el diclorofenol (DCF), por lo que se enlista en la misma tabla.

Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) fueron calculados según las fórmulas:

$$\text{LOD} = \frac{3 \text{ sd (concentración del estándar más bajo)}}{m} \quad (12)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \text{ sd (concentración del estándar más bajo)}}{m} \quad (13)$$

Donde: sd = desviación estándar y m = pendiente de la curva de calibración.

TABLA 2.1. Condiciones para la determinación de malatión, 2,4-D y DCF por HPLC.

Parámetro	Malatión	2,4-D	DCF
Fase Móvil	acetonitrilo:agua (70:30)	acetonitrilo:agua (60:40) pH 3.5	Acetonitrilo:agua (60:40) pH 3.5
Flujo	1 mL/min	1 mL/min	1 mL/min
Longitud de onda	202 nm	235 nm	235 nm
T _R	6.1 min	5.3 min	6.5min
LOD	62 ng/L	62 ng/L	69 ng/L
LOQ	209 ng/L	202 ng/L	230 ng/L

II.3.2 Determinación de subproductos de malatión por GC-MS.

La determinación de los intermediarios de la degradación de malatión se llevó a cabo por cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas, en un equipo GC Agilent 7890A MSD con detector de masas de triple cuadrupolo. Se utilizó una columna HP-5 MS (30m x 250um x 0.25um) y las condiciones enlistadas en la Tabla 2.2. Se utilizó una rampa de temperatura:

$$T_{\text{inicial}} = 70^{\circ}\text{C} \times 2\text{min} \Rightarrow 30^{\circ}\text{C}/\text{min} \text{ hasta } 200^{\circ}\text{C} \Rightarrow 5^{\circ}\text{C}/\text{min} \text{ hasta } 220^{\circ}\text{C} \times 3.5\text{min}$$

TABLA 2.2. Condiciones para la determinación de intermediarios por GC-MS.

Parámetro	Condiciones utilizadas
Gas de acarreo	Helio
Flujo	0.8 mL/min
Presión	18.5 psi
t _R Malatión	12.60min

Para la extracción de los analitos se llevó a cabo una extracción en fase sólida (SPE) utilizando cartuchos Resprep (C18, 100mg, 1mL) marca RESTEK, se utilizó le siguiente procedimiento de extracción:

Acondicionamiento: 1 mL Hexano:Acetona (1:1).

1 mL Metanol.

1 mL Agua nanopura.

Extracción: 1 mL Muestra.

3 mL Hexano:Acetona (1:1).

Debido a que se estableció el método únicamente de manera cualitativa no se llevó a cabo curva de calibración, sin embargo, si se realizaron pruebas de recuperación de malatión por triplicado y se obtuvo un porcentaje de recuperación del 80% por este método de extracción.

II.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica solar (AFS) del WO_3/TiO_2 .

II.4.1. Degradación de plaguicidas en un reactor solar tipo batch.

Para evaluar la actividad fotocatalítica solar (AFS) de los sólidos se llevaron a cabo experimentos a escala laboratorio en un reactor tipo batch, donde las variables de estudio fueron los catalizadores preparados con distintos porcentajes de modificación de WO_3/TiO_2 (TW0, TW2 y TW5) y el pH de la solución, 4 y 7, para malatión. La degradación del 2,4-D esta se llevó a cabo con TW2 y bajo condiciones de pH 4, 7 y 9.

Estos experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera: en un vaso de precipitados de 600 mL, se colocaron 250 mL de solución de 12 mg/L de malatión (Figura 2.1), ajustando la solución a pH 4 con ácido nítrico (0.01%) o a pH 7 con hidróxido de amonio (0.01%); posteriormente, bajo agitación continua, se agregó el catalizador (0.5 y 1g/L) y se mantuvo en oscuridad por 30min; a continuación, se llevó al exterior del laboratorio colocando un espejo en la base del vaso, (Fig. 5). Durante todo el proceso se mantuvo la agitación constante. Para una buena comparación entre experimentos

fotocatalíticos, se midió la intensidad de la irradiación solar cada 15 min usando un radiómetro Daystar (Daystar Inc.), y un radiómetro de UV Mannix 340 (290-340nm, UVA-UVB). Todos los experimentos fueron llevados a cabo en días soleados y con mínimas fluctuaciones en intensidad solar, en un horario de 11am a 4pm, (intensidad promedio $\approx 1030 \text{ W/m}^2$). Durante estos días la fracción de radiación UV fue aproximadamente un 4% del total de radiación solar. La radiación acumulada UV, denominada “ Q ”, se presenta en unidades de kJ/m^2 y fue calculada a partir de la irradiación UV incidente en el fotorreactor y el tiempo de reacción.

$$Q = \int I dt \quad (14)$$

Donde: I es la irradiación instantánea en unidades de W/m^2 , t es el tiempo (s), y Q es la irradiación acumulada en kJ/m^2 .

En el caso del 2,4-D la degradación fotocatalítica se llevó a cabo con una $C_0=50\text{mg/L}$, a pH 4, 7 y 9, utilizando para todos los casos una solución de NaOH (1%) para ajustar condiciones, ya que el pH del 2,4-D a esa concentración es de ≈ 2.6 ; se utilizó una carga de catalizador de 0.5g/L y se siguió el mismo procedimiento ya descrito para el experimento en reactor batch.

La variación de la concentración de los plaguicidas respecto al tiempo fue seguida mediante HPLC, bajo las condiciones descritas anteriormente; para el muestreo se tomaron 2mL cada 30min por 3 h . El grado de mineralización, se siguió a través del abatimiento del carbono orgánico total, analizándolo en un equipo TOC-V SHC Marca Shimadzu, y se tomaron alícuotas de 15mL cada 60min durante 5 h .



FIGURA 2.1. Reactor batch usado para experimentos de degradación solar.

II.4.2. Estabilidad y capacidad de reutilización del catalizador.

La estimación de la estabilidad del catalizador se llevó a cabo mediante la determinación de tungsteno disuelto en solución durante los experimentos de degradación en reactor batch. El método espectrofotométrico utilizado fue el reportado por Soylak (1995) para muestras geológicas [53]. En este método, el W(VI) reacciona con SnCl_2 para formar un complejo verde de tiocianato de W(V), el cual fue analizado en un espectrofotómetro Varian Cary 50 a una longitud de onda de 400nm. Se preparó una curva de calibración con el mismo ApT con el que se realiza la síntesis, el intervalo de concentración fue de 0.1 a 5mg/L y se obtuvo un límite de detección de 0.04mg/L. Los experimentos de liberación de tungsteno, se llevaron a cabo utilizando 1g/L, 2g/L y 5g/L de los catalizadores TW2 y TW5, bajo condiciones de pH 7.

Por otra parte, la capacidad de reutilización del catalizador TW2 fue evaluada mediante su uso en cuatro experimentos consecutivos de degradación en el reactor batch. Las condiciones utilizadas: $C_0=12\text{g/L}$ de malatión, pH 7 de solución y 1g/L de catalizador.

Una vez terminado cada experimento, el catalizador era recuperado mediante filtración al vacío y lavado con agua caliente ($\approx 80^{\circ}\text{C}$), secado y posteriormente utilizado de nuevo, por 3 ciclos más.

II.4.3. Degradación de los plaguicidas en un reactor solar tipo CPC.

a) Degradación del insecticida malatión.

Debido a que el proceso fotocatalítico se ve afectado por la geometría del reactor fue necesario hacer un estudio del comportamiento del catalizador a escala piloto utilizando radiación solar, estos estudios se realizaron en la plataforma solar de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle en la ciudad de Cali, Colombia.

Se utilizó un reactor tipo CPC, el cual consiste de 10 tubos Duran[®] de 120 cm de largo, 32 mm de diámetro y 1.4 mm de espesor, dispuestos en 5 hileras sobre colectores de aluminio de alta reflectancia (80-90%). La Figura 2.2 muestra una fotografía del reactor solar, el cual está soportado en una estructura metálica. Se utilizó un tanque con capacidad para 30L y una bomba centrífuga magnética, para una buena recirculación. El sistema hidráulico del reactor piloto está diseñado para mantener un flujo turbulento a través del mismo, con el fin de impedir la sedimentación del catalizador y mejorar la transferencia de masa.



FIGURA 2.2. Reactor tipo CPC ubicado en la planta solar de la Universidad del Valle, donde se llevó a cabo la degradación de malatión.

La intensidad de la radiación solar fue registrada con un Fotoradiómetro Delta OHM HD2102.2, obteniéndose la radiación UV acumulada (Q) en kJ/m^2 , se llevaron a cabo pruebas de degradación de malatión, en las cuales se fijó una $Q=300 \text{ kJ/m}^2$ como punto final del experimento. El volumen tratado fue de 20 L de malatión [$C_0= 30\text{mg/L}$], se tomaron 50mL de muestra cada 30kJ/m^2 y se filtraron. El grado de mineralización, se siguió a través del abatimiento del carbono orgánico total, analizado en un equipo TOC-V SHC Marca Shimadzu. La reacción de degradación se siguió por espectrofotometría UV-Vis, en un equipo UV-1800 Shimadzu. Se analizó también la formación de fosfatos como producto final de la mineralización, utilizando un espectrofotómetro Spectroquant Pharo 300 Merk y el Kit de Fosfatos 100 Mod 14842 Merk, el cual tiene un límite de detección de 0.5mg/L .

b) Degradación del herbicida 2,4 D

La degradación del herbicida 2,4-D a escala piloto en un reactor tipo CPC se llevó a cabo en la Planta Solar del Laboratorio de Fotocatalisis y Electroquímica Ambiental de la Escuela de Graduados de la FCQ-UANL aquí en Monterrey.

Se utilizó un reactor tipo CPC, el cual consiste de 1 tubo de 150 cm de largo, 46 mm de diámetro interno y 2 mm de espesor, dispuesto sobre un colector de aluminio anodizado. Se utilizó un tanque con capacidad para 20L y una bomba de inmersión con un caudal de 21L/min. Las condiciones a utilizadas para la degradación fueron: 15L de 2,4-D [50mg/L] formulación comercial Hierbamina 48%, 0.5g/L de catalizador TW2 y pH 7 de solución. El volumen expuesto a la radiación fue de 2.5L.

El proceso de mineralización se siguió por el abatimiento del COT, como ya se describió con anterioridad, además, debido a que el 2,4-D tiene en su estructura 2 iones Cl^- se registró su liberación en solución, utilizando un electrodo de ion selectivo marca Thermo Scientific Orion 9617 BNWP *ion plus Sure-Flow Chloride*.

CAPITULO III

RESULTADOS

Síntesis y Caracterización del catalizador WO_3/TiO_2

III.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (DRUV-Vis).

En la Figura 3.1 se muestran los espectros DRUV-Vis de los catalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de WO_3 . Es evidente que los catalizadores modificados con WO_3 , presentan un desplazamiento del borde de absorción, hacia la región del visible, el cual está en función del porcentaje de modificación, es decir, es mayor en la muestra sintetizada con 5% de WO_3 , que aquella sintetizada con 2%.

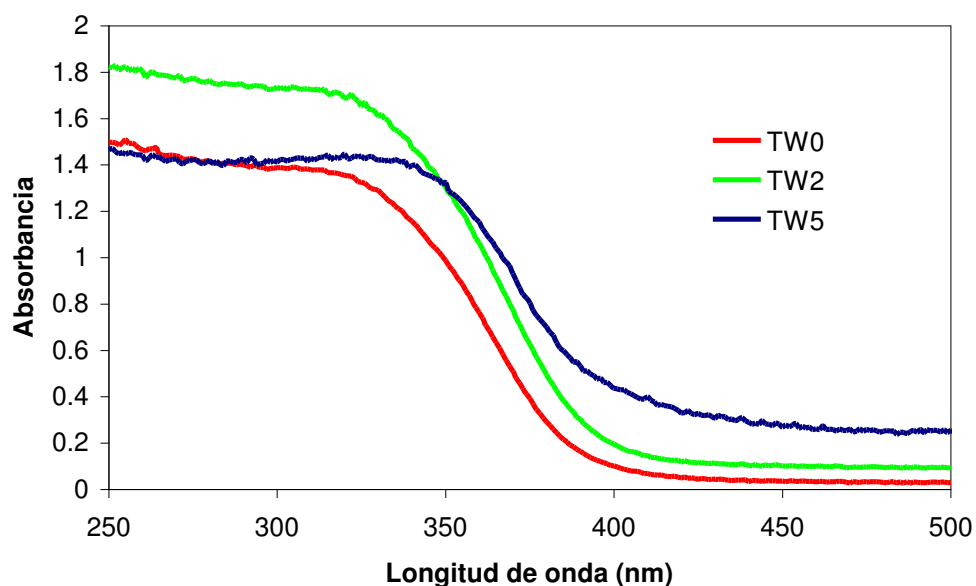


FIGURA 3.1. Espectros de DRUV-Vis de los catalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de WO_3 .

Los valores E_g de los catalizadores fueron calculados a partir de la ecuación: $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$ [54,55], donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m=1$ para una transición directa entre las bandas de valencia y de conducción. A partir del borde de absorción de los espectros de DRUV-Vis, la E_g fue calculada extrapolando una línea recta hacia el eje de la abscisa. Cuando $\alpha=0$, entonces $E_g=h\nu$. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte en unidades de energía en electrón volts (eV).

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de E_g calculados. Como se mencionó anteriormente, el catalizador que se activa con menor energía ($\lambda=414$ nm), es el sintetizado con 5% de WO_3 , y presenta un valor de $E_g= 3.00$ eV. Esto es de esperarse, ya que al aumentar la cantidad de WO_3 en el catalizador, se extiende la respuesta hacia el visible; además, se ha reportado por otros autores que este desplazamiento del borde de absorción del catalizador modificado WO_3/TiO_2 , depende del método de síntesis del semiconductor, la naturaleza de los precursores y la temperatura de calcinación [42,45,46,56].

TABLA 3.1. Valores de E_g de los catalizadores TiO_2 sintetizados con diferentes porcentajes de WO_3 (0, 2 y 5%)

Muestra	λ (nm)	E_g (eV)
TW0	391	3.17
TW2	399	3.11
TW5	414	3.00

III.2. Análisis textural por fisorción de nitrógeno.

La adsorción de gas es uno de los métodos experimentales disponibles para la caracterización superficial y de tamaño de poro de materiales porosos, la ventaja que presenta es que se puede valorar un amplio intervalo de tamaños de poro (desde 0.35nm

a > 100nm). La adsorción puede entenderse como el enriquecimiento de uno o más componentes en la interfase gas-sólido, el sólido es llamado adsorbente y el gas o fluido es llamado adsorbato. La cantidad de gas adsorbido en la superficie de un sólido dependerá de la temperatura absoluta, la presión, y la interacción potencial entre el vapor (adsorbato) y la superficie (adsorbente). La IUPAC propuso clasificar los poros con base en su tamaño: microporo (<2nm), mesoporo (2-50nm) y macroporo (>50nm) [50].

La forma de la isoterma de adsorción de un gas en superficies porosas depende, principalmente de las interacciones fluido-superficie y fluido-fluido. Por tanto, el comportamiento de adsorción en macroporos es diferente a los mesoporos y microporos. Los macroporos al ser amplios, puede considerarse que se comportan como una superficie plana; en los microporos el comportamiento de adsorción está dominado por la interacción fluido-superficie, mientras que en los mesoporos, además de la interacción fluido-superficie, cobra importancia la atracción entre las moléculas del fluido, lo que puede conducir a una condensación capilar en los poros, fenómeno en el cual, el gas se condensa a una fase líquida dentro del poro a una menor presión que la de saturación (P_0) del fluido [50].

La Figura 3.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos sintetizados con 2% y 5% de WO_3 de modificación. Todos los catalizadores presentan isotermas de tipo V, según la clasificación de la IUPAC [50], ya que presentan lazo de histéresis y falta del punto de inflexión B al inicio de la isoterma, resultado de la presencia de mesoporos, y de pobres interacciones entre el adsorbente y adsorbato. Es evidente por el volumen de nitrógeno adsorbido, que el sólido sintetizado con 2% de modificación presenta una mayor área superficial que los otros 2 catalizadores.

La porosidad, desarrollada durante la síntesis, se debe al aumento en el entrecruzamiento y la formación de los cuellos de botella, cuando la estructura reticular

del gel se endurece lo suficiente, para resistir las fuerzas compresivas de la tensión superficial. [57].

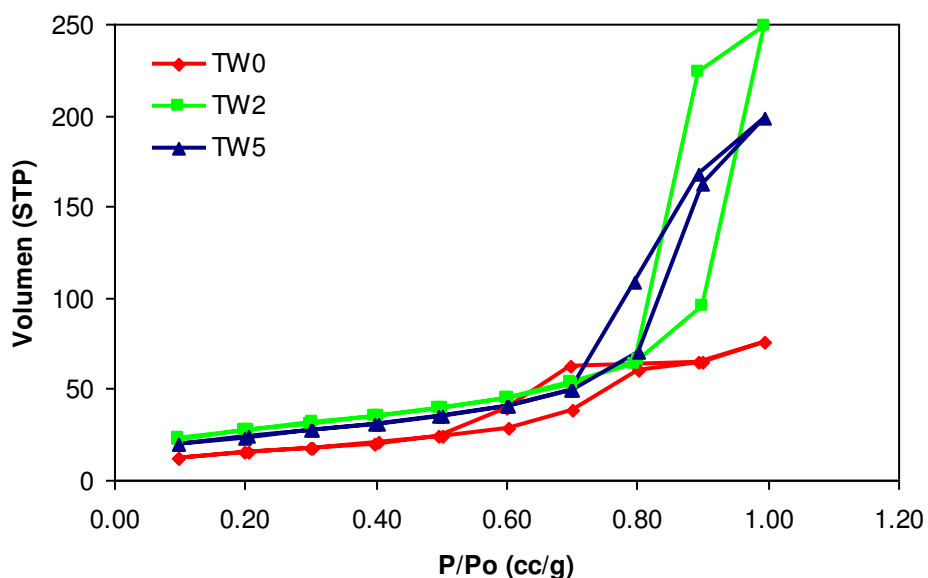


FIGURA 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores TW0, TW2 y TW5.

En la Tabla 3.2 se enlistan las áreas superficiales y los tamaños promedio de poro de las muestras sintetizadas, la mayor área superficial se registró en la muestra 2WT (99 m²/g), en la cual se obtuvo también el mayor tamaño promedio de poro (15 nm).

TABLA 3.2. Área superficial y tamaño de poro de los sólidos sintetizados.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Tamaño promedio de poro BJH (nm)
TW0	56	8
TW2	99	15
TW5	72	7

III. 3 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 3.3, se presentan los patrones de difracción de las muestras de WO_3/TiO_2 calcinadas a 500°C . En todos los casos se observa una alta cristalinidad, ya que se registraron todas las reflexiones características de la fase anatasa del TiO_2 . Las más intensas fueron registradas en: $2\theta = 25.35^\circ$, 37.95° , 48.05° , 54.05° , 55.10° y 62.85° , correspondientes a los planos: (101), (004), (200), (105), (211) y (204) respectivamente, de la fase anatasa [JCPDS No. 21-1272]. Lo anterior concuerda con lo reportado por Lv (2011) [55].

La muestra modificada al 5% (Figura 3.3c) presentó un par de señales de baja intensidad registradas en $2\theta = 23.72^\circ$ y 33.65° , muy similares a lo que reporta Illiev (2010) [56] para WO_3 monoclinico. Estas señales corresponden a las reflexiones de los planos (200), (202) del WO_3 en su fase monoclinica [JCPDS No. 036-0101]. Ninguno de los autores ha reportado el WO_3 en fase cristalina a tan bajo porcentaje de modificación en el óxido mixto WO_3/TiO_2 . Sajjad (2009) [45] y Saepurahman (2010) [15] mencionan que el hecho de no encontrar evidencia de WO_3 en los patrones de difracción a porcentajes de modificación $<12\%$ puede sugerir que este se encuentra presente en forma amorfa y muy bien dispersa en la superficie del TiO_2 . Sajjad (2011) [46] por su parte, sugiere que a porcentajes $<20\%$ de modificación los iones de W, pueden ser incorporados en la red del TiO_2 , y reemplazar al Ti en enlaces W-O-Ti.

Los resultados obtenidos para los catalizadores sintetizados por el método sol-gel no mostraron evidencia de la incorporación del W en la red cristalina del TiO_2 , ya que de haber sido así, las reflexiones características de la anatasa hubieran sido modificadas; lo que si se muestra en el presente trabajo, es que por el método sol-gel, y aún a bajos porcentajes de modificación se logró evidenciar la presencia de WO_3 cristalino, en fase monoclinica, tanto por DRX (para el 5%), como por Raman, XPS y HRTEM, como se verá más adelante.

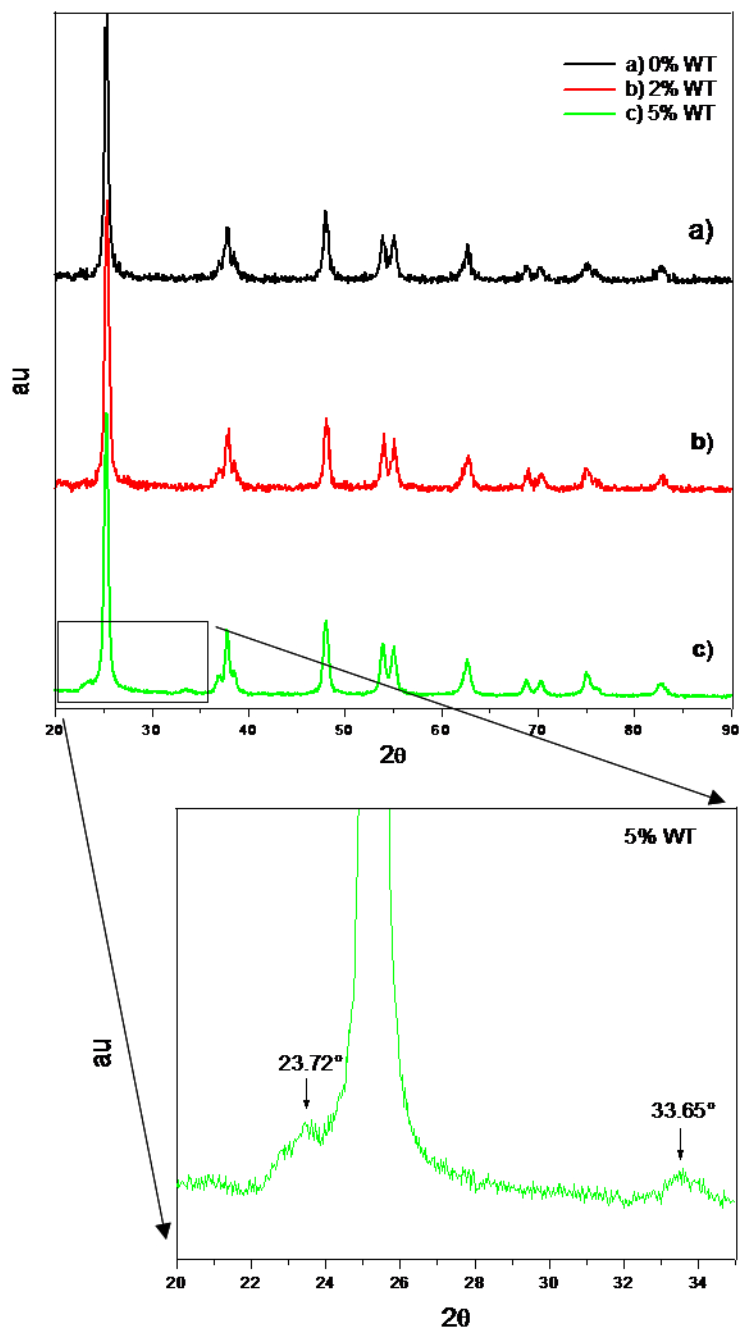


FIGURA 3.3. Difractogramas de las muestras sintetizadas con 2 y 5% de modificación.

III.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros FTIR de los catalizadores TW2 y TW5, sin calcinar y calcinados se muestran en la Figura 3.4a y b. Ambos geles frescos (secados a 80°C x 48h) presentan las mismas bandas características de los grupos funcionales presentes en los compuestos de la síntesis, como TBT, ApT, ácido acético y 2-butanol, las cuales desaparecen una vez calcinadas las muestras. En ambos espectros se observa una banda ancha y de poca intensidad alrededor de los 3600 cm^{-1} característica de una vibración de alargamiento de los grupos -OH presentes en el 2-butanol, esta banda disminuye notablemente en la muestra calcinada debido a la desorción de agua y solvente. Estos grupos OH \cdot juegan un papel importante en la reacción fotocatalítica, debido a que pueden capturar los huecos fotogenerados y dar lugar a los radicales HO \cdot .

En ambos espectros se observan también bandas en 1700, 1560 y 1474 cm^{-1} , los cuales fueron asignadas a los enlaces de estiramiento C=O del ácido acético, del enlace C-C y a la deformación del enlace C-H, lo que concuerda con lo reportado en literatura [55]. Así mismo, en la región de baja energía, se presenta una banda ancha en 1180 cm^{-1} asignada al enlace metal-oxígeno (Ti-O), la cual permanece prácticamente sin cambio en los sólidos calcinados, esta banda metal-oxígeno esta reportada por otros autores alrededor de 800 cm^{-1} para TiO $_2$ [55, 58], por lo que el desplazamiento observado puede deberse a la presencia de WO $_3$ en el semiconductor.

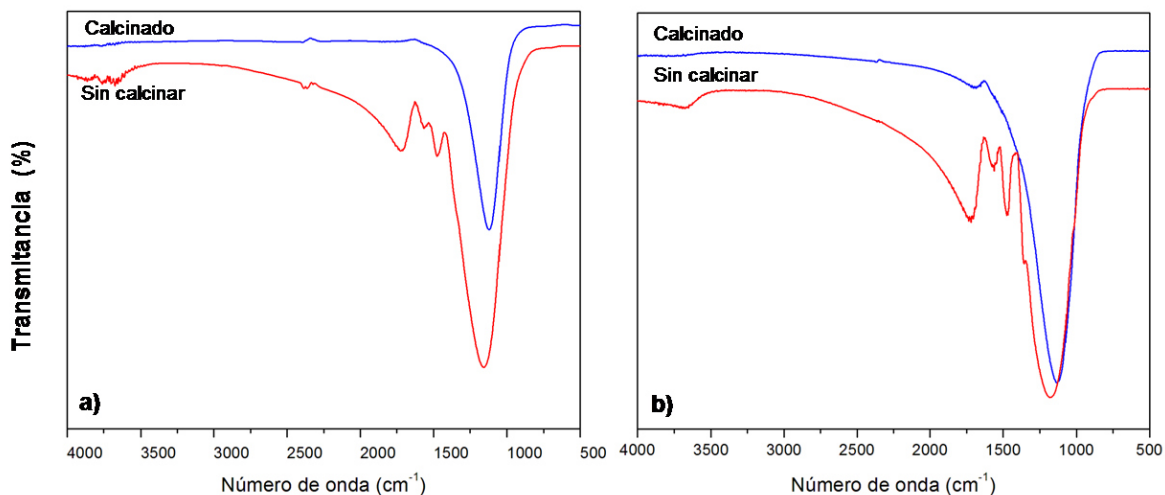


FIGURA 3.4. Espectros de Infrarrojo para las muestras en gel fresco y calcinadas
a) TW2 y b) TW5.

III.5. Espectroscopia Raman.

Con el fin de complementar lo encontrado en DRX, las muestras fueron analizadas por espectroscopia Raman, para identificar los modos vibracionales del WO_3 incorporado en el TiO_2 . Los espectros Raman de los 3 catalizadores, TW0, TW2 y TW5 se muestran en la Figura 3.5. Las bandas vibracionales de los catalizadores son observadas como señales intensas en $397,8$, $517,7$ y $637,5 \text{ cm}^{-1}$, las cuales corresponden a los típicos picos Raman de la fase anatasa asignados a los modos B_{1g} , A_{1g} y E_g vibracionales de TiO_2 [59, 60]. Así mismo, se pueden observar bandas muy débiles en los espectros Raman de TW2 y TW5 en 304 , 795 y 965 cm^{-1} , las cuales están relacionadas con la presencia de WO_3 . Sajjad *et al.*, (2009) reportaron dos bandas débiles a $292,6$ y $805,4 \text{ cm}^{-1}$ en $4\% \text{WO}_3/\text{TiO}_2$, los cuales fueron relacionados con la presencia de WO_3 [45]. El pico cercano a los 795 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-W-O [61]. Pagnier *et al.*, (2007) reportaron que el espectro Raman de WO_3 con tamaños de partícula menores a 5 nm , muestran una banda débil a los 960 cm^{-1} . Esta banda puede ser el resultado de un enlace corto de O adsorbido en W, lo que sugiere un doble enlace [62].

Varios autores describen que esta banda ($960\text{-}985\text{ cm}^{-1}$) puede desplazarse a número de onda diferente con el aumento de la carga de tungsteno y corresponde a los modos simétricos de estiramiento de enlaces terminales $\text{W} = \text{O}$ [44, 63, 64]. Por otra parte, Yang *et al.*, mencionan que WO_3 se incorporó en forma amorfa en función de la proporción molar de W/T cuando WO_3/TiO_2 se preparó por el método de spray pirólisis. Estos autores sugirieron que la evolución hacia la fase cristalina de WO_3 ocurrió con el aumento del contenido de WO_3 [65]. En nuestro estudio, se confirmó por análisis Raman y HRTEM que el método sol-gel permite la incorporación de WO_3 en fase cristalina, sobre cristalitas de tamaño nanométrico, con bajos porcentaje de WO_3 . Los resultados de los espectros Raman confirman la inferencia a partir de datos de DRX, que el WO_3 no está presente como una fase separada. Estos resultados indican que WO_3 se extiende sobre la superficie de TiO_2 [44].

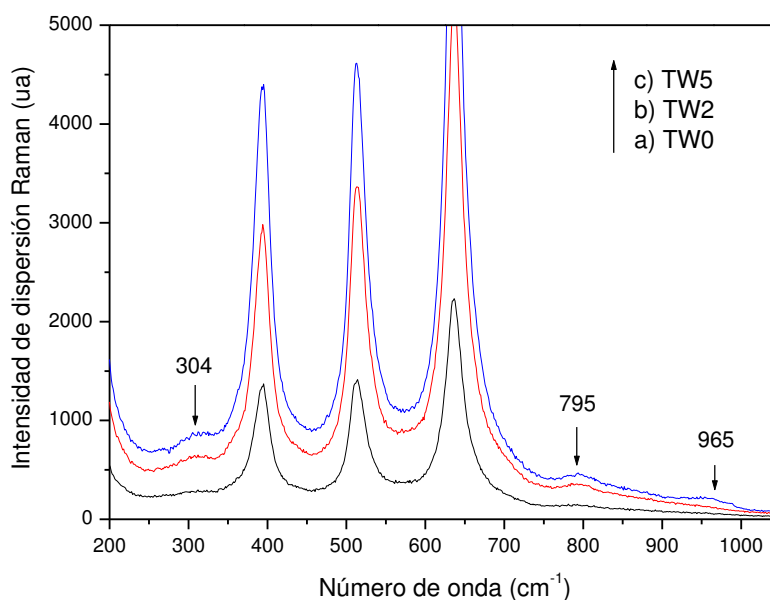


FIGURA 3.5. Espectro Raman de las muestras TW0, TW2 y TW5.

III.6. Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).

Se llevó a cabo un análisis por espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X para elucidar la composición química de los cúmulos de WO_3 en la superficie del TiO_2 así como verificar la presencia de diferentes estados de oxidación para los catalizadores de WO_3/TiO_2 . En la Tabla 3.3 se presenta un resumen de los resultados de este análisis.

TABLA 3.3. Resumen de los resultados obtenidos del análisis por XPS de las muestras TW0, TW2 y TW5.

Compuesto	Energía de Enlace (eV)					
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O 1s	W 4f _{7/2}	W 4f _{5/2}	Ti 3p
TiO ₂ [66]	458	463.7	528.9			36.30
WO ₃ (VI) [67]				35.8	37.4	
2%WO ₃ /TiO ₂	457.7	463.5	529	34.6	36.8	36.3
5%WO ₃ /TiO ₂	457.7	463.4	529.2	34.5	36.8	36.3

En la imagen Figura 3.6 se observa un espectro de amplio barrido al catalizador de TiO_2/WO_3 en el cual se logran identificar diferentes picos que se identificaron como señales características de Ti, W, O y algunas trazas de carbón cuyo origen puede ser carbón residual de la síntesis, o de hidrocarburos adsorbido durante la preparación de la muestra para el análisis por XPS. Una evidencia de la ausencia de contaminación de tungsteno en las muestras de TiO_2 sin modificar es mostrada como recuadro en la Figura 3.6, donde se ve un acercamiento a la ventana entre 240 y 270eV, donde se pueden observar las señales de energías de enlace para los niveles energéticos de tungsteno de $W4d_{5/2}$ y $4d_{3/2}$, en el recuadro se aprecia claramente la ausencia de estas señales en la muestra de TW0, a diferencia de las muestras de TW2 y TW5. Sajjad *et.al.*, (2011) [46] indican que estas señales también puede resultar de la formación del enlace Ti-O-W en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 y es asociado a estados de oxidación en el tungsteno de W (VI), lo cual nos confirma que el tungsteno se está incorporando como WO_3

al TiO_2 y está presente en fase monoclinica según los resultados de DRX, RAMAN y HRTEM como se verá más adelante.

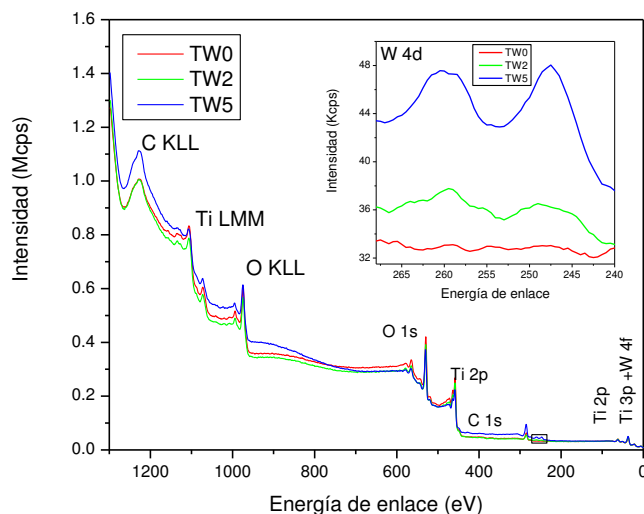


FIGURA 3.6. Espectro general de XPS de las muestras de TW0 (línea roja), TW2 (línea verde) y TW5 (línea azul). En la figura insertada se muestra un acercamiento de la ventana W4d de 240 a 265eV.

La Figura 3.7 muestra el espectro de XPS de alta resolución de las energías de enlace de Ti2p y O1s, en el caso del titanio las energías de enlace de $\text{Ti}2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ para la muestra TW0 están localizadas en 458 y 463.7 eV respectivamente que concuerda con valores reportados previamente en la literatura [46, 68, 69]. Las energías de enlace de $\text{Ti}2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de las muestras de TW2 y TW5 están localizadas en 457.7 y 463.5 respectivamente, como se puede notar no existe un mayor corrimiento de la señal característica del titanio, en parte se debe a solo los átomos de titanio en la superficie de la nanopartícula interaccionan con los átomos de tungsteno, por medio del enlace Ti-O-W y por tanto, la presencia del W no cambia significativamente el ambiente químico de los átomos de Ti. En lo que se refiere al energía de enlace del oxígeno, se obtuvo una señal en 528.9 eV para el O1s del TW0 y de 529 y 529.2 para el O1s del TW2 y TW5, este ligero incremento asociado al contenido del WO_3 sugiere la contribución tanto del

tungsteno como del titanio a la señal del oxígeno 1s por medio de los enlaces Ti-O y W-O respectivamente.

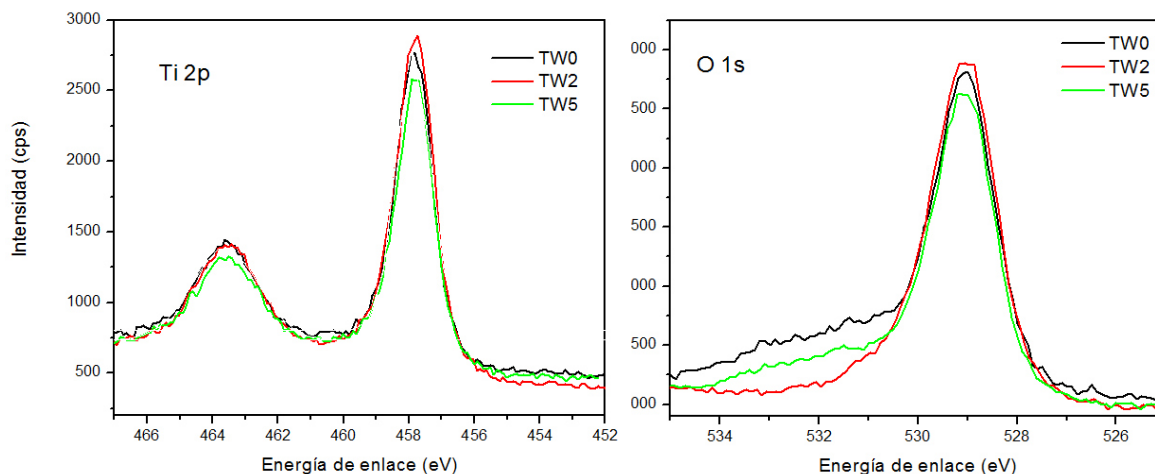


Figura 3.7 Espectro de XPS de alta resolución de las ventanas de (a) Ti $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ y (b) O 1s, para las muestras de TW0 (línea negra), TW2 (línea roja) y TW5 (línea verde).

La Figura 3.8 muestra el espectro de XPS de alta resolución para la ventana de 34 a 38eV, donde se encuentran tres tipos de señales características las cuales son: i) Ti 3p (IV) y ii) $W4f_{7/2}$ y $W4f_{5/2}$, esta última señal un doblete, que indica la presencia de W^{6+} en la red cristalina [46, 56, 68, 69]. En el espectro del TW0 se observa una curva gaussiana bien definida y simétrica la cual nos indica que en este rango de energías solo aporta información las transiciones electrónicas del titanio Ti3p con un máximo de 36.3 eV [68]. Por otra parte la muestra TW2 muestra en este mismo intervalo de energías un ligero hombro a menores energías y en esta curva se realizó una deconvolución, para considerar el aporte del Ti3p y del los $W4f_{7/2}$ $W4f_{5/2}$ con posiciones de 36.3, 34.6 y 36.8 eV respectivamente. Del mismo modo, en la muestra TW5 se evidencio con un doblete el incremento de la concentración de WO_3 en el TiO_2 , por tanto se realizó el mismo trabajo de deconvolución y se encontraron energías de enlace de 36.3, 34.5 y 36.8 para el Ti 3p,

W4f_{7/2} y W4f_{5/2}, como ya se mencionó este doblete confirma la presencia del W⁶⁺ como WO₃.

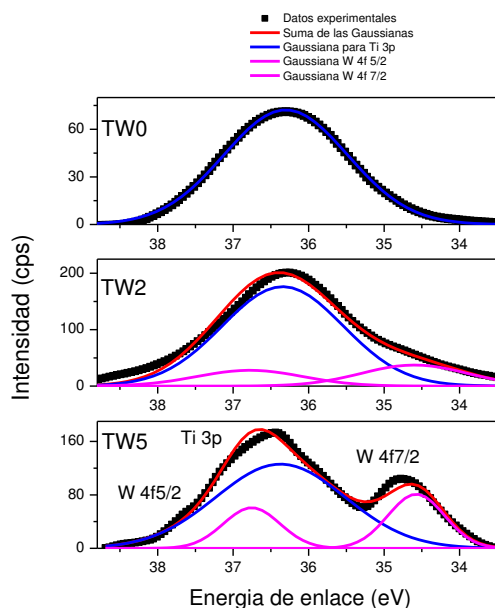


FIGURA 3.8. Espectro de XPS de alta resolución de las ventanas de Ti 3p, W4f_{7/2} y W4f_{5/2} para las muestras de a) TW0, b) TW2 y c) TW5.

III. 7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las Figura 3.9 presenta imágenes típicas de alta resolución de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores de TiO₂ y TiO₂ modificado con 2 y 5% de WO₃ respectivamente. En las tres muestras sintetizadas el tamaño obtenido es nanométrico. Los sólidos TW0 y TW2 presentan tamaños de partícula ≈ 20nm y el sólido TW5 ≈ 25nm. Por otro lado, es evidente que la incorporación de WO₃ al TiO₂ afecta la morfología del sólido, ya que la muestra TW0 presenta estructuras con forma de microagregados esféricos (Figura 3.9a), mientras que en los sólidos modificados, a pesar de conservarse el tamaño nanométrico, la morfología dejó de ser esférica para dar paso a estructuras irregulares (3.9b y 3.9c), esto puede deberse a la velocidad de hidrólisis del alcóxido durante la síntesis, ya que la reacción se vio acelerada, debido a que la sal de tungsteno

(ApT) se solubiliza únicamente en agua y no permitió su dilución en el alcohol, por lo que se tuvo que añadir directamente al sistema, a diferencia de cómo se hace en la síntesis del TW0, donde el agua es previamente diluida en 2-butanol para llevar a cabo la hidrólisis, y esta es por tanto, mucho mas suave.

La Figura 3.10 del espectro EDS muestra los resultados del análisis químico de las muestras de TW2 y TW5 mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) indica porcentajes de 2,6 y 6,6% en peso para el tungsteno (Tabla 3.4), si se toma en cuenta que la técnica es semi-cuantitativa, estos resultados son cercanos a los valores calculados para la síntesis de los semiconductores modificados.

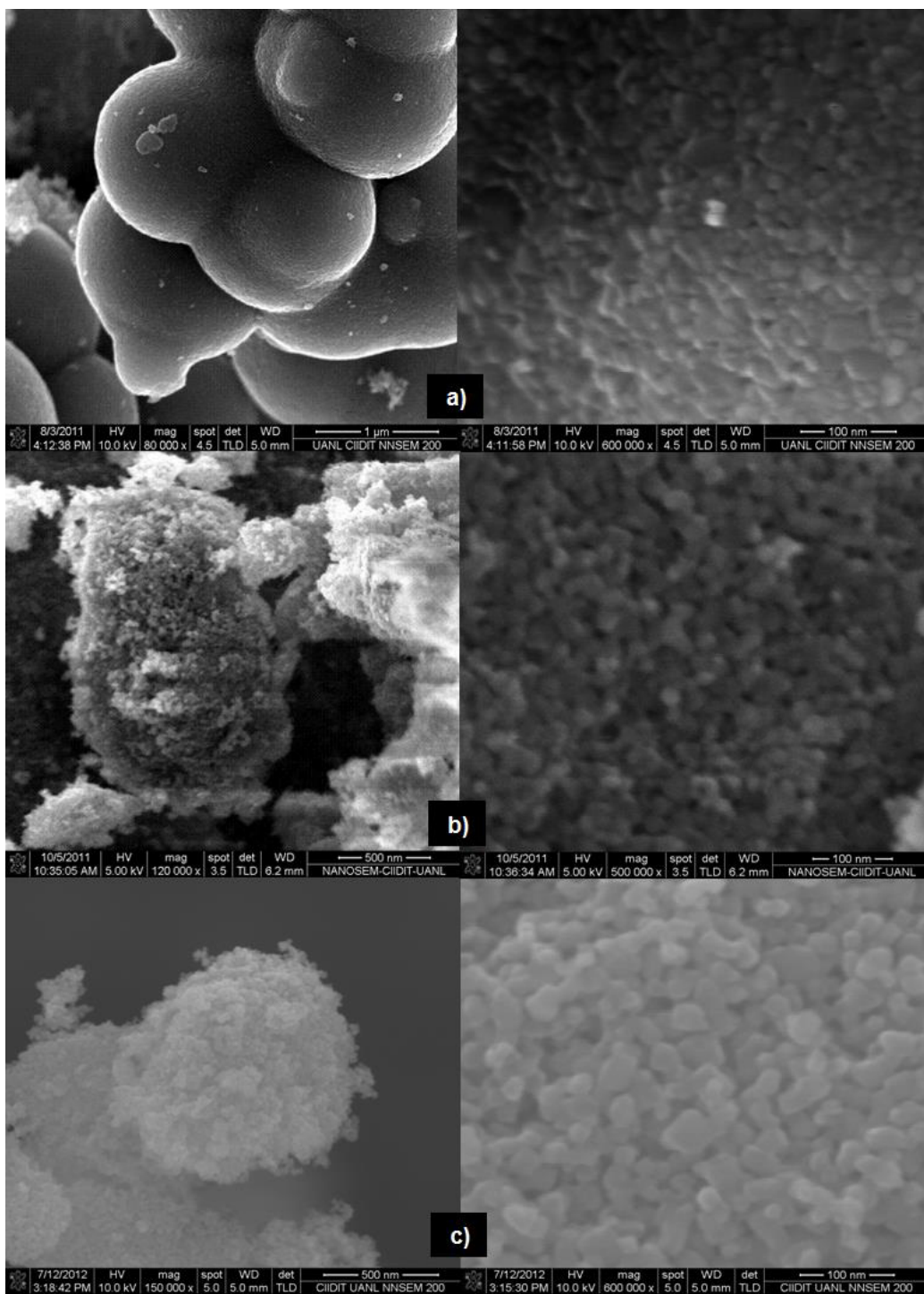


FIGURA 3.9. Imágenes SEM a diferentes escalas de los catalizadores a) TW0, b) TW2 y c) TW5.

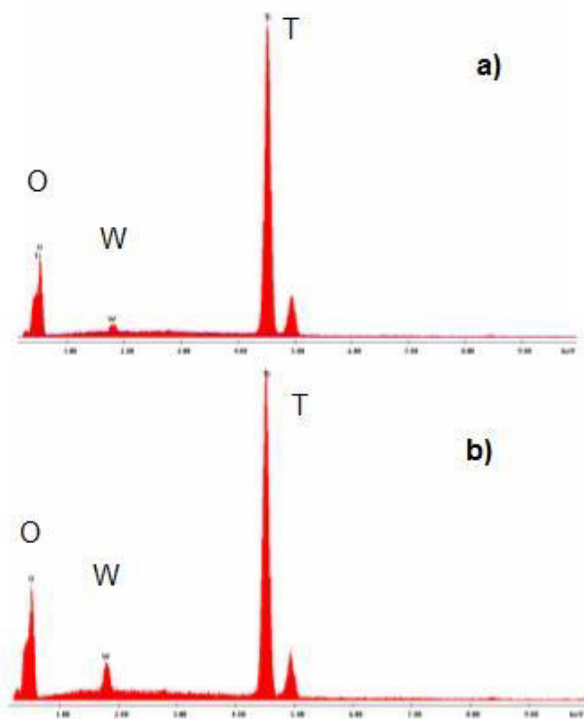


FIGURA 3.10. Espectros de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS), de las muestras a)TW2 y b)TW5

TABLA. 3.4. Resultados del análisis elemental SEM-EDX de los sólidos TW2 y TW5

Elemento	TW2 (%)	TW5 (%)
O	37.4	34.9
W	2.6	6.6
Ti	59.9	58.1

III.8. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

En las Figuras 3.11a y 3.11b se muestran las imágenes de HRTEM de los sólidos TW2 y TW5. En ambos casos se observó que las nanopartículas presentan una alta cristalinidad y geometrías definidas, los espacios interplanares de 3.62 Å y 3.6 Å pueden ser indexados como el plano (1 0 1) de la fase anatasa del TiO₂, similar a lo reportado por

otros autores [55, 56]. Es evidente, en ambas muestras, que pequeñas partículas de WO_3 , señaladas con flechas rojas están dispersos de manera uniforme y formando aglomerados sobre la superficie del TiO_2 , esto concuerda con el trabajo llevado a cabo por Zhou *et. al.*, (2012) [70] quienes encontraron que el WO_x está anclado a partículas cristalinas de TiO_2 , como especies de mono-tungstato y poli-tungstato.

Para estudiar la dispersión del WO_3 sobre el TiO_2 , se utilizó microscopio electrónico de transmisión y de barrido (STEM) y detector de alto ángulo anular y campo oscuro (HAADF). La señal utilizada en la imagen del HAADF es obtenida a partir de los electrones de dispersión Rutherford, que son fuertemente dependientes del cuadrado del número atómico (Z^2), por lo tanto, directamente de las imágenes de STEM-HAADF puede obtenerse información de los elementos presentes en la muestra a nivel atómico. Las Figuras 3.11c y 3.11d muestran las imágenes obtenidas de la muestra TW2 y TW5, donde se observa claramente la presencia de partículas de WO_3 (cúmulos de tamaño $\approx 1\text{nm}$) sobre la superficie del TiO_2 , estos cúmulos pueden presentar una mayor actividad fotocatalítica respecto a las partículas, debido al alto porcentaje de átomos en la superficie y al bajo número de coordinación.

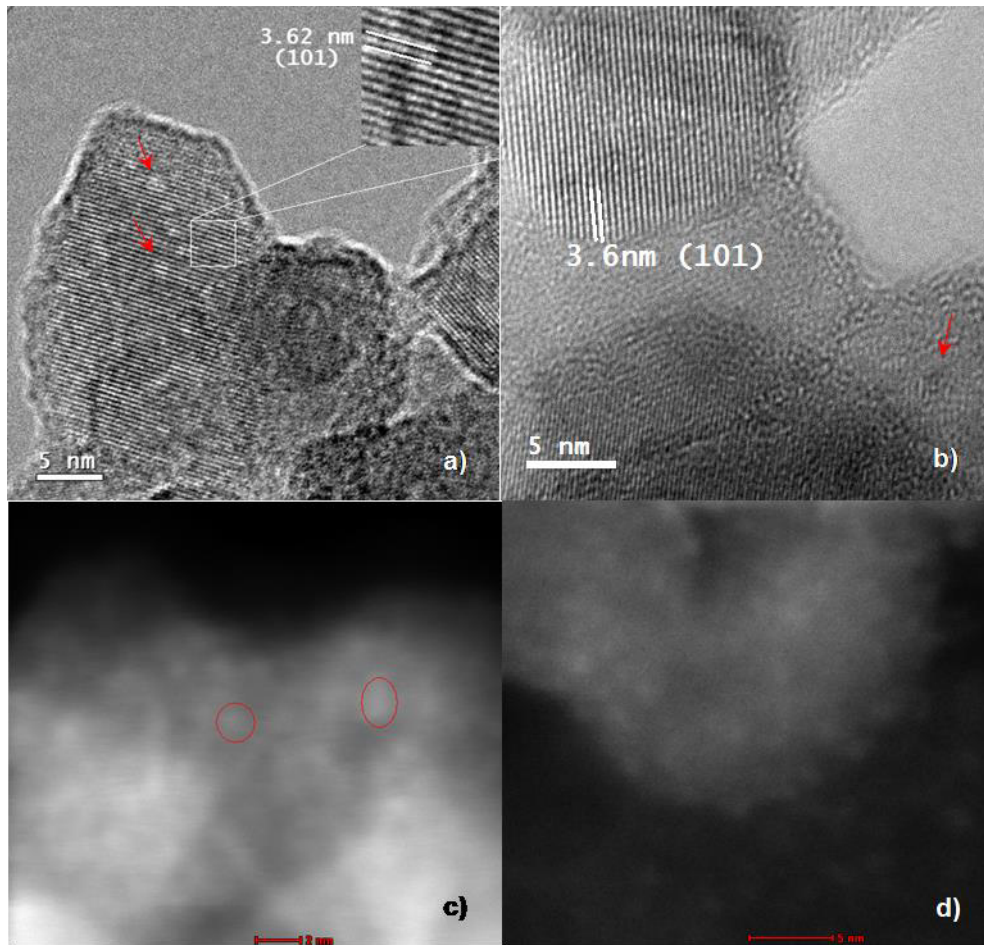


FIGURA 3.11. Imágenes de HRTEM y HAADF-STEM de TW2 (a y c) y TW5 (b y d).

La Figura 3.12 muestra los histogramas de frecuencia de los tamaños de partícula de los óxidos mixtos y de los cúmulos del WO_3 , información obtenida de las imágenes de TEM y STEM. El óxido mixto TW2 presentó un tamaño de partícula promedio de 19.4 nm con cluster de WO_3 enlazados superficialmente de 1.1 nm, mientras que el TW5 presentó un tamaño de partícula promedio de 26.5 nm, con cluster de 1.35 nm, lo que da como resultado una notable diferencia entre las AS de ambas muestras. En este sentido, el área superficial resultó mayor en el sólido modificado con 2% de WO_3 ($99 \text{ m}^2/\text{g}$), que el modificado con 5% de WO_3 ($72 \text{ m}^2/\text{g}$). La Tabla 3.5 presenta un condensado de las características estructurales de los semiconductores, para una visualización rápida.

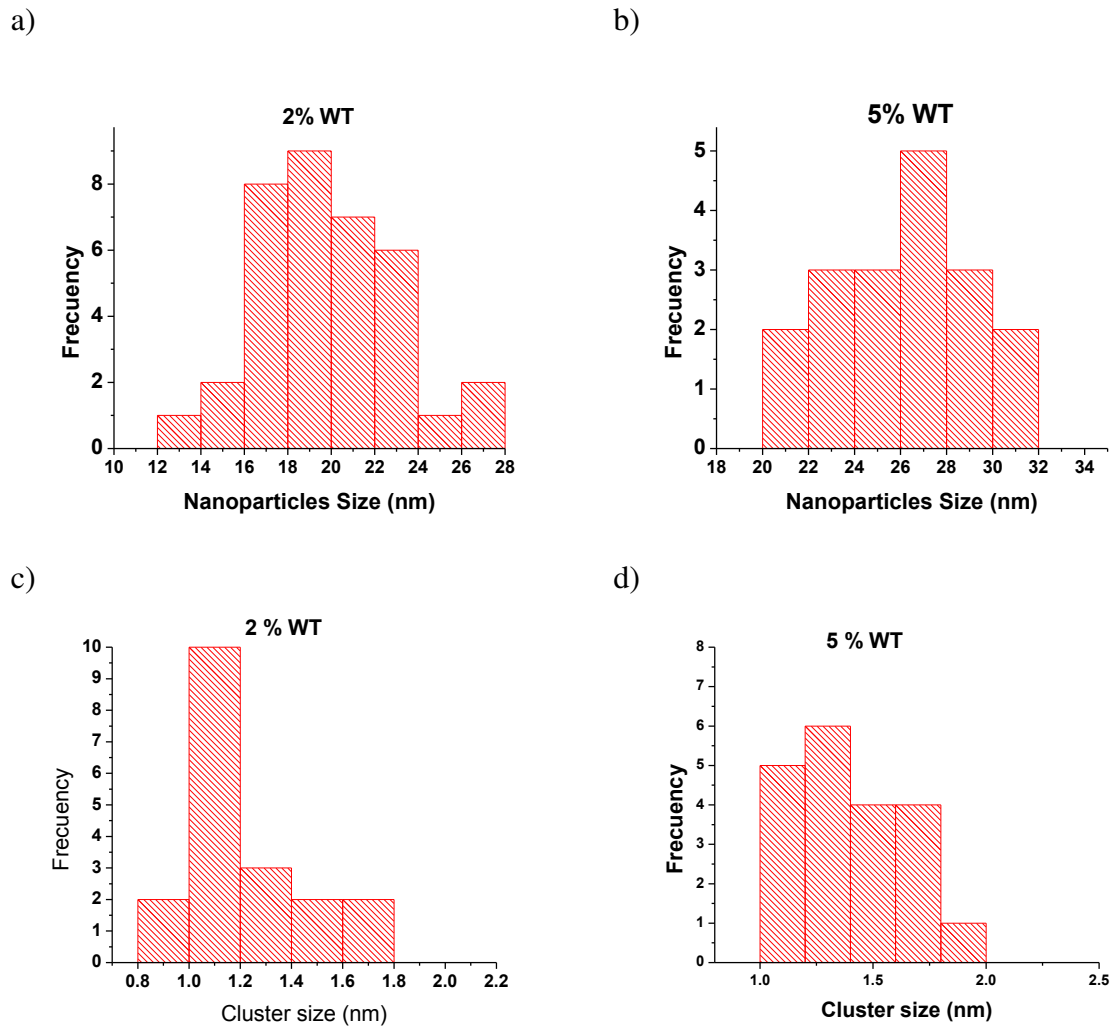


FIGURA 3.12. Histograma de frecuencia de los tamaños de partículas de los óxidos mixtos (a) TW2 $19 \text{ nm} \pm 3.3 \text{ nm}$ y (b) TW5 $26 \pm 3 \text{ nm}$; e histogramas de frecuencias de los tamaños de cluster de (c) TW2 $1.1 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ y (d) TW5 $1.3 \pm 0.3 \text{ nm}$.

TABLA 3.5. Caracterización estructural de los catalizadores TW0, TW2 y TW5.

Catalizador	DRX Fase Cristalina	Eg (mV)	AS _{BET} (m ² /g)	Scherer Tamaño de cristalito (nm)	TEM Tamaño de partículas (nm)	STEM Tamaño de cluster WO ₃ (nm)
TW0	Anatasa	3.17	56	28	--	--
TW2	Anatasa	3.11	99	23	19.4 (± 3.3)	1.1 (± 0.2)
TW5	Anatasa/ Monoclinica WO ₃	3.00	72	24	25.6 (± 3.0)	1.35 (± 0.3)

La foto-actividad del TiO_2 en las reacciones de oxidación-reducción depende no solo de la estructura cristalina (fase cristalográfica), sino también de las estructuras de la atómica y electrónica superficial. Es bien conocido que las familias de los planos $\{101\}$ exhiben un excelente comportamiento foto-catalítico y en general se ha llegado al consenso del siguiente orden de reactividad fotocatalítica en términos de las familias de planos $\{101\} \sim \{010\} > \{001\}$ [71].

En la Figura 3.13 se observa la imagen de una nanopartícula de TW2 con geometría bipiramidal en donde los planos predominantes son los del tipo $\{101\}$ y en este caso en particular se logra observar que los cúmulos de WO_3 están anclados preferencialmente en los bordes de las caras de la nanopartícula y por tanto se sugiere una elevada re-actividad, pues es en esos sitios donde se tiene una mayor proporción de átomos sin enlazar o de baja coordinación, conocidos estos por ser altamente reactivos.

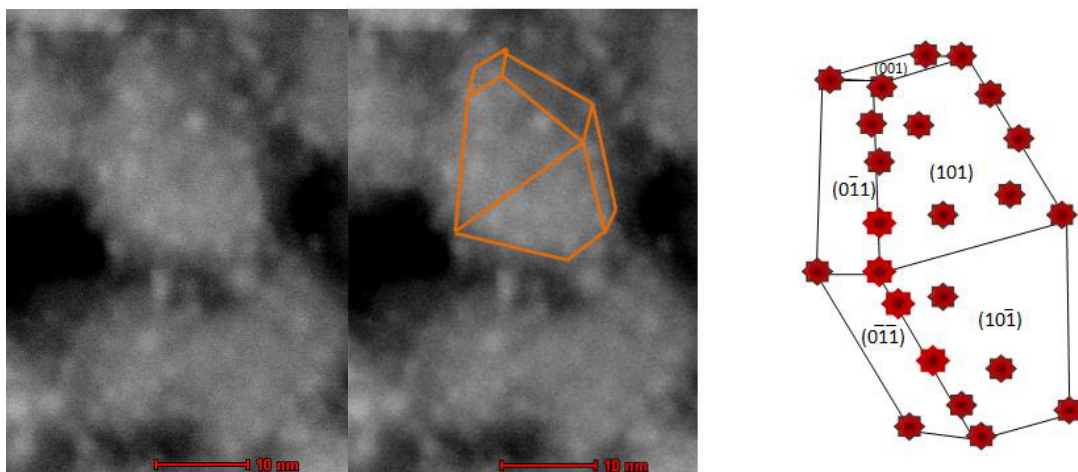


FIGURA 3.13. Representación esquemática del catalizador TW2 con estructura bipiramidal

Por otro lado, con el fin de aclarar el tipo de agregado presente entre WO_3 y TiO_2 , se estudió la interfase de la nanopartícula por HRTEM, lográndose ubicar un área, donde

se pudiera dilucidar cómo es esta interfase, en una muestra de TW2. La imagen se muestra en la Figura 3.14, el cuadro en rojo indica una nanopartícula de TiO_2 con una distancia interplanar de 3.58 Å, indexada como el plano (1 0 1) de la fase anatasa, la elipse en azul muestra un agregado de WO_3 , con una distancia interplanar de 3.68 Å que es indexada como el plano (2 0 0) del WO_3 en fase monoclinica. Lo anterior es relevante ya que la diferencia entre ambas distancias interplanares fue de alrededor del 3% lo que evidencia el acoplamiento a nivel atómico entre las distintas fases de los óxidos, sugiriendo un crecimiento cristalino epitaxial del WO_3 a partir de la superficie de la red cristalina del TiO_2 , lo cual por un lado, asegura la transferencia efectiva de electrones en la “región activa” [72], y por otro, sugiere cierta estabilidad del catalizador al no estar el WO_3 solo *adherido* a la superficie, como un cristal separado.

Con esto se confirma lo que se ha inferido con los resultados de DRX y espectroscopia Raman, que el WO_3 se encuentra en fase cristalina monoclinica sobre la superficie del TiO_2 .

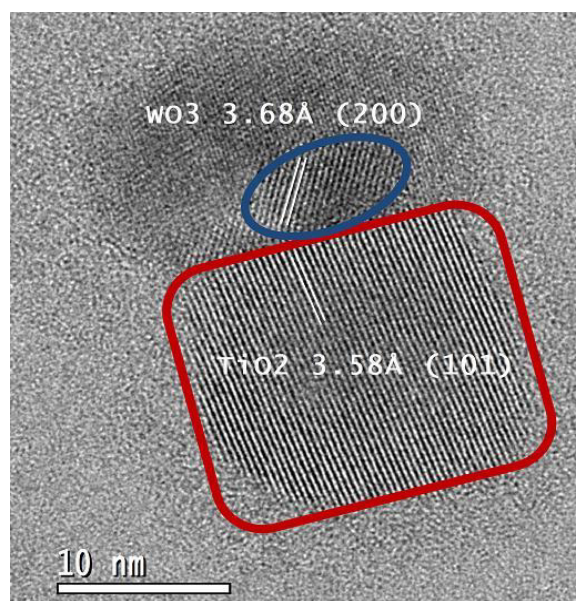


FIGURA 3.14. Imagen de HRTEM de la interfase TiO_2 - WO_3 en el sólido TW2.

III.9. Conclusiones del Capitulo.

La síntesis por el método sol-gel del WO_3/TiO_2 en condiciones ácidas, permitió obtener un material nanoparticulado de alta pureza. Los resultados de DRX, espectroscopia Raman, XPS y TEM confirman que el WO_3 se encuentra presente en forma cristalina y fase monoclinica, distribuido sobre la superficie del TiO_2 con enlaces tipo Ti-O-W, lo que sugiere un crecimiento epitaxial del WO_3 sobre el TiO_2 . Adicionalmente el análisis de XPS corroboró que, tal como se esperaba, el tungsteno se encuentra en estado de oxidación W^{6+} .

Las micrografías indican un tamaño promedio de partícula de 19.4 nm en el TW2 y de 25.6nm en el TW5, lo que le confiere al primero una mayor área superficial, confirmada por el resultado del análisis textural. De igual forma se encontró que el WO_3 se presenta en la superficie del TiO_2 en tamaños de cúmulos de $\approx 1.1\text{nm}$ en el TW2 y de $\approx 1.3\text{nm}$ en el TW5, indicando en el primero, la presencia de mayor número de sitios activos disponibles para llevar a cabo el proceso de degradación por fotocatalisis solar.

CAPITULO IV

RESULTADOS

Evaluación de la Actividad Fotocatalítica Solar (AFS) del WO_3/TiO_2 .

IV.1. Degradación y mineralización del malatión en un reactor batch.

Con el fin de evaluar la AFS del WO_3/TiO_2 , se llevaron a cabo pruebas en batch de degradación solar de malatión a nivel laboratorio, bajo diferentes condiciones (cantidad de catalizador: 1 g/L; pH de la solución: 4 y 7, y porcentaje de WO_3 en el catalizador: TW0, TW2 y TW5) para una concentración inicial de malatión de 12mg/L.

Uno de los retos cuando se trabaja con radiación solar, es presentar los resultados de tal manera que puedan ser comparados entre si, ya que la intensidad de la radiación solar es sumamente variable, incluso en su proporción UV-Visible, y se ve enormemente afectada por cualquier nubosidad pasajera. Es por esta razón, que los resultados de degradación de malatión en este trabajo, no se presentan en función del tiempo, como se hace normalmente cuando se trabaja con lámparas del tipo monocromáticas, sino en función de la radiación UV acumulada denominada Q (en kJ/m^2), que de manera convencional se ha venido utilizando en los estudios llevados a cabo con radiación solar.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados de los experimentos de degradación de malatión, bajo las condiciones ya mencionadas, empleando los catalizadores sintetizados. Como puede observarse en la gráfica, los 3 catalizadores tuvieron un buen desempeño fotocatalítico, ya que excepción de uno de los experimentos (TW0-pH4), en todos se alcanzaron porcentajes de degradación del malatión mayores al 90% con una

$Q=200\text{kJ/m}^2$, valor que, en ciudades con alta irradiación como Monterrey pueden alcanzarse fácilmente en aproximadamente 2 horas.

Por otro lado, ambos catalizadores modificados, TW2 y TW5, tuvieron un mejor desempeño que el TW0, mostrado en línea semicontinua. Esto puede explicarse, con base a los valores de E_g obtenidos a partir de los espectros de DRUV-Vis, es notable que ambos catalizadores modificados TW2 y TW5, pueden ser activados con luz de menor energía (399 y 414nm), en comparación con el TW0 (391nm) (Tabla 3.1). Uno de los objetivos en el desarrollo de TiO_2 modificado con pequeñas cantidades de otro óxido, es el desplazar su borde de absorción hacia la región del visible, con la finalidad de lograr su activación aprovechando la energía solar.

Cuando se combinan el TiO_2 y WO_3 para formar un semiconductor mixto, dos cosas pueden suceder: 1) Si es activado con luz UV, los óxidos pueden ser activados simultáneamente [43, 45] o 2) Si la fuente de radiación es de luz visible, el proceso de fotooxidación inicia a través del WO_3 , hacia el TiO_2 [55]. En ambos casos, la separación de cargas puede ser más eficiente con el óxido mixto que con el TiO_2 sin modificar. En la primera ruta, debido a que la banda de conducción (BC) del WO_3 es menor que la del TiO_2 , el primero actúa como una trampa de e^- , esto significa que los e^- fotogenerados en la CB del TiO_2 , pueden migrar a la BC del WO_3 y actuar como secuestradores de O_2 para producir el radical superóxido (O_2^\cdot) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Ecuaciones 3 y 4). Mientras que, parte de los huecos fotogenerados en la banda de valencia (BV) del WO_3 , son transportados a la BV del TiO_2 , y con esto, el óxido mixto presenta 2 zonas de producción del radical HO^\cdot , y por tanto de oxidación de compuestos orgánicos. En la segunda ruta, debido a que el WO_3 presenta un menor ancho de banda de energía prohibida (*band gap*) que el TiO_2 , el catalizador mixto se activa más fácilmente con luz de menor energía que el TiO_2 sin modificar, y la separación de cargas se lleva a cabo por el proceso ya mencionado.

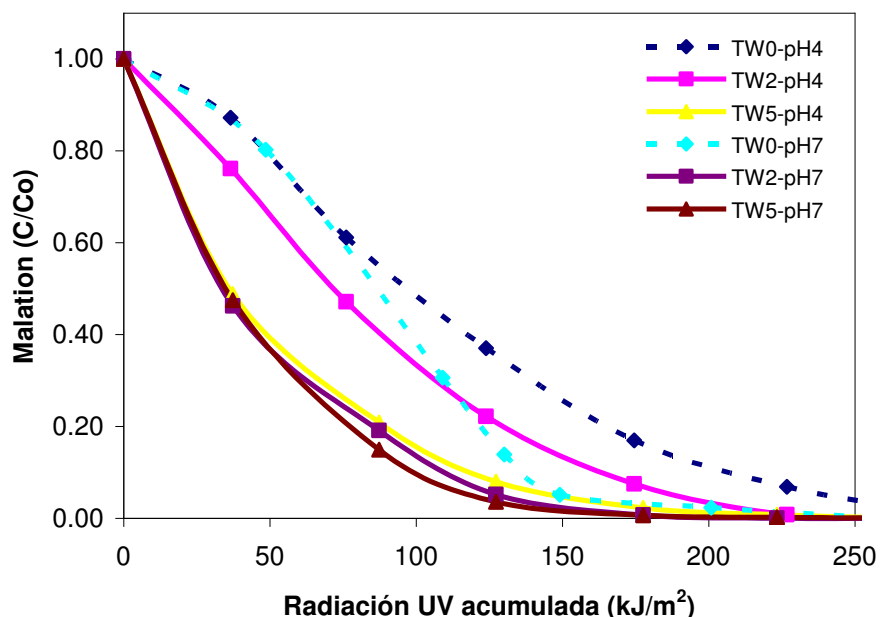


FIGURA 4.1. Degradación solar de malatión utilizando TW0, TW2 y TW5 en las diferentes condiciones establecidas.

Otro parámetro importante para la degradación fotocatalítica del plaguicida es el pH de la solución, en el presente estudio se evaluaron condiciones de pH 4 y 7. La EPA reporta que este plaguicida es estable en condiciones ácidas y tiende a descomponerse en condiciones alcalinas [5,6]. Los plaguicidas organofosforados en general, tienden a hidrolizarse u oxidarse bajo condiciones básicas ($\text{pH} > 7$), lo que da como resultado, compuestos intermediarios más tóxicos (como el malaoxón e isomalatión a partir del malatión) que los originales, razón por la cual se decidió trabajar con pH ácido y neutro.

Como puede observarse en la Figura 4.1, los resultados de los experimentos llevados a cabo con los tres catalizadores muestran una apreciable mejoría cuando estos se realizaron a pH 7 de la solución. Esto puede ser atribuido a la presencia de mayor concentración de grupos hidroxilos en solución a pH 7 que a pH 4, los cuales resultan en una alta producción de radicales HO^\bullet que son los encargados de llevar a cabo la degradación. Esto es más evidente en los resultados de mineralización de malatión.

Respecto al grado de mineralización del malatión, evaluado como la disminución de COT, en la Figura 4.2 y en la Tabla 4.1 se muestran los resultados que indican que con el TW2 (62% a pH 4 y 68% a pH 7), bajo ambas condiciones de pH tuvo un mejor desempeño que el TW0 (47 y 48%) y TW5 (22 y 25%). Dos factores importantes contribuyen para esto: 1) el área superficial elevada del catalizador TW2 (99 m²/g) que permite una mayor interacción del sólido con el contaminante, y 2) quizás el más importante, el porcentaje de WO₃ que puede ser considerado como cercano al óptimo.

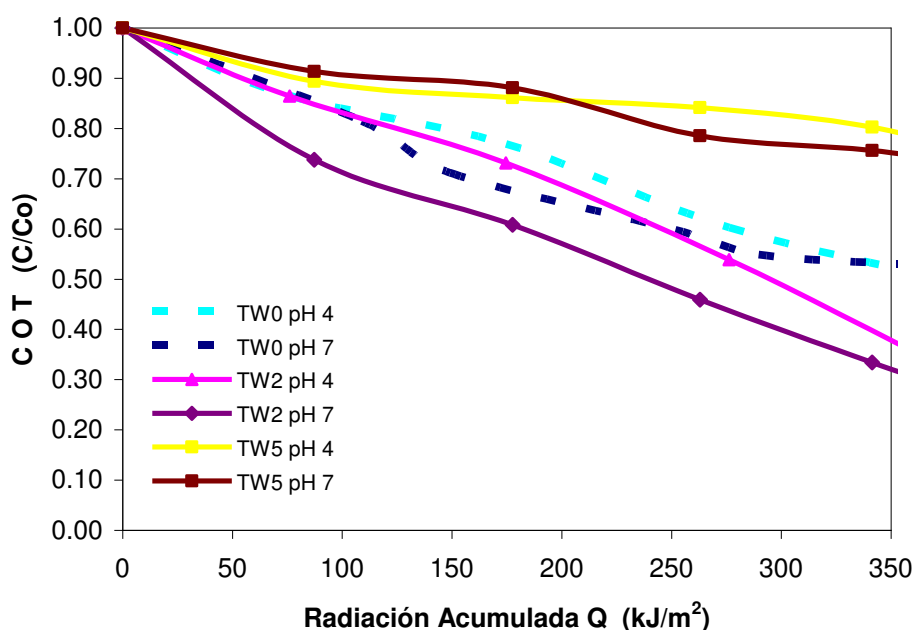


FIGURA 4.2. Abatimiento del carbono orgánico total durante la degradación solar de malatión bajo diferentes condiciones.

Es conocido que uno de los factores que tienen un mayor efecto en la actividad fotocatalítica de un semiconductor es el área superficial (AS). A mayor AS, mayor cantidad de sitios de adsorción, mayor contacto con el contaminante y por lo tanto, mayor eficiencia en la degradación. En este sentido, el área superficial resultó mayor en el catalizador TW2 (99 m²/g), comparado con el TW5 (72 m²/g) y el TW0 (56 m²/g), (Tabla

3.2). Como ya se mencionó en el capítulo de caracterización, el área superficial del TW₂ es mayor que en los otros dos catalizadores, esto puede deberse a las diferencias en el tamaño de los cúmulos de WO₃ presentes en la superficie del TiO₂, en el TW2 de 1.1nm y en el TW5 de alrededor de 1.35nm. Autores como An y Somorjai [73] y Bloh *et.al.*, [74] han mencionado la importancia que tiene el tamaño de los cúmulos en la reactividad de un semiconductor y que entre menor sea el tamaño del cúmulo más reactivo es un mismo semiconductor.

Sin embargo, a pesar de que con el catalizador TW5 se obtuvieron altos porcentajes de degradación, fue con este catalizador que se obtuvieron también los menores porcentajes de mineralización (22 y 25%), esto significa que, una vez transformado el compuesto padre, la subsecuente descomposición de los intermedios fue lenta. Diversos autores [75,76], mencionan que cuando el contenido de WO₃ en el TiO₂ está en exceso, los centros de migración de e⁻ se convierten en centros colectores de e⁻, lo cual baja la eficiencia de separación de los pares e⁻/h⁺, disminuyendo así, la producción de los radicales HO[•] responsable del ataque de las moléculas contaminantes. Este proceso afecta principalmente a la mineralización, ya que envuelve el rompimiento de los intermedios formados durante la reacción.

TABLA 4.1. Comparación de los porcentajes de degradación y de mineralización a diferentes pH de la disolución de contaminantes utilizando los catalizadores TW0, TW2 y TW5.

Catalizador	Degradación (%) UV 200 kJ/m²	Mineralización (%) UV 350 kJ/m²
TW0 pH 4	84	47
TW0 pH 7	93	48
TW2 pH 4	98	62
TW2 pH 7	97	68
TW5 pH 4	99	22
TW5 pH 7	99	25

Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de dopantes en general impide la recombinación y prolonga a su vez el tiempo de vida de los pares e^-/h^+ . Sin embargo, como efecto secundario una disminución de la tasa de transferencia de carga interfacial tiene lugar en la presencia de impurezas [76]. Por esta razón es importante determinar el porcentaje óptimo de modificación en el catalizador, para evitar la presencia de centros de recombinación. Los resultados de la mineralización del malatión, muestran que esta modificación con WO_3 de la superficie del TiO_2 puede mejorar significativamente el desempeño del catalizador si aquel se encuentra en un 2% o cercano a él.

IV.1.1. Parámetros cinéticos de la degradación de malatión.

Para obtener los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación y mineralización de malatión, los resultados fueron ajustados al modelo de Langmuir-Hinshelwood, el cual, para reacciones que involucran soluciones diluídas ($<10^{-3}M$) y donde el proceso de adsorción es despreciable, puede ser simplificado en la ecuación *pseudo primer orden* [22, 45, 55, 77]:

$$\ln(C_0/C) = k_{app} * t \quad (15)$$

Donde: C_0 es la concentración de malatión en equilibrio después de la adsorción y C es la concentración en el tiempo t . En las Figuras 4.3 y 4.4 de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo se presentan líneas rectas, donde cada pendiente de las recta, obtenida por regresión lineal, equivale a la constante de velocidad de reacción aparente (k_{app}). Y el tiempo de vida media del contaminante en solución acuosa esta dado por la ecuación:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{app} \quad (16)$$

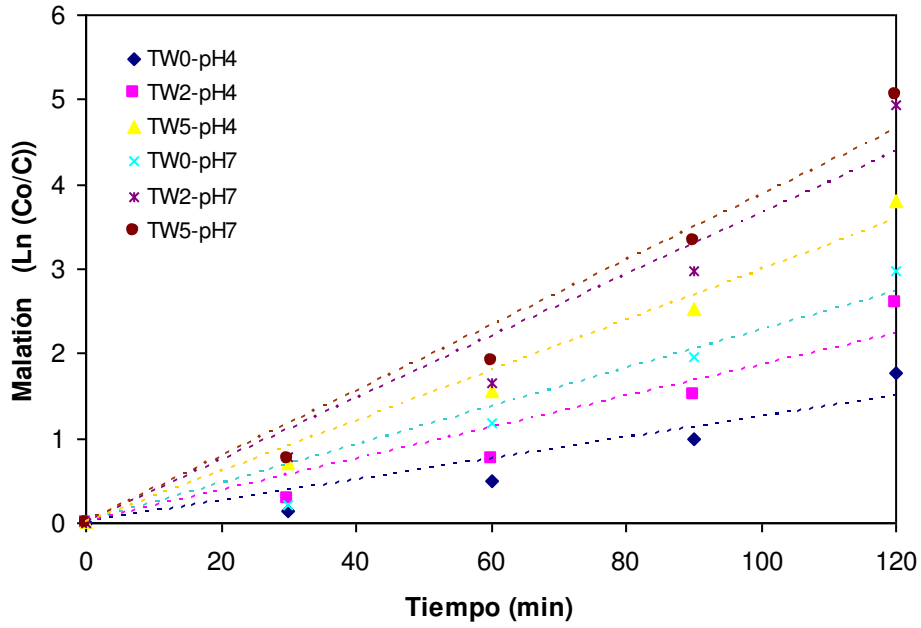


FIGURA 4.3. Cinéticas de degradación de malatión, 120 min

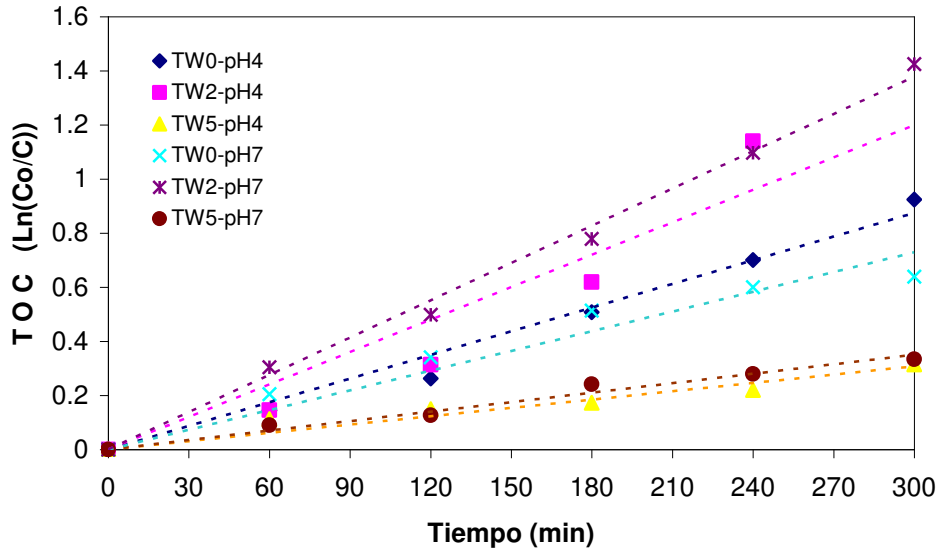


FIGURA 4.4. Cinéticas de mineralización del malatión, 300min.

Los valores estimados para parámetros cinéticos de las reacciones de degradación y mineralización, están enlistados en la Tabla 4.2. Puede observarse que los valores de k_{app} en las reacciones de degradación son mayores en aquellos experimentos llevados a cabo con los catalizadores mixtos bajo condiciones de pH 7 (TW2, $k_{app}=3.64 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; TW5, $k_{app}=3.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), obteniéndose por tanto los menores tiempos de vida media (TW2, 19min; TW5, 18min). Mientras que en las reacciones de mineralización, las mayores k_{app} y menores $t_{1/2}$ se obtuvieron en los experimentos llevados a cabo con el catalizador TW2, para ambas condiciones de pH (pH 4: $k_{app}=4.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}= 173\text{min}$; pH 7: $k_{app}=4.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}= 151\text{min}$). Estos resultados muestran una tendencia esperada, debido a los resultados de degradación y mineralización antes discutidos.

Por otro lado, se muestran en la Tabla 4.3, una comparación de las constantes de velocidad aparente (k_{app}) de la degradación de malatión obtenidas de diversos trabajos reportados en literatura [7, 33, 37]. Cabe destacar, que el único trabajo donde se degradó malatión utilizando luz solar natural, fue en el de Rodríguez 2009, donde los experimentos fueron llevados a cabo con $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, sin embargo, estos autores no reportan parámetros cinéticos de degradación. Por esta razón, en la Tabla 4.3 se presentan únicamente las k_{app} de experimentos de degradación llevados a cabo con lámparas como fuente de radiación, por ser estos los únicos trabajos donde se utilizó TiO_2 o TiO_2 modificado para la degradación fotocatalítica de malatión.

Las k_{app} comparadas se encuentran en el mismo orden de magnitud. La velocidad de degradación de malatión utilizando TW2 en el presente estudio, es 2.2 veces mayor que cuando se utilizó Au-Pd-TiO_2 como catalizador incluso usándose luz UV como fuente de irradiación [37]. Sin embargo, es bien sabido que la combinación TiO_2 Degussa P25 + luz UV monocromática, es una de las más efectivas en la degradación de contaminantes orgánicos, como ha sido reportado en el trabajo de Krajl *et.al.*, [7] quienes degradaron

malatión comercial con luz UV y donde se obtuvo una k_{app} 2.3 veces mayor a la reportada en el presente estudio.

TABLA 4.2. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer-orden de Langmuir-Hinshelwood, obtenidos de los experimentos de degradación y mineralización del malatión, usando como catalizadores, TW0, TW2 y TW5.

Catalizador	Degradación (120min)			Mineralización (300min)		
	k_{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	k_{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
TW0 pH 4	1.25 x 10 ⁻²	55	0.8964	2.9 x 10 ⁻³	239	0.9819
TW2 pH 4	1.85 x 10 ⁻²	37	0.9151	4.0 x 10⁻³	173	0.9032
TW5 pH 4	2.97 x 10 ⁻²	23	0.9831	1.0 x 10 ⁻³	693	0.9248
TW0 pH 7	2.27 x 10 ⁻²	31	0.9489	2.4 x 10 ⁻³	289	0.9349
TW2 pH 7	3.64 x 10⁻²	19	0.9471	4.6 x 10⁻³	151	0.9940
TW5 pH 7	3.86 x 10⁻²	18	0.9677	1.2 x 10 ⁻³	578	0.9766

TABLA 4.3. Tabla comparativa de las constantes de velocidad aparente para la degradación de malatión, de diversos trabajos.

Catalizador	Malatión (mg/L)	Fuente de Radiación	k_{app} (min ⁻¹)	Referencia
Au-Pd-TiO ₂	10 mg/L	UV 365nm	1.6 x 10 ⁻²	Honbin <i>et.al.</i> ,[37]
TiO ₂	15 mg/L (estándar)	UV 355nm	8.3 x 10 ⁻²	Krajl <i>et.al.</i> ,[7]
TiO ₂	11 mg/L (comercial)	UV 355nm	6.4 x 10 ⁻²	Krajl <i>et.al.</i> ,[7]
TiO ₂	10 mg/L	UV-Vis (230-578nm)	5.7 x 10 ⁻²	Doong <i>et.al.</i> ,[33]
2%WO₃/TiO₂	12mg/L (comercial)	Solar	3.6 x 10⁻²	Presente estudio

Por otro lado, para demostrar que la degradación del plaguicida se lleva a cabo por la fotoactividad del catalizador, se llevaron a cabo experimentos control de fotólisis y adsorción. La Figura 4.5 muestra las gráficas de dichos experimentos: la fotólisis del malatión (luz solar sin catalizador) y la adsorción del plaguicida en el TW2 (en la oscuridad), y degradación solar con TW2.

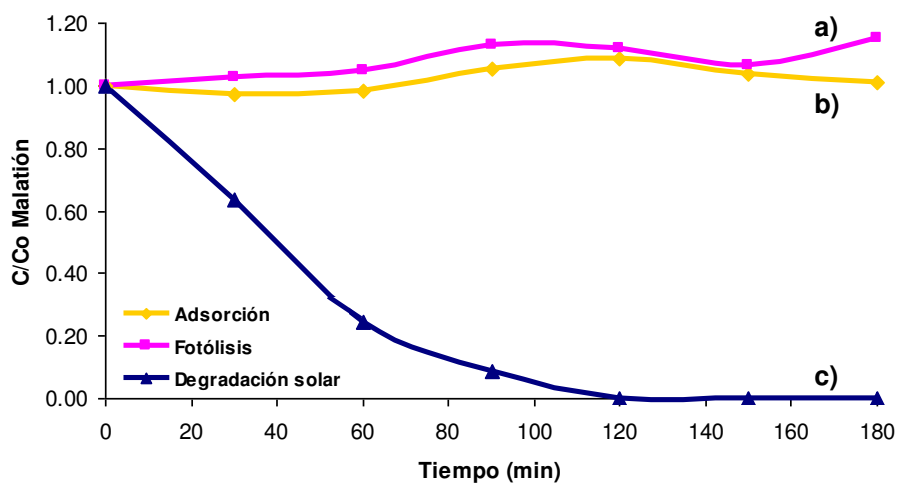


FIGURA 4.5. Experimentos control para la degradación del malatión: a) Fotólisis del malatión con luz solar y sin catalizador, b) Adsorción del malatión en oscuridad utilizando el TW2, c) Degradación del malatión con 1g/L de TW2 en solución ajustada a pH 7.

La EPA establece que este plaguicida es estable bajo la luz del sol y se fotodegrada lentamente en agua natural y en agua destilada (0.67 a 42 días de vida media) [5]. En la Figura 4.6, se puede observar que bajo condiciones de luz solar no hay fotólisis del compuesto a pH 7 durante 3 horas. Por otro lado, a diferencia de los estudios realizados con colorantes [42-48] donde se menciona la importancia de la acidez superficial del WO_3/TiO_2 , para la adsorción de los contaminantes, el malatión no se adsorbe en la superficie del catalizador, lo que se debe a su reducida capacidad para ionizarse. Por lo anterior es muy importante mantener una muy buena agitación de la solución para que el catalizador este siempre en contacto con el contaminante.

Con fines de comparación, se llevaron a cabo degradaciones del malatión utilizando como fuente de energía lámparas de luz visible (450nm) y UV (365nm), con intensidades aproximadas de 280 W/m^2 y 4.2 W/m^2 para la lámpara de UV y de visible respectivamente. Para una intensidad de luz solar de 950 W/m^2 , se midió 24 W/m^2 de radiación UV. Cabe aclarar, que en ambos casos, la solución del plaguicida se ajustó a pH

7 y con 1g/L de TW2, ya que fueron éstas las condiciones en las que se obtuvo el mayor porcentaje de degradación y mineralización, en los experimentos anteriores.

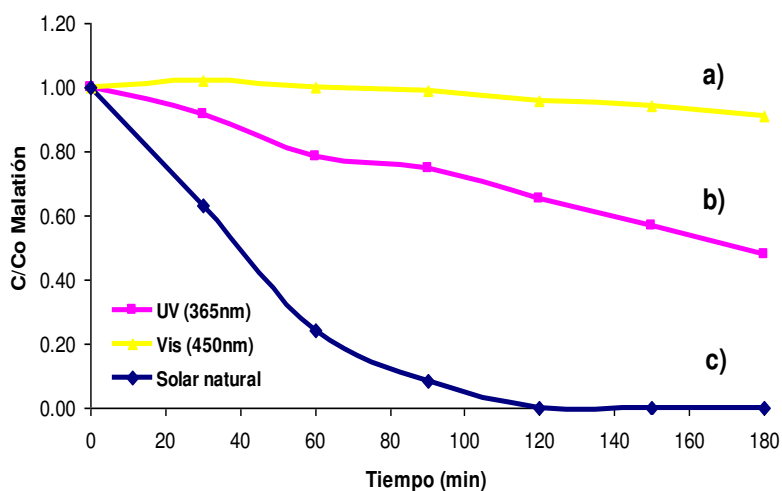


FIGURA 4.6. Degradación de malatión con lámparas de luz: a) visible (450nm), b) UV (365nm) y c) luz solar natural. En todos los casos se utilizó 1g/L de TW2 y en solución ajustada a pH 7.

Se alcanzó un 50% de degradación con luz UV (365nm) y 10% con luz visible (450nm) en 180min. Las lámparas emiten radiación monocromática, es decir de una sola longitud de onda seleccionada por un filtro y con bajas intensidades, en relación a la luz solar (Tabla 4.4), lo cual explica que con la radiación UV se active el catalizador y se degrade el contaminante parcialmente, y que con la radiación de la lámpara del visible no se logre la formación de las especies e^+/h^- al irradiar con energía menor a la necesaria para la activación del catalizador (aprox 400nm). En cambio, bajo las mismas condiciones de pH y masa del catalizador, se alcanzó un 98% de degradación a los 120min utilizando la luz solar.

TABLA 4.4. Comparación de las intensidades de la radiación solar y artificial

Radiación	Visible (W/m ²)	UV (W/m ²)
Solar	950	24
Lámparas	280	4.2

IV.1.2. Formación de intermediarios durante la degradación de malatión.

Un aspecto importante a atender en los procesos de degradación de contaminantes en agua, es la formación de intermediarios, ya que en algunos casos, estos suelen ser más tóxicos que el compuesto original, este es el caso del malatión, el cual, bajo condiciones de oxidación puede dar lugar a la formación de malaoxón, cuyo DL₅₀ es más de 30 veces mayor que el malatión (DL₅₀ malatión 5500mg/kg; DL₅₀ malaoxón 158mg/kg) [5, 7]. Por lo que es importante, no solo buscar la degradación de los plaguicidas, sino llevar a cabo la mineralización completa de los mismos.

Wolfe (1977) [78] reportó 4 principales rutas de degradación del malatión en agua bajo diferentes condiciones ambientales, las cuales se muestran en la Figura 4.7:

- 1) La ruptura del enlace S-C vía una reacción de eliminación, lo que da como resultado el ácido O,O-dimetil fosforoditioico y dietil fumarato,
- 2) La ruptura del enlace P-S por hidrólisis o condiciones básicas, lo que da como resultado el dietil tiomalato y ácido O,O-dimetil fosforotionico.
- 3) Por hidrólisis de un ester carboxilico, se pueden formar 2 posibles compuestos, el malatión α - monoácido y el malatión β -monoácido.
- 4) Bajo condiciones de oxidación al enlace S=P lo que da como resultado el malaoxón. Es precisamente el malaoxón el compuesto mas reportado como intermediario por diversos autores [7, 79, 80 ,81,].

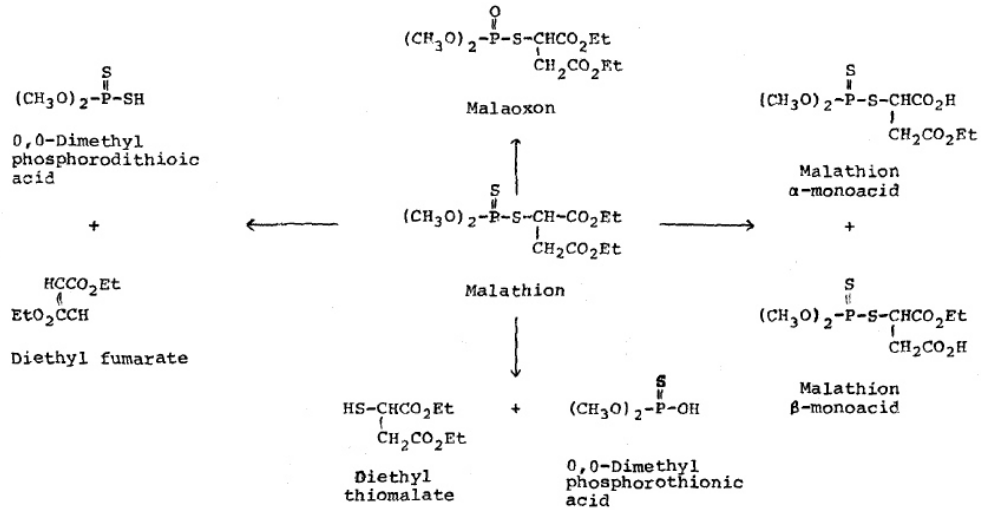


FIGURA 4.7. Potenciales rutas de degradación del malatión cuerpos de agua (Wolfe, 1977).

Se llevaron a cabo experimentos de degradación bajo condiciones de pH 7 y utilizando 1g/L de catalizador TW2, como se describió anteriormente. A partir de los 5min y durante una hora de degradación solar se lograron identificar el O,O,S (S) trimetil fosforoditioato (t_R 4.66 min, $m/z= 172 [M^+](97\%), 125(78\%), 93(100\%); 87\%$ de similitud) y otro compuesto más que aparecía como el dietil fumarato (t_R 4.75min, $m/z= 127 [M^+](100\%), 99(56\%); 86\%$ de similitud) o como ácido butanedioico dietil ester (t_R 4.75min, $m/z= 129(75\%), 101[M^+](100\%); 90\%$ de similitud). Con respecto a esto, Krajl *et.al.*, [7, 82], mencionan que una de las potenciales rutas de descomposición del malatión es iniciada por ataque al enlace S-C, y los productos derivados se pueden dividir en dos grupos: aquellos que presentan la capacidad de inhibir la enzima acetil colinesterasa (AChE), y por lo tanto considerados como tóxicos (grupo de los esteres fosforados) y los que no presentan esta capacidad, y por tanto, no tóxicos (grupo de los dietil ester buta(e)nedioico ácidos) [7]. Estos mismos autores mencionan además, que las principales reacciones que toman lugar entre el grupo de compuestos no inhibidores de la enzima AChE, son isomeración y oxidación, donde se forman los compuestos dietil fumarato ($m/z= 127(100\%), 99(56\%)$) y

dietil maleato ($m/z=127(50\%), 99(100\%)$), lo que concuerda con las rutas propuestas con Wolfe [78].

El malaoxón, compuesto reportado por varios autores como el principal producto de la oxidación del malatión y que pertenece al grupo fosforado considerado como tóxico, no fue encontrado en los experimentos de degradación del presente estudio, por tanto, se propone que la ruta de degradación que sigue el malatión mediante fotocátalisis usando el $2\%WO_3/TiO_2$, es por ataque al enlace C-S, lo que dividiría la molécula en el grupo fosforado y el ester correspondiente (Figura 4.8), lo que concuerda con lo reportado por Bavcon Krajl [82]y Wolfe [78]. Sin embargo, otra posibilidad es que la reacción de degradación inicial sea tan rápida que pueda estarse formando el malaoxón en pequeñas cantidades o en los primeros minutos y no se esté alcanzando a observar en los resultados.

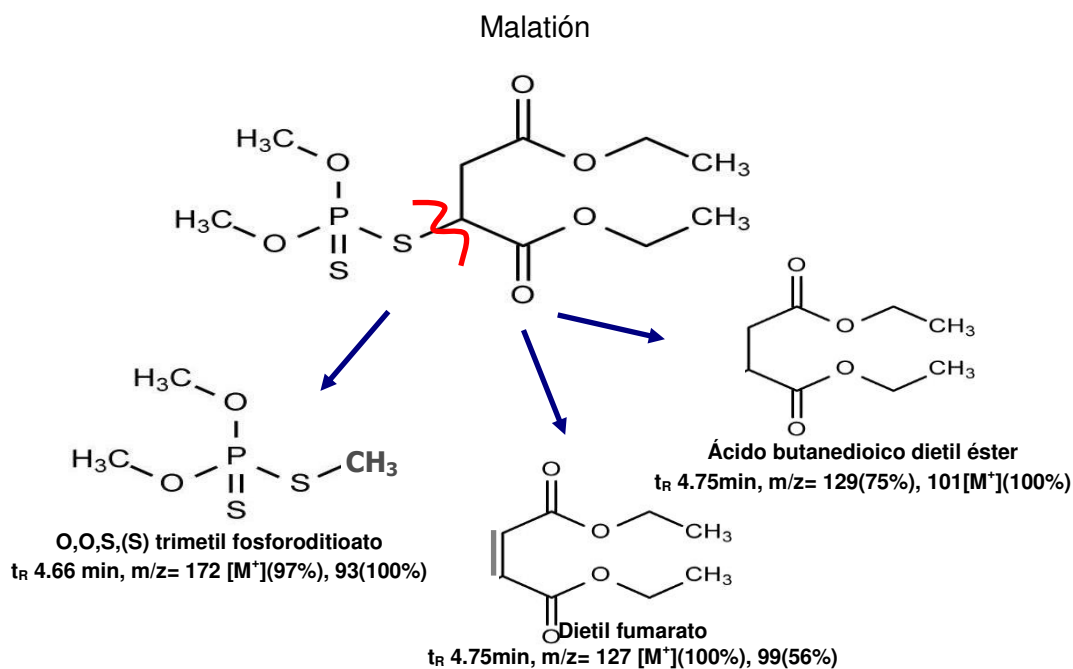


FIGURA 4.8. Posible ruta de degradación del malatión por fotocátalisis solar utilizando TiO_2-WO_3 2% como catalizador.

IV.2. Estabilidad y capacidad de reutilización del catalizador WO_3/TiO_2 .

Para evaluar la estabilidad de los óxidos mixtos TW2 y TW5, se midió el tungsteno liberado durante la degradación de malatión. Además, se midió la actividad fotocatalítica del TW2 durante 4 ciclos consecutivos, con el fin de valorar su capacidad de reutilización.

El tungsteno disuelto fue medido mediante el método espectrofotométrico propuesto por Soyloc, [53]. Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones de pH 7, utilizando 1, 2 y 5g/L de catalizador, con el fin de tener más catalizador expuesto a la liberación de tungsteno, los experimentos tuvieron una duración de 5 horas y se tomaron muestras durante cada hora. Todas las muestras analizadas mostraron cantidades de tungsteno por debajo del límite de detección (0.04 mg/L de tungsteno), indicando la estabilidad del catalizador sintetizado contra la corrosión.

Otra característica importante que debe tener el catalizador con el fin de reducir costos en el proceso es una buena capacidad de regeneración y reutilización. [83, 84] Se evaluó la capacidad de reutilización del catalizador TW2 en cuatro ciclos de degradación de malatión consecutivos, durante cada cual el catalizador era recuperado por filtración al vacío, enjuagado con agua caliente (85-90°C) y posteriormente secado (70°C) para ser utilizado de nuevo. Los resultados de degradación y mineralización se muestran en la Figura 4.9. El porcentaje de degradación de malatión alcanzó un 94-99% en 2h. Cabe destacar, que durante los primeros 15min del primer experimento se degradó únicamente el 31% del malatión presente, mientras que en los siguientes tres se alcanzaron porcentajes entre 57 y 72% durante los mismos 15min, esto puede traducirse como un aumento en la eficiencia fotocatalítica o como una *activación* del semiconductor, atribuida a la remoción de compuestos orgánicos residuales de la síntesis por acción de la luz. Lo anterior, explica también porque el porcentaje de mineralización aumentara de 75 a 84% después del primer experimento. La eficiencia en la remoción de COT fue determinada al

final de las 5h de experimento, y estuvo en un intervalo de 73-84%, lo que implica que no hay un cambio significativo en la actividad después de cuatro ciclos consecutivos. Puede decirse que el catalizador TW2 posee una alta actividad y estabilidad durante la descomposición del plaguicida malatión.

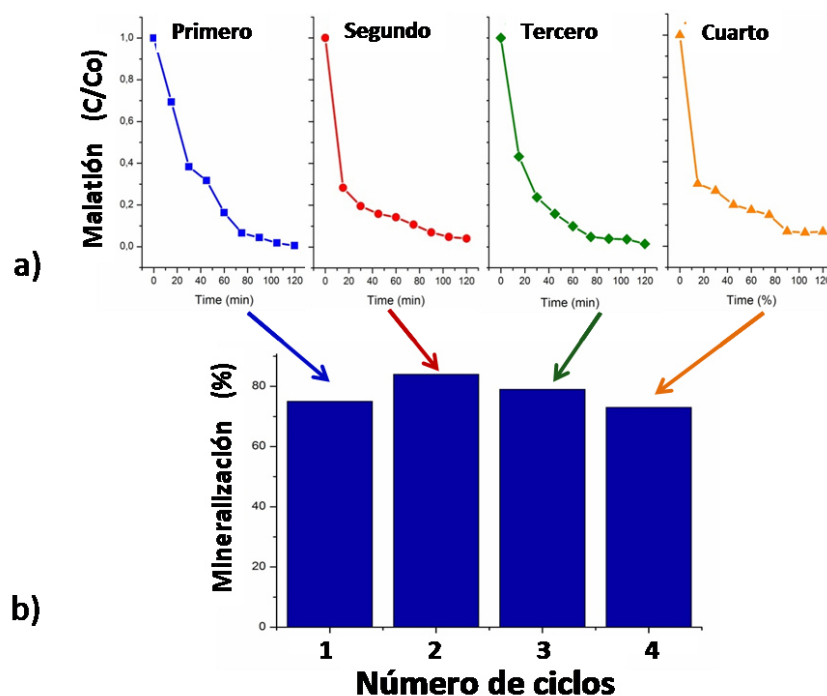


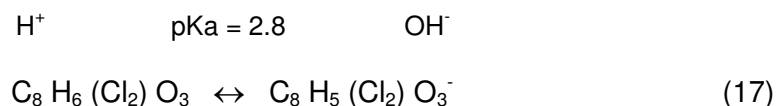
FIGURA 4.9. Resultados de los experimentos de reutilización del catalizador TW2 bajo radiación solar (250mL de malatión [12mg/L], pH 7 de solución y 1g/L de catalizador). a) Degradación de malatión b) Abatimiento del COT.

IV.3. Degradación y mineralización del 2,4-D en reactor batch.

La degradación y mineralización del 2,4-D se llevó a cabo con el catalizador TW2 ya que éste demostró ser el más efectivo en reacciones de degradación fotocatalítica. Para evaluar el efecto del pH del medio en la mineralización del herbicida 2,4-D, se

llevaron a cabo experimentos de degradación solar bajo 3 diferentes condiciones de pH: 4, 7 y 9 ($C_0 = 50\text{mg/L}$ y 0.5g/L de TW2). La Figura 4.10 muestra los resultados de la degradación de 2,4-D y la formación de DCF bajo las condiciones estudiadas. Diversos autores mencionan este último compuesto como el subproducto más importante de la degradación de 2,4-D [8, 35, 36, 40, 85, 86, 87]. Bajo las condiciones estudiadas, la degradación del herbicida se vio favorecida a pH 4, ya que se llegó a la degradación completa (99%) a una $Q = 210\text{kJ/m}^2$, mientras que con pH 7 se necesitó una $Q = 260\text{kJ/m}^2$ y a pH 9 no se alcanzó el mismo porcentaje de degradación ni cuando $Q = 310\text{kJ/m}^2$. El DCF formado durante la degradación de 2,4-D alcanzó su mayor concentración para una $Q = 80\text{kJ/m}^2$; 6.44mg/L a pH 4, 3.85mg/L a pH 7 y 1.25mg/L a pH 9. La concentración de DCF disminuyó a menos de 0.4mg/L cuando la irradiación alcanzó los 300kJ/m^2 , lo que significa que no solo se está degradando el compuesto inicial, sino también el subproducto formado.

El herbicida 2,4-D presenta un $pK_a = 2.8$, [88], lo que significa que bajo las tres condiciones de pH utilizadas para la degradación, el compuesto estaba preferentemente en su forma aniónica.



Por otro lado, el punto de carga cero (pzc por sus siglas en inglés) o punto isoeléctrico, es aquel valor de pH donde las cargas superficiales negativas están en igual cantidad que las positivas, es decir, la densidad superficial de cargas es cero y por tanto, existe un equilibrio. Este concepto es importante ya que define el patrón de adsorción de los compuestos de interés en el semiconductor. A valores de pH inferiores al pzc, la solución dona más protones que grupos hidroxilos, por lo que el semiconductor estará cargado positivamente, y por tanto tendrá la capacidad de atraer aniones y repeler

cationes; mientras que a valores por arriba del pzc el semiconductor estará cargado negativamente, y tendrá por tanto, la capacidad de atraer cationes y repeler aniones. Diversos autores mencionan que el catalizador modificado WO_3/TiO_2 presenta un punto de carga cero menor que el del TiO_2 ($\text{pzc}=6.4$), debido a que el WO_3 le confiere acidez superficial al semiconductor [42, 44]. Por ejemplo, Li [42] menciona que el $3\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ sintetizado por sol-gel presenta un $\text{pzc}=5$. Esta es la razón por la cual el catalizador tiene un mejor desempeño en condiciones ácidas, ya que su superficie se encuentra ligeramente protonada y el 2,4-D al tener pKa de 2.8, se encuentra preferentemente en su forma aniónica, por tanto, hay mayores posibilidades de atracción. Por otro lado, a pH 9, la superficie del catalizador se encuentra hidroxilada y existe una menor capacidad de atracción con el 2,4-D, disminuyendo así la eficiencia fotocatalítica.

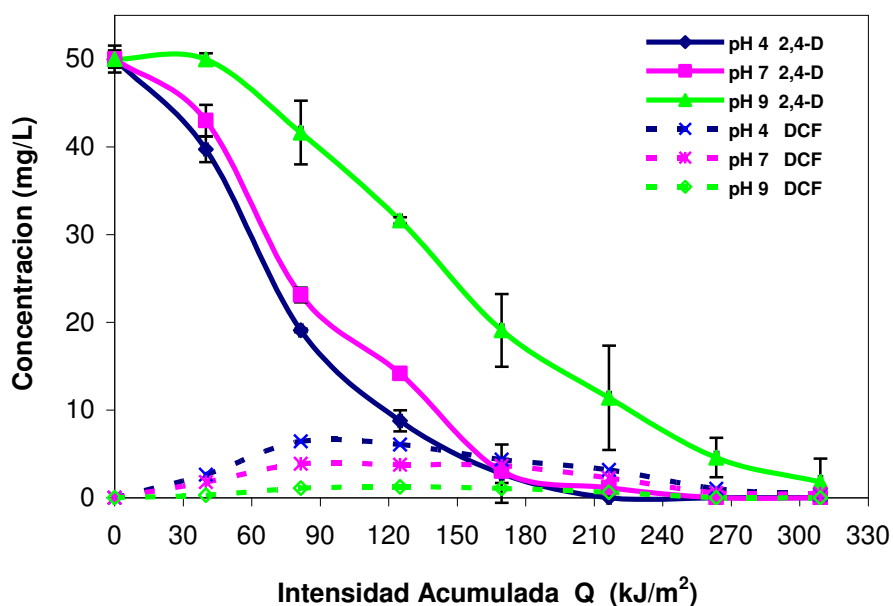


FIGURA 4.10. Degradación de 2,4-D y formación de DCF por fotocatalisis solar usando TW2, bajo condiciones de pH 4, 7, 9.

En lo referente a la mineralización del 2,4-D, en la Figura 4.11 se muestran los resultados del abatimiento de COT y la formación de Cl^- . Bajo condiciones de pH 4 y pH 7

se alcanzó un porcentaje de mineralización de 91.6% con una radiación acumulada $Q=435 \text{ kJ/m}^2$, mientras que a pH 9 fue de 81%. Llama la atención que la formación de Cl^- sea mayor a pH 9 que bajo las otras dos condiciones, donde la mineralización fue mayor. Con respecto a esto, Liu (2012) comenta que cuando se libera Cl^- más rápido de lo que disminuye el COT, los procesos de conversión y de clorinación son más rápidos que la mineralización, indicando la presencia de subproductos solubles como ácidos alifáticos o aromáticos libres de cloruros u otros ácidos volátiles formados de la oxidación de los anillos aromáticos [80].

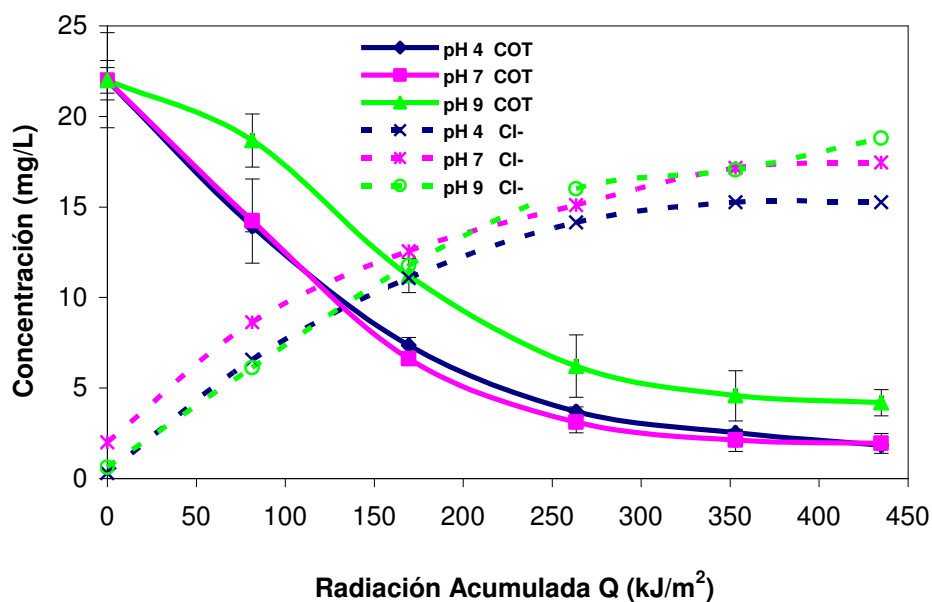


FIGURA 4.11. Abatimiento del carbono orgánico total y formación de cloruros durante la degradación de 2,4-D por fotocatalisis solar usando TW2, bajo condiciones de pH 4,7 y 9.

IV.3.1. Parámetros cinéticos de la degradación de 2,4-D.

Los resultados de la degradación y mineralización del 2,4-D fueron ajustados al modelo de *pseudo primer orden* Langmuir y Hinshelwood, de igual manera que la descrita en el apartado IV.1.1 para la degradación de malatión. En la Tabla 4.5 pueden verse las

velocidades aparentes de reacción (k_{app}) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de los diferentes experimentos.

Puede observarse que no hay mucha diferencia entre las k_{app} de los experimentos llevados a cabo a pH 4 ($k_{app}= 2.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) y pH 7 ($k_{app}=2.24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), sin embargo, la mayoría de los autores coinciden en que condiciones ácidas favorecen la degradación de 2,4-D [36,38,39,40,85], ya que, en el caso de los catalizadores estudiados, estos se encuentran principalmente con carga positiva, mientras que el 2,4-D al tener un $pK_a= 2.8$, se encuentra en solución en forma aniónica, por tanto se considera que la afinidad y atracción electrostática son mejores bajo estas condiciones. Por otro lado, en lo que refiere a los parámetros cinéticos de la mineralización, debe notarse que la velocidad de reacción bajo condiciones de pH 4, disminuyó un poco con respecto al experimento llevado a cabo a pH 7, hay que recordar que bajo condiciones ácidas, fue donde más se promovió la formación de DCF, y probablemente esto haya contribuido a desacelerar la reacción de mineralización.

Sin embargo, para fines prácticos se sugiere el uso de pH 4 para llevar a cabo la degradación, ya que al tener el 2,4-D un pH 2.6 a una concentración de 50mg/L, es menor la cantidad de hidróxido que se necesita para llevarlo a las condiciones de trabajo.

TABLA 4.5. Parámetros cinéticos de las reacciones de degradación y mineralización de 2,4-D bajo diferentes condiciones de pH, utilizando TW2 como catalizador.

pH	Degradación			Mineralización		
	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
pH 4	2.44×10^{-2}	28	0.9518	9.3×10^{-3}	74	0.9915
pH 7	2.24×10^{-2}	31	0.8865	10×10^{-3}	69	0.9860
pH 9	0.79×10^{-2}	88	0.8677	6.4×10^{-3}	108	0.9616

En la Tabla 4.6, se presenta una comparación de las velocidades de reacción aparente (k_{app}) reportadas por diversos autores para la degradación de 2,4-D con diferentes catalizadores. Todas las k_{app} reportadas tienen el mismo orden de magnitud, y en el caso de los catalizadores modificados ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Ca-Ce-W-TiO_2 , $2\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) todas son similares (2.08×10^{-2} , 2.11×10^{-2} , $2.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Cabe destacar, que tanto el $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ como el Ca-Ce-W-TiO_2 fueron utilizados bajo radiación UV (254nm), radiación de alta energía, y aún así, el catalizador TW2 utilizado en este estudio con luz solar natural, fue ligeramente más eficiente para la degradación de 2,4-D. Por otro lado, en el trabajo de Herrmann [35] se reporta una k_{app} 2.8 veces mayor que la reportada en el presente estudio para la degradación de 2,4-D, es importante aclarar que ese estudio se llevó a cabo en un colector parabólico compuesto, que como ya se ha comentado, tiene la capacidad de concentrar la radiación solar y por tanto, elevar la eficiencia fotocatalítica del proceso, esa puede ser una razón por la cual es mayor que las otras 3 reportadas, adicionalmente, la concentración inicial de contaminante fue menor.

TABLA 4.6. Tabla comparativa de las constantes de velocidad aparente para la degradación de 2,4-D, de diversos trabajos.

Catalizador	2,4-D (mg/L)	Fuente de Radiación	k_{app} (min^{-1})	Referencia
TiO_2	30	Solar	6.79×10^{-2}	Herrmann <i>et.al.</i> , [34]
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	40	UV 254nm	2.08×10^{-2}	Rodríguez <i>et.al.</i> , [38]
Ca-Ce-W-TiO_2	50	UV 254nm	2.11×10^{-2}	Akpan <i>et.al.</i> , [39]
$2\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	50	Solar	2.44×10^{-2}	Presente estudio

Con el fin de comparar el desempeño del catalizador bajo luz solar natural y luz artificial, se llevaron a cabo degradaciones de 2,4-D bajo irradiación UV 365nm, con una intensidad de 17 W/m^2 y en condiciones de pH 4.

En la Figura 4.12, se presentan los resultados de la degradación de 2,4-D y formación de DCF, así como del abatimiento de COT y la formación de Cl^- , con luz solar y luz UV, como se observa, el catalizador TW2 mostró un mejor desempeño cuando fue irradiado con luz solar, ya que no solo degradó el compuesto padre en su totalidad en 150min, sino también el DCF formado (6.4mg/L). Mientras que con luz UV se tardó 300min para degradar el 86% del 2,4-D, y se formó 11.3mg/L de DCF, de los cual no alcanzó a ser degradado en 300min. En lo que se refiere a la mineralización, con luz solar se logró una disminución del 92% de COT, y la formación de 15mg/L de Cl^- , mientras que con luz UV, solamente se alcanzó una disminución del 31% de COT y la formación de 9 mg/L de Cl^- .

La lámpara de UV 365nm, es una fuente monocromática, lo que ofrece una desventaja frente a la luz solar, que tiene un espectro amplio de emisión de longitudes de onda, incluyendo Luz UVB, aunque en proporciones menores del 5% del total de la radiación solar. Además, las intensidades promedio de luz UV en la radiación solar es de alrededor de $25\text{W}/\text{m}^2$, mientras que con lámpara alcanzó únicamente $17\text{W}/\text{m}^2$.

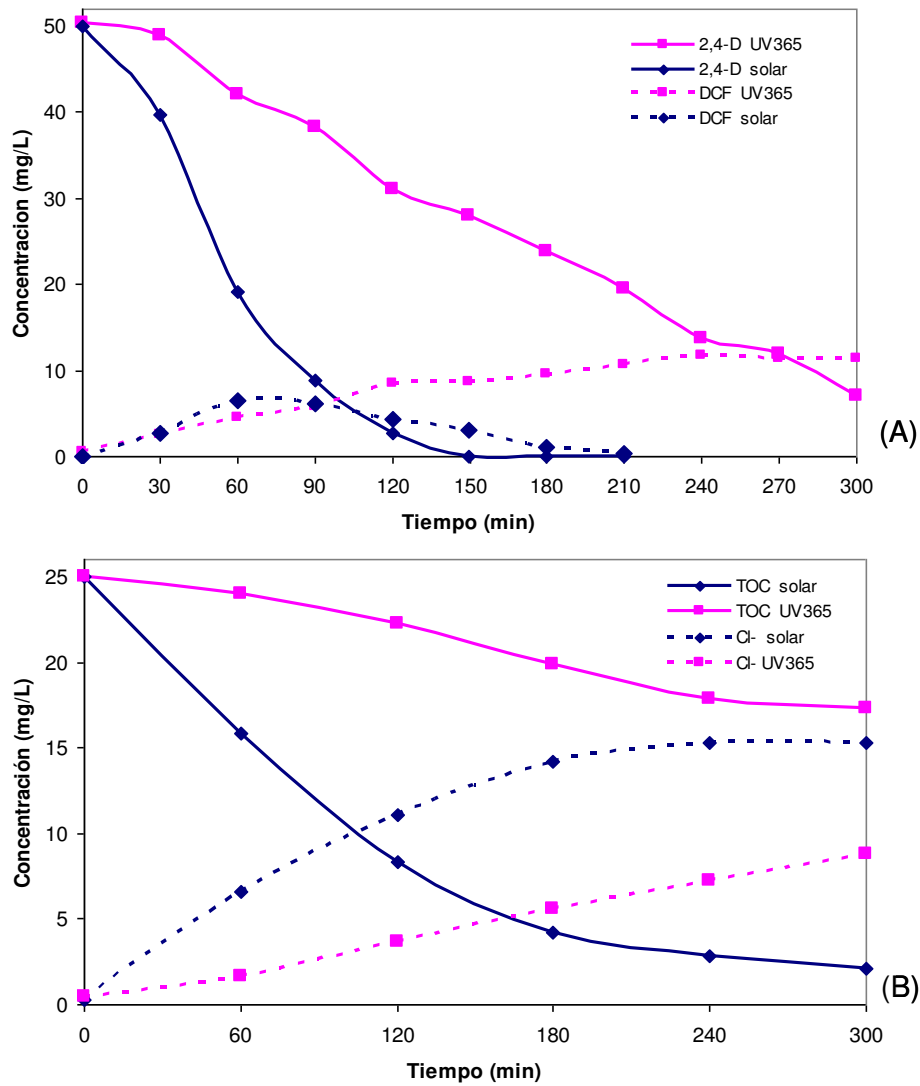


FIGURA 4.12. Comparación de las degradaciones llevadas a cabo con luz solar y luz UV 365nm. A) Degradación de 2,4-D y formación de DCF; B) Abatimiento del COT y formación de cloruros.

IV.4. Degradación de los plaguicidas en un reactor tipo CPC a escala piloto.

IV.4.1. Mineralización de malatión.

Con el fin de evaluar la posibilidad de llevar a cabo la degradación a mediana escala, se llevaron a cabo experimentos en un CPC a escala piloto.

Santiago de Cali está ubicado en el Departamento del Valle del Cauca, Colombia ($3^{\circ} 25'N$, $76^{\circ} 31'W$) y presenta un promedio de insolación anual de $4.11 \text{ kWh/m}^2/\text{día}$, un poco menor al promedio de insolación en Monterrey ($5.42 \text{ kWh/m}^2/\text{día}$) [25], sin embargo, ambas regiones presentan una insolación óptima para llevar a cabo procesos de tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar.

Con el fin de confirmar los resultados obtenidos en el reactor batch, se llevaron a cabo experimentos de degradación de malatión con los tres catalizadores sintetizados TW0, TW2, TW5, utilizando una masa del 0.5g/L de catalizador, pH 7 y una $C_0=30\text{mg/L}$ de plaguicida.

La Figura 4.13 muestra el abatimiento del COT durante los experimentos de degradación de malatión en el CPC. Como puede observarse, el proceso de fotólisis tiene una aportación de alrededor de 10% a los 210kJ/m^2 , a diferencia de los experimentos llevados a cabo en el reactor batch, donde no se observó fotólisis del malatión. Como se describió previamente, el reactor tipo CPC está diseñado de tal manera, que la radiación solar puede concentrarse sin importar el ángulo en que incida, y ser dirigida al tubo de borosilicato contenedor de la solución, lo que hace que, incluso sin catalizador, la energía pueda ser aprovechada para la degradación del contaminante. Por otro lado, se obtuvo un porcentaje de mineralización del 46% con el catalizador TW2, mayor que con TW0 (38%) y TW5 (27%) cuando se alcanzó una $Q=210\text{kJ/m}^2$. Lo que concuerda con los resultados obtenidos en el reactor batch, donde se encontraron los más altos porcentajes de mineralización con el catalizador TiO_2 modificado con 2% de WO_3 .

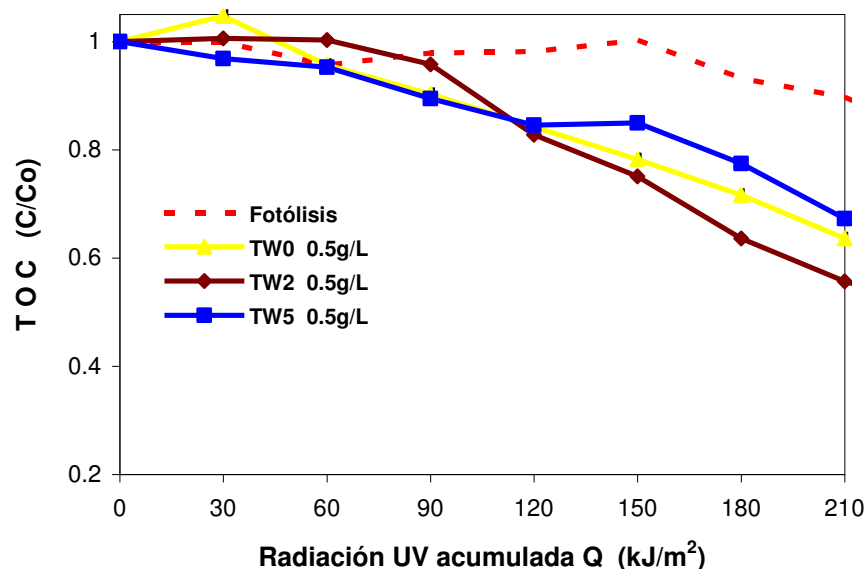


FIGURA 4.13. Abatimiento del carbono orgánico total durante los experimentos de degradación de malatión, utilizando 0.5g/L de cada catalizador TW0, TW2 y TW5.

TABLA 4.7. Porcentajes de mineralización del malatión utilizando los tres catalizadores.

Catalizador	Mineralización (%)
TW0	38
TW2	46
TW5	27

En estudios recientes [89 , 90 , 91] describen que en un reactor tipo CPC, concentraciones bajas de catalizador (0.3 y 0.5 g/L) de TiO₂ generan porcentajes máximos de fotodegradación, implicando con esto, que concentraciones de catalizador por encima de estas no presentan aumento en el porcentaje de degradación, debido principalmente al efecto de apantallamiento, lo que disminuye la velocidad global de degradación, mientras que una disminución en la carga del catalizador se traduce en fenómenos de dispersión ineficientes, ya que no se alcanza un contacto óptimo entre la

radiación incidente y las partículas suspendidas, reflejándose en baja activación, bajos rendimientos cuánticos y déficit de producción de radicales hidroxilo y por tanto una disminución en la velocidad de reacción [89].

Por lo anterior, y tomando en cuenta la diferencia entre un reactor a escala pequeña tipo batch y un reactor tipo CPC, a escala piloto, se decidió probar con 3 concentraciones de catalizador en la degradación del malatión (0.3, 0.5 y 0.8g/L) utilizando el TW2 y un pH de solución de 7.

En la Figura 4.14 se observan los resultados de los experimentos de degradación de malatión en función de la carga del catalizador TW2, de manera general, se observa que a mayor cantidad de catalizador mayor el porcentaje de mineralización (Tabla 4.8). Se alcanzó el mayor porcentaje de mineralización (73%) cuando se utilizó 0.8g/L del catalizador TW2. Como ya se mencionó, el único trabajo similar en lo que se refiere a la mineralización de malatión en CPC, es el llevado a cabo por Rodríguez y colaboradores (2009), quienes degradaron 160L de malatión comercial [$C_0=15\mu\text{g/L}$] y reportan una mineralización del 75% del insecticida, cuando utilizaron 250mg/L de TiO_2 y 10mL/h de H_2O_2 (30% v/v). Aunque el porcentaje de mineralización es muy similar, es difícil, hacer una comparación objetiva al respecto, ya que tanto el volumen (20L vs 160L), como la concentración inicial de malatión (30mg/L vs 15 $\mu\text{g/L}$), el tiempo de reacción (4h vs 16h) y el tipo y cantidad de catalizador (2% WO_3/TiO_2 vs $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$) son muy diferentes. Sin embargo, puede sugerirse que catalizador modificado TW2 presenta un muy buen desempeño fotocatalítico, ya que se necesitaron <5h para alcanzar un porcentaje de mineralización similar al de los autores, aún cuando se trabajó con una solución mucho más concentrada y sin la necesidad de utilizar H_2O_2 .

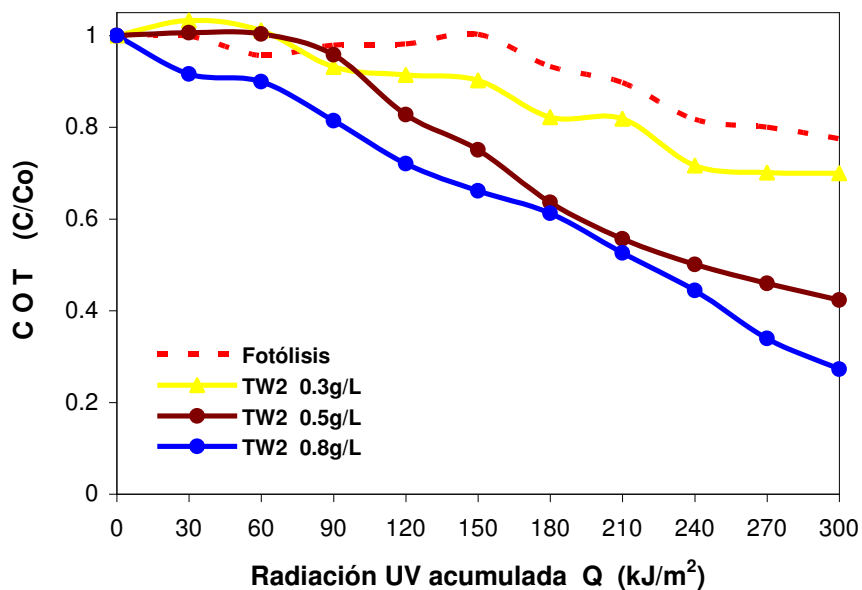


FIGURA 4.14. Abatimiento del carbono orgánico total durante los experimentos de degradación de malatión, utilizando 3 cargas diferentes de catalizador TW2.

TABLA 4.8. Porcentajes de mineralización del malatión utilizando tres cargas de catalizador TW2.

Carga del catalizador TW2 (g/L)	Mineralización (%)
0.3	30
0.5	58
0.8	73

Por otro lado, nótese los dos primeros puntos cada experimento, es decir en los 30 y 60kJ/m², en aquellos donde se utilizó 0.3 y 0.5 g/L de catalizador, parece no haber ningún cambio en el contenido de COT, lo que sugiere la formación de intermediarios, a diferencia de lo obtenido cuando se utilizó 0.8g/L de catalizador, donde la concentración de COT comienza a disminuir desde los primeros 30kJ/m².

Esta posible la generación de intermediarios, se puede observar también en los espectros de UV-Vis de la solución, que se analizó para darle seguimiento a la reacción de fotodegradación (Figura 4.15). En los tres gráficos, se pueden observar las líneas

punteadas correspondientes a los espectros del periodo de adsorción (en línea azul marino) y del T_0 de la reacción de fotodegradación (en línea rosa). En las gráficas de los experimentos con masa de catalizador 0.3 g/L (a) y 0.5g/L (b) se puede observar además, un máximo de absorción alrededor de los 320nm, que corresponde a las muestras tomadas a una $Q=60\text{kJ/m}^2$ (en línea celeste), este efecto hipercrómico puede deberse a transiciones de tipo $n-\pi^*$, presente en sistemas con electrones π conjugados, es decir, en cadenas hidrocarbonadas con enlaces dobles y sencillos alternados y enlaces C=O. Este tipo de transición se presenta en forma de bandas débiles. La conjugación produce un desplazamiento batocrómico y un aumento en la intensidad de la banda, dependiendo del grado de conjugación [49], esto indica la posible formación de compuestos del grupo que Krajl (2007) denomina como “no inhibidores de la enzima AChE”, como el dietil fumarato, dietil maleato y el ácido butanedioico dietil ester, lo que coincide con lo encontrado por GC-MS durante los experimentos de degradación solar de malatión en el reactor batch (Figura 4.8).

Por otro lado, la liberación del grupo fosforado fue detectada a partir de los 90kJ/m^2 en el experimento llevado a cabo con 0.5g/L de TW2, donde se alcanzó una concentración máxima de 1.2mg/L al final del experimento, mientras que en los experimentos con 0.3 y 0.8g/L se detectó a partir de los 150 kJ/m^2 . A pesar que con 0.8g/L se registró el mayor porcentaje abatimiento de COT, la concentración máxima de fosfatos que se alcanzó fue menor de 0.8mg/L (Figura 4.16). Blanco Galvez (2003) y Malato (2009) mencionan que los contaminantes organofosforados producen iones fosfato tras su descomposición, sin embargo, a $\text{pH} > 4$, es posible que estos aniones permanezcan adsorbidos en la superficie del catalizador, lo cual tiende a inhibir la velocidad de reacción, debido a la competencia por los sitios de reacción fotactivados. [41, 92]

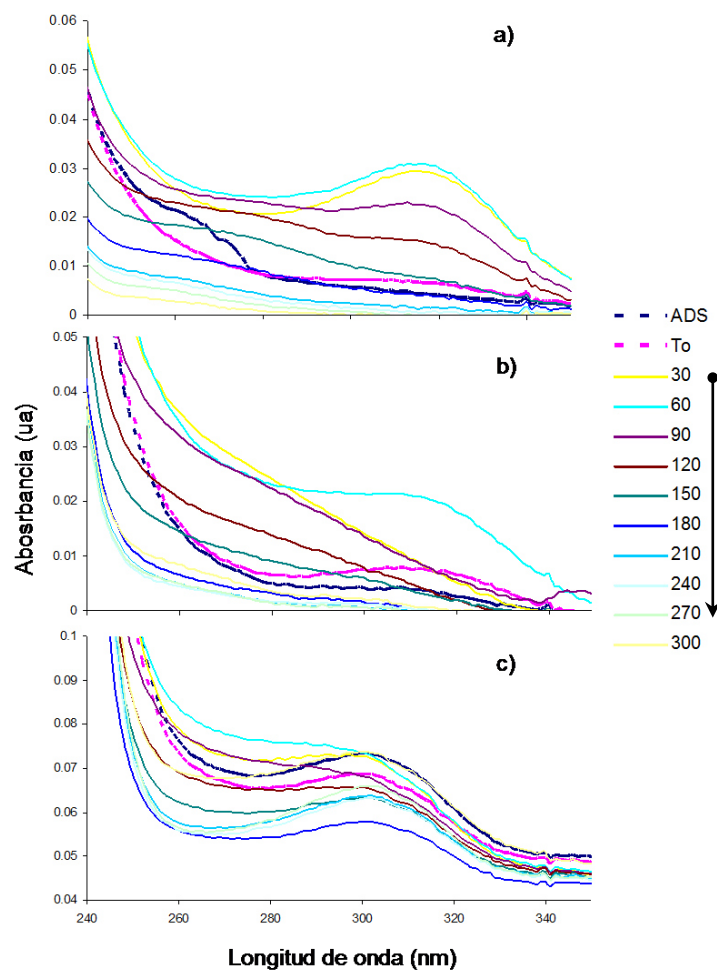


FIGURA 4.15. Espectros UV-Vis de los experimentos de degradación de malatión en CPC con diferentes cargas de catalizador TW2: (a) 0.3g/L, (b) 0.5g/L (c) 0.8g/L. En la barra de la derecha se muestra el tiempo de adsorción y la irradiación acumulada en kJ/m^2 , en los tres experimentos.

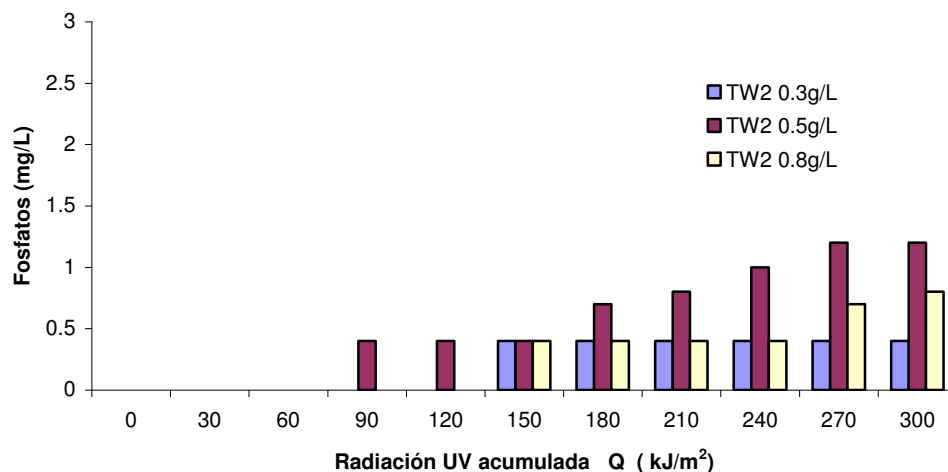


FIGURA 4.16. Formación de fosfatos durante la degradación de malatión utilizando diferentes cargas del catalizador TW2 (0.3, 0.5 y 0.8 g/L). LD 0.5mg/L.

En lo que se refiere a los parámetros cinéticos de reacción de mineralización de malatión en CPC, estos resultados fueron ajustados al modelo de *pseudo primer orden* de Langmuir y Hinshelwood. Autores como Blanco Galvez [¡Error! Marcador no definido.] y Malato [92] quienes han llevado a cabo diversos estudios de degradación en reactores solares tipo CPC señalan que los parámetros cinéticos usando el modelo de Langmuir y Hinshelwood, pueden determinarse no solo en función del tiempo (t) sino también en función de la radiación acumulada (Q). Por esta razón en la Figura 4.17, se presentan las graficas de los ajustes al modelo, para los experimentos de mineralización de malatión, llevados a cabo con el catalizador TW2, con las tres cantidades de catalizador evaluadas (0.3, 0.5 y 0.8g/L). Como puede observarse en la Tabla 4.9, las k_{app} obtenidas para cada experimento, fueron muy similares para cada experimento empleando como variable el tiempo o Q, y en el caso del experimento llevado a cabo con 0.8g/L de TW2, ambas constantes de velocidad aparente presentan el mismo valor (3.5×10^{-3}), fueron en estas condiciones donde se obtuvo el menor tiempo de vida media (198min).

Por otro lado, cabe mencionar que estos experimentos el muestreo se realizó cada 30kJ/m^2 , lo cual se ve reflejado en la Figura 4.17a, donde se aprecia que el experimento con 0.3g/L de TW2 se necesitaron 300min para alcanzar los 300kJ/m^2 , a diferencia de los otros 2 (0.5 y 0.8g/L), donde se necesitaron más de 400min , lo que habla de la diferencia en la intensidad solar al momento de la realización de los experimentos, por esto, es de suma importancia utilizar Q como parámetro de comparación entre experimentos de degradación llevados a cabo bajo radiación solar.

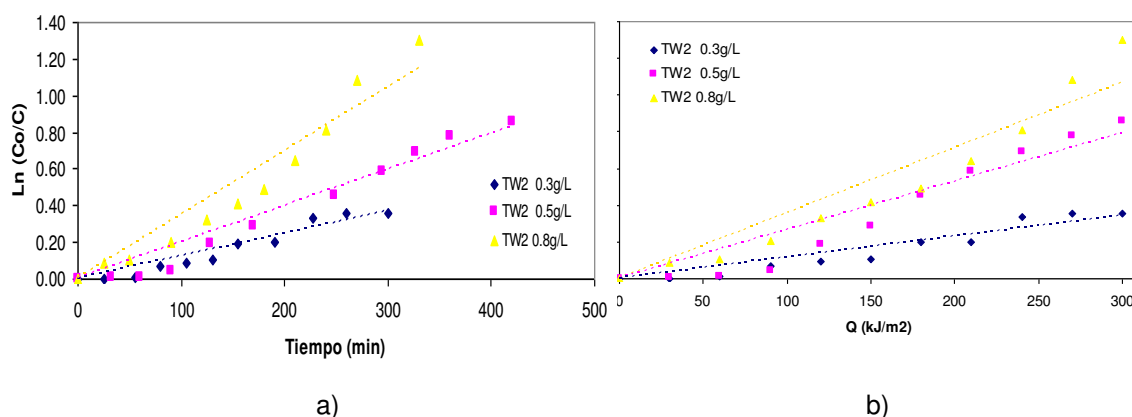


FIGURA 4.17. Ajuste de los resultados de mineralización de malatión al modelo cinético de *pseudo-primer orden* de Lagmuir-Hinshelwood, a) en función del tiempo (min) y b) en función de Q (kJ/m^2).

TABLA 4.9. Comparación de los parámetros cinéticos de la mineralización de malatión usando como catalizador TW2 expresado en función del tiempo y en función de Q .

Cantidad de catalizador (g/L)	En función del T (min)			En función de Q (kJ/m^2)		
	k_{app} (min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)	R	k_{app} (m^2/kJ)	Vida media (kJ/m^2)	R
0.3	1.2×10^{-3}	578	0.9619	1.1×10^{-3}	630	0.9487
0.5	2.0×10^{-3}	347	0.9781	2.6×10^{-3}	267	0.9562
0.8	3.5×10^{-3}	198	0.9678	3.5×10^{-3}	198	0.9507

IV.4.2. Mineralización de 2,4-D.

Se llevó a cabo la mineralización del herbicida 2,4-D [50mg/L] en el reactor tipo CPC utilizando dos cantidades del catalizador TW2 (0.5 y 0.8g/L) en un volumen de 15L. Cabe mencionar que la solución del herbicida se preparó con agua potable, y se registró un pH inicial de 7.2, el cual no se modificó, ya que bajo estas condiciones se alcanzó la mayor velocidad de reacción en la mineralización de 2,4-D en batch (Tabla 4.5).

En las Figuras 4.18 y 4.19 se puede observar el comportamiento del COT y la liberación de cloruros para los dos experimentos, llama la atención que ambos parámetros siguen un comportamiento muy similar, a pesar de la diferencia en la carga de catalizador. Se alcanzaron abatimientos del COT de 17 y 15% para 0.5 y 0.8g/L de TW2, respectivamente. Mientras que la liberación de cloruros en ambos experimentos alcanzaron los 27mg/L, cuando la concentración teórica esperada de Cl⁻ liberados es de 17mg/L.

Cabe mencionar que este comportamiento en la mineralización de 2,4-D no concuerda con lo esperado, ya que en los experimentos en batch se alcanzaron porcentajes de hasta el 90% a una Q muy similar (435kJ/m²). Para poder explicar este comportamiento fue necesario mencionar que el agua con el que se preparó la solución presenta altas cantidades de carbono inorgánico; en la Tabla 4.10 se presentan los resultados de muestras de agua potable tomadas durante los dos días en los que se llevaron a cabo los experimentos en CPC. La concentración de carbono inorgánico estuvo entre 45 y 50mg/L, mientras que la concentración de carbono total estuvo entre 37 y 45mg/L. Debido a que la concentración de COT se obtiene en el equipo por diferencia entre estos dos parámetros, es que los resultados obtenidos fueron negativos en las 4 muestras de agua analizadas.

Lo anterior, nos permite sugerir la presencia de carbonatos en el agua potable al respecto se han llevado a cabo estudios para ver el efecto que tienen diversos compuestos orgánicos e inorgánicos en el agua a tratar por fotocátalisis heterogénea [93], entre ellos, Minjin (2007) [94] estudió el efecto de la concentración de sales en la degradación del plaguicida metamitron utilizando ZnO como catalizador, y reporta que de las tres sales estudiadas (NaCl, Na₂CO₃ y Na₂SO₄) es el Na₂CO₃ el que mayor grado de inhibición causa y el NaCl el que menos interferencia presenta. Por su parte, Selvam (2009) [95] estudió en la influencia de los oxidantes inorgánicos en la degradación de 4 flourofenol con TiO₂ y ZnO, y reporta que lo aniones estudiados presentan el siguiente orden en la inhibición de la reacción de degradación: CO₃²⁻ > HCO₃⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > SO₄²⁻, mencionando que la principal causa de esta inhibición es por adsorción al catalizador, sin embargo aclara que en el caso de los iones CO₃²⁻, HCO₃⁻ y Cl⁻ se comportan además como secuestradores del radical HO[•], mediante las siguientes reacciones:



Aunque no se realizaron los análisis correspondientes para saber si efectivamente son los carbonatos los responsables de esta disminución drástica en la mineralización del 2,4-D por fotocátalisis, el carbono inorgánico presente en el agua potable sugiere que así sea.

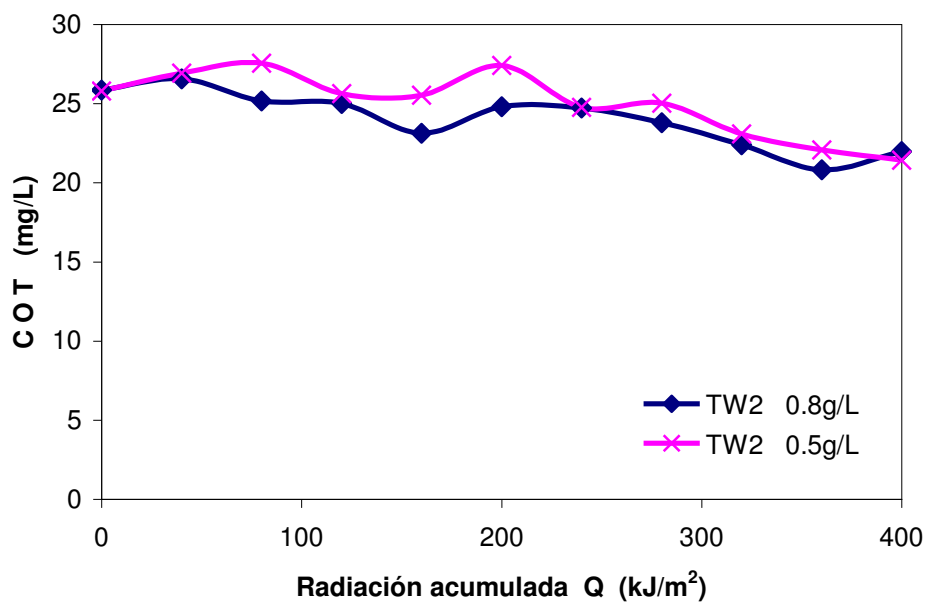


Figura 4.18. Abatimiento del COT durante la degradación de 2,4-D en el reactor CPC.

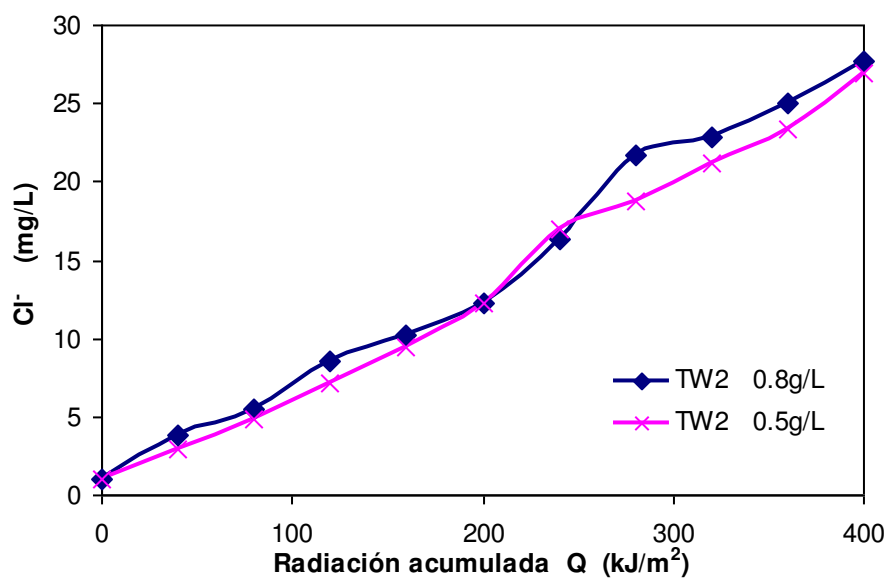


Figura 4.19. Liberación de cloruros en solución durante la degradación de 2,4-D en el reactor CPC

TABLA 4.10. Resultados del análisis de COT, CT, CI y cloruros para muestras de agua potable tomadas durante los días de los experimentos de mineralización de 2,4-D en el reactor tipo CPC. Todos los resultados se presentan en mg/L.

Día	COT	Carbono Total	Carbono Inorgánico	Cloruros
1a	-6.6	38.3	44.9	2.4
1b	-5.0	44.9	49.9	3.6
2a	-8.5	39.1	47.5	5.0
2b	-10.8	36.7	47.5	6.6

IV.5. Conclusiones del Capítulo.

Se llevó a cabo la evaluación de la AFS en un reactor batch con los catalizadores TW0, TW2 y TW5 para la degradación de malatión, los resultados indicaron que ambos catalizadores modificados tuvieron un buen desempeño en la degradación del plaguicida, ya que lo degradaron totalmente en 2h. Aun así, fue el catalizador TW2 el que presentó una alta eficiencia en la mineralización del malatión, con el cual se calculó un $T_{1/2}$ de 151min bajo condiciones de pH 7 que resultó la más favorable para la descomposición de este insecticida. El catalizador TW2 demostró además un buen desempeño en un reactor solar tipo CPC durante la degradación de malatión en agua potable, lo que sugiere que puede ser utilizado a nivel de industria mediana para la mineralización de este insecticida.

De acuerdo a los resultados del análisis de intermediarios, durante la degradación de malatión llevada a cabo con TW2, se sugiere que el ataque a la molécula inicia con el rompimiento del enlace S-C, lo que evita formación de malaoxón, compuesto altamente tóxico. Por otro lado, se probó que los catalizadores modificados muestran una alta estabilidad frente a la corrosión, ya que bajo las condiciones utilizadas en los experimentos de degradación, no libera W en solución y el catalizador TW2 demostró tener capacidad de reutilización al menos durante 4 ciclos de degradación.

Por otro lado, la degradación de 2,4-D en reactor batch se llevó a cabo utilizando el catalizador TW2, bajo 3 condiciones de pH 4, 7 y 9, los resultados demuestran que la velocidad de reacción disminuye a pH 9, mientras que a 4 y 7 son muy similares, tanto en degradación como en mineralización, donde se alcanzó un 90% de abatimiento de COT con pH 7 y 4. Quedó demostrado además, que bajo luz solar natural el TW2 tiene la

capacidad no solo para destruir la molécula de 2,4-D, sino también su principal intermediario, el DCF.

Sin embargo, al llevar este herbicida a mineralizar en reactor CPC, los carbonatos presentes en el agua potable actuaron como agentes secuestradores de los radicales HO[•] por lo que el porcentaje de abatimiento del COT no fue mayor al 17%.

CAPITULO V

CONCLUSIONES GENERALES

Se logró la síntesis por el método sol-gel de los catalizadores nanoparticulados TW0, TW2 y TW5 bajo condiciones ácidas, lo que permitió obtener materiales nanoparticulados de alta pureza, con tamaños de partículas de 20 a 25nm y áreas superficiales de 56 a 99 m²/g. Todos los sólidos sintetizados presentaron la fase cristalina anatasa del TiO₂ y los modificados presentaron además la fase monoclinica del WO₃.

El análisis de XPS de los catalizadores permitió demostrar que el tungsteno se encuentra presente en la superficie del TiO₂ en estado de oxidación W⁶⁺ en ambos catalizadores modificados.

La caracterización del material permitió determinar que el WO₃ se encuentra homogéneamente distribuido en la superficie del TiO₂, en tamaño de cúmulos, los cuales son mas pequeños en el TW2 que el en TW5, lo que le permitió tener un mayor grado de reactividad y número de sitios activos, lo que quedó demostrado en las pruebas de evaluación fotocatalítica del TW2, donde este mostró un buen desempeño.

Los resultados de la evaluación de la AFS de los catalizadores modificados WO₃/TiO₂ muestran que es el 2%WO₃/TiO₂ el que mejor desempeño presenta en la mineralización del insecticida malatión, con el cual se calculó un T_{1/2} de 151min bajo condiciones de pH 7 que resultó la más favorable para la descomposición de este

insecticida. El catalizador TW2 demostró además un buen desempeño al ser utilizado en un reactor solar tipo CPC, lo que sugiere que puede ser utilizado a nivel de industria mediana para la mineralización de este insecticida.

Los resultados obtenidos en el análisis de intermediarios, sugieren que el ataque a la molécula comienza con el rompimiento del enlace S-C, lo que no permite la formación de malaoxón, compuesto hasta 100 veces más tóxico que el compuesto original.

Por otro lado, se probó que los catalizadores modificados muestran una alta estabilidad frente a la corrosión, ya que bajo las condiciones utilizadas en los experimentos de degradación, no libera W en solución. El catalizador TW2 demostró tener capacidad de reutilización al menos por 4 ciclos de degradación, que fueron los probados.

Se llevó a cabo la degradación de 2,4-D utilizando el catalizador TW2 y se alcanzó hasta un 90% de mineralización con pH 7 y 4, en reactor batch. Quedó demostrado además, que bajo luz solar natural el TW2 tiene la capacidad no solo para destruir la molécula de 2,4-D, sino también su principal intermediario, el DCF.

Sin embargo, al llevar este herbicida a mineralizar en reactor CPC, los carbonatos presentes en el agua potable causaron interferencias al actuar como agentes secuestradores de los radicales HO[•] por lo que el porcentaje de abatimiento del COT no fue mayor al 17%.

IIX. Referencias

- 1 Anuario Estadístico de la Producción Agrícola, Estado de Nuevo León, **2009**.
<http://www.agronuevoleon.gob.mx/oeidrus/index.php> . Consultada en abril del 2011.
- 2 Plan Rector de Sisitema de Producción Agrícola, Estado Nuevo León, 2009.
<http://www.amsda.com.mx/PREstatales/Estatales/NUEVOLEON/PREcitricos.pdf>. Consultada abril 2011.
- 3 Senasica. Plagas cuarenterarias de los cítricos.
<http://www.senasica.gob.mx/?id=2505>. Consultada en mayo del 2011.
- 4 José Castañeda Venegas. 2010. Producción de Naranja Dulce en Nuevo León. Fundación PRODUCE Nuevo León AC. Programa de Documentación de Casos de Éxito. IICA-COFUPRO.
- 5 EPA. **2006**. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Malathion. USA Environmental Protection Agency. EPA 738-R-06-030. Washington DC.
- 6 HAZARDTEXT Malathion in RIGHANSWER KNOWLEDGE.
<http://www.rightanswerknowledge.com/N1serveFile.asp?SearchValueType=CN&searchTerm=malathion&searchPick=MALATHION&searchDB=DT&url=1212>
- 7 Krajl BM, U Cernigoj, M Franko, P Trebse. 2007. Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaaxon and commercial malathion – Products and toxicity estudies. *Water Research*. 41, 4504- 4514.
- 8 2,4-D in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/24D.pdf
página consultada en agosto del 2013.
- 9 Pesticides Action Network. Pesticides Database Netwoks. Malathion.
http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC32924
página consultada en abril del 2011.
- 10 Drinking Water Contaminats.
<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#Organic>
página consultada en agosto del 2013.

11 Guideline for Canadian Drinking Water Quality. Summary Table

http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/2012-sum_guide-res_recom/index-eng.php#t2

Consultada en agosto del 2013.

12 Hoja de Datos de Seguridad del Malatión. Proficol.

<http://mercadeo.proficol.com/hojaseg/Malathion%20ULV.pdf>

página consultada en abril del 2011.

13 Blanco Gálvez J, S Malato Rodríguez, CA Estrada Gasca, ER Bandala, S Gelover, T Leal. **2001**. Purificación de aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. Editado por Miguel Blesa. Buenos Aires Argentina

14 Domènech X, WF Jardim, MI Litter. **2001**. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. Editado por Miguel Blesa. Buenos Aires Argentina.

15 Saepurahman, MA Abdullah, FK Chong. **2010**. Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 176, 451–458.

16 Chen X, SS Mao. **2007**. Titanium Oxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews*. 107, 2891-2959.

17 Herrmann, JM. **2010**. Fundamentals and misconceptions in Photocatalysis. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 216, 85-93.

18 Gómez L, A Urkiaga, M Gutierrez. **2000**. Fotooxidación de vertidos tóxicos. *Ingeniería Química*. 34, 211-216.

19 Machuca Martínez, Fiderman. Conversación Personal. Octubre 2013.

20 Muschaweck J, W Spirkl, A Timinger, N Benz, M Dörfler, M Gut, E Kose. **2000**. Optimized reflectors for non-tracking solar collectors with tubular absorbers. *Solar Energy*. 68, 151-159.

21 Ajona JA, A Vidal. **2000**. The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results. *Solar Energy*. 68, 109-120.

22 Herrmann JM **1999**. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115-129.

23 Malato S, J Blanco, DC Alarcón, MI Maldonado, P Fernández-Ibáñez, W Gernjak. **2007**. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*. 122, 137-149.

24 Malato S, J Blanco, A Vidal, C Richter. **2002**. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*. 37, 1-15.

25 APRISCUS. Solar Hot Water. Datos Mundiales de Insolación

http://www.apricus.com/html/solar_collector_insolation.htm

página visitada en abril del 2011.

26 Udaya SP, Sambasiva RKRS, Subbu, RKM. **2010**. Biomineralisation of organophosphorus pesticide (Malathion) using fungal species *Aspergillus niger* from cotton soils of Andhra Pradesh, India. *Research Journal of BioTechnology*. 5, 53-60.

27 Mohamed ZK, MA Ahmed, NA Fetyan, SM Elnagdy. **2010**. Isolation and molecular characterization of malathion-degradating bacterial strain from waste water in Egypt. *Journal of Advanced Research*. 1, 145-149.

28 Hashmi I, MA Khan, JG Kim. **2006**. Degradation of malathion by *Pseudomonas* during activated sludge treatment system using principal component analysis (PCA). *Journal of Environmental Sciences* (Beijing, China). 18, 797-804.

29 Vroumsia T., R. Steiman, F. Seigle-Murandi, J.-L. Benoit-Guyod. Fungal bioconversion of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). *Chemosphere* 60 (2005) 1471–1480.

30 González A.J., A. Gallego, V.L. Gemini, M. Papalia, M. Radice, G. Gutkind, E. Planes, S.E. Korol. Degradation and detoxification of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by an

indigenous *Delftia* sp. strain in batch and continuous systems. *International Biodeterioration & Biodegradation* 66 (2012) 8-13.

31 Girardi C., K. M. Nowak, O. Carranza-Diaz, B. Lewkow, A. Miltner, M. Gehre, A. Schäffer, M. Kästner. Microbial degradation of the pharmaceutical ibuprofen and the herbicide 2,4-D in water and soil — Use and limits of data obtained from aqueous systems for predicting their fate in soil. *Science of the Total Environment* 444 (2013) 32–42.

32 Gratzel CK, M Jirousek, M Gratzel. **1990**. Descomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO₂ surfaces. *Journal of Molecular Catalysis*. 60, 375-387.

33 Doong R, W Chang. **1997**. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 107, 239-244.

34 Rodríguez DC, B Lopez, GA Peñuela, S Agudelo. **2009** Evaluation of degradation and mineralization of the malathion using photocatalysis with a solar collector. *Revista Colombiana de Química*. 38, 221-234.

35 Herrmann JM, J Disdier, P Pichat, S Malato, J. Blanco. **1998**. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Applied Catalysis B: Environmental* (17) 15-23.

36 Kamble SP, SP. Deosarkar, SB Sawant, JA Moulijn, VG Pangarkar. **2004**. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation: Batch and Continuous Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (43) 8178-8187.

37 Hongbin Y, X Wang, H Sun, M Huo. **2010**. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using Au-Pd-TiO₂ nanotube film. *Journal of Hazardous Material*. 184, 753-758.

38 Rodríguez-González V., A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez. Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel In₂O₃-TiO₂ mixed oxide catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 266–270.

39 Akpan U.G., B.H. Hameed. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO₂ composite photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 369– 375.

40 Lam S.M., J.C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed. Investigation on visible-light photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the presence of MoO₃/ZnO nanorod composites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370 (2013) 123– 131.

41 Blanco Galvez J., S. Malato Rodriguez. 2003. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almería. Ed. UNESCO. Paris, Francia.

42 Li XZ, FB Li, CL Yang, WK Ge. **2001**. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 141, 209-217.

43 Sajjad AKL, S Sajjad, BZ Tian, F Chen, JL Zhang. **2010**. Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 177, 781–791.

44 Kwon TY, KY Song, WI Lee, GJ Choi, RY Do. **2000**. Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an Oxidation Reaction. *Journal of Catalysis*. 191, 192–199.

45 Sajjad AKL, S Sajjad, BZ Tian, F Chen, JL Zhang. **2009**. One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 91, 397–405.

46 Sajjad AKL, S Sajjad, F Chen, J Zhang. **2011**. WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 166, 906–915.

47 Akurati K, A Vital, JP Dellemann, K Michalow, T Graule, D Ferri, A Baiker. **2008**. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 79, 53–62.

48 Shinguu H, MMH Bhuiyan, T Ikegami, K Ebihara. **2006**. Preparation of TiO₂/WO₃ multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light. *Thin Solid Films*. 506–507, 111–114.

49 Skoog DA, FK Holler, TA Nieman. **2001**. Principios de Análisis Instrumental. 5ta Ed. Mc Graw Hill. España. 1028pp.

50 Lowell S, JE Shields, MA Thomas, M Thommes. **2006**. Characterization of porous solids and powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer. The Netherlands. 345 pp.

51 Medina Valtierra J, RY Sato Berru, C Frausto Reyes. **2003**. La Espectroscopia Raman Molecular y su Aplicación Ambiental. Conciencia Tecnológica No. 023. ITA. Aguascalientes, México.

52 Yacamán MJ, J Reyes-Gasga. **1995**. Microscopía Electrónica, Una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y Fondo de Cultura Económica. México. 143pp

53 Soylak M, L Elci, M Dogan. **1995**. Spectrophotometric determination of trace amounts of tungsten in geological samples after preconcentration on Amberlite XAD- 1180. *Talanta* (42) 1513-1517.

54 Pankove JI. **1971**. Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications. INC., New York, NY, 34 pp.

55 Lv K, J Li, X Qing, W Li, Q Chen. **2011**. Synthesis and photo-degradation application of WO₃/TiO₂ hollow spheres. *Journal of Hazardous Material*. 189:329-335.

56 Iliev V, D Tonoma, S Rakovsky, A Eliyas, G Li Puma. **2010**. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalyst under UV and visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 327:51-57.

57 Ramsay JD, RG Avery. **1986**. Oxides with controlled surface and porous properties from sol-gel techniques. *British Ceramic Proceeding*. 38:275-283.

58 Yongxing Hu, Jianping Ge, Yugang Sun, Tierui Zhang, Yadong Yin. **2007**. A Self-Templated Approach to TiO₂ Microcapsules. *Nanoletters*. (7) 1832-1836.

59 Regonini D, A. Jaroenworarluck, R. Stevens and C.R. Bowen. **2010**. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition. *Surf. Interface Anal.* 42:139–144.

-
- 60 Tian F, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan. **2012**. Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C*. 116: 7515–7519.
- 61 Gao G, W. Feng, G. Wu, J. Shen, Z. Zhang, X. Jin, Z. Zhang, Ai. Du. **2012**. An investigation on the assembling of WO₃ particles on the matrix of silica solution. *J Sol-Gel Sci Technol* 64:427–435.
- 62 Pagnier T, M. Boulova, N. Sergent, P. Bouvier and G. Lucazeau. **2007**. Nanopowders and nanostructured oxides: phase transitions and surface reactivity. *J. Raman Spectrosc.* 38: 756–761.
- 63 Martín C, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, A Sclafani. **1997**. Physico-chemical properties of WO₃/TiO₂ systems employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium. *Cat. Lett* 49:235-243.
- 64 Xu B, L. Dong, Y Fang, Y Chen. **2000** A Study on the dispersion of NiO and/or WO₃ on Anatase. *J Catal* 193:88-95.
- 65 Yang J, X. Zhang, H. Liu, C. Wang, S. Liu, C. Wang, S. Liu, P. Sun, L, Wang, Y. Liu. **2013**. Heterostructured TiO₂/WO₃ microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. *Cataysis Today* 201: 195-202.
- 66 Yamin Y, N Keller, V Keller, **2012**. WO₃-modified TiO₂ nanotubes for photocatalytic elimination of methylethylketone under UVA and solar light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (245) 43-57
- 67 Leghari SAK, S Sajjad, F Chen, J Zhang. 2011. WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* (166) 906-915.
- 68 Grandcolas M, T Cottineau, A Louvet, N Keller, V Keller. 2013. Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO₃-modified TiO₂ nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental* (139) 128–140.
- 69 Wei Lai C, S. Sreekantan. **2013**. Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance. *Electrochimica Acta* (87) 294– 302.

-
- 70 Zhou W, I Wachs, C Kiely. **2012**. Nanostructural and Chemical Characterization of Supported Metal Oxide Catalyst by Aberration Corrected Analytical Electron Microscopy. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 16: 1-44
- 71 Caplovicova M, P Billik, L Caplovic, V Brezová, T Turáni, G Plesch, P Fejdi. **2012**. On the true morphology of highly photoactive anatase TiO₂ nanocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental* (117– 118) 224–235.
- 72 Su D, J Wang, Y Tang, C Liu, L Liu, X Hang. **2011**. Constructing WO₃/TiO₂ Composite Structure Towards Sufficient Use of Solar Energy. *Chemical Communication*. 47: 4231-4233.
- 73 An K, GA Somorjai. **2012**. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem*. (4) 1512 – 1524.
- 74 Bloh JZ, R. Dillert, D.W. Bahnemann. **2012**. Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size *J. Phys. Chem. C* 116 25558–25562.
- 75 Cui Y. **2006**. Photocatalytic degradation of MO by complex nanometer particles WO₃/TiO₂. *Rare metals* (25) 649-653.
- 76 Zhang TC, Z. Hu, R.Y. Surampalli, R.D. Tyang, K.C.K. Lai, I.M Lo. **2009**. Nanotechnologies for Water Environment Application. ASCE. USA.
- 77 Konstantinou IK, TA Albanis. **2004**. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental* (49) 1–14.
- 78 Wolfe NL, RG Zepp, GL Baughman, JA Gordon. **1977**. Kinetic Investigation of Malathion Degradation in Water. *Environ. Scie. Technol* 11: 89-93.
- 79 Beduk F, ME Aydin, S Ozcan. **2012**. Degradation of malathion and parathion by ozonation, photolytic ozonation and heterogeneous catalytic ozonation process. *Clean-Soil, Air, Water* 40:179-187.

80 Liu C, B Yang, J Gan, Y Zhang, M Liang, X Shu, J Shu. **2012**. Heterogeneous Reaction of suspended parathion, malathion and fenthion with NO₃ radicals. *Chemosphere* 87:470-476.

81 Meng Y, B Yang, Y Zhang, X Dong, J Shu. **2010**. Heterogeneous ozonation of suspended malathion and chlorpyrifos particles. *Chemosphere* 79:394-400.

82 Bavcon Kralj M, Franko M, Trebse P. **2007**. Photodegradation of organophosphorus insecticides - investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. *Chemosphere*. 67:99-107.

83 Fernández-Ibáñez P, J Blanco, S. Malato, FJ de las Nieves. **2003**. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research* (37) 3180–3188.

84 Buddee S, S Wongnawa, U Sirimahachai, W Puetpaibool. **2011**. Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M= Cr and Fe). *Materials Chemistry and Physics* (126) 167–177.

85 Correia de Velosa A, RF Pupo Nogueira. **2013**. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions. *Journal of Environmental Management* (121) 72-79.

86 Conte LO, J Farias, ED Albizzati, OM Alfano. **2012**. Photo-Fenton Degradation of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Laboratory and Solar Pilot-Plant Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (51) 4181–4191.

87 Rivera-Utrilla J, M Sánchez-Polo, MM Abdel Daiem, R Ocampo-Pérez. **2012**. Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system. *Applied Catalysis B: Environmental* (126) 100– 107

88 Characteristics and properties of commonly used pesticides in the Apalachicola-Chattahoochee-Flint (ACF) River basin.

<http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr95-739/pdf/ofr95-739-table1.pdf>. Consultada, agosto 2013.

89 Suaterna-Ortíz N, C Insignares-Rendón, M Mueses, R Camargo. **2012**. Fotodegradación Solar Heterogénea a Escala Piloto de 4-Clorofenol en un Reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) *Información Tecnológica* 23:13-24.

90 Colina Márquez J, F Machuca Martinez, G Li Puma. **2010**. Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications. *Environ. Sci. Technol.* 44: 5112–5120.

91 Satuf ML, RJ Brandi, AE Cassano, OM Alfano. **2008**. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental* 82: 37–49.

92 Malato S, Fernández Ibáñez P, MI Maldonado, J Blanco, W Gernjak. **2009**. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* (147) 1-59.

93 Ahmed S, MG Rasul, R. Brown, M.A. Hashid. **2011**. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* (92) 311-330.

94 Mijin D., Savic M, Snezana P., Smiljanic A., Glavaski O., Jovanovic M., Petrovic S., **2009**. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. *Desalination* (249) 286-292.

95 Selvam K., Muruganandham M., Muthuvel I., Swaminathan M., **2007**. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chemical Engineering Journal* (128) 51-57.

APÉNDICES

GLOSARIO

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
AS	área superficial (siglas en inglés).
AFS	Actividad Fotocatalítica Solar.
ApT	<i>p</i> -Tungstato de amonio.
BET	método Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	método de Barret, Joyner y Halenda.
CL ₅₀	Concentración letal media.
COT	Carbono orgánico total.
CPC	Colector parabólico compuesto.
DL ₅₀	Dosis letal media.
DRUV-Vis	Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (siglas en inglés).
DRX	Difracción de Rayos X (siglas en inglés).
FH	Fotocatálisis heterogénea.
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (siglas en inglés).
HAADF	Detector de alto ángulo anular y campo oscuro (siglas en inglés).
HLB	plaga denominada Huanglongbing o “Dragón amarillo”.
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución (siglas en inglés).
LOD	Límite de detección (siglas en inglés).
LOQ	Límite de cuantificación (siglas en inglés).
OPs	Plaguicidas organofosforados (siglas en inglés).
PAOs	Procesos avanzados de oxidación.
Q	radiación UV acumulada.
SEM	Microscopia electrónica de barrido (siglas en inglés).
TBT	Tetrabutyl ortotitanato.
TEM	Microscopia electrónica de transmisión (siglas en inglés).
TW0	TiO ₂ sintetizado sin modificar.
TW2	TiO ₂ modificado con 2% de WO ₃ .
TW5	TiO ₂ modificado con 5% de WO ₃ .
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (siglas en inglés).

Características y propiedades ambientales de los plaguicidas 2,4-D y malatión

Característica	2,4-D	Malatión
Nombre común	2,4-D acid	Malatión
Marcas	2,4-D	Malathion, Cythion
Tipo de plaguicida	Herbicida	Insecticida
Familia química	Fenoxy	Organofosforado
Solubilidad de agua (20-25°C, mg/L)	890	130
Log Kow	2.8	2.8
Coef de adsorción en suelo, (mL/gm)	20	1800
Presión de vapor, (mm Hg)	8×10^{-6}	8×10^{-6}
pKa / pKb	pKa 2.8	n.a.
Tiempo de vida media (días)	10	5
Usos principales	Diversos	Doméstico, plagas, mosquito control
Clase de toxicidad	I	III
Cantidad utilizada, (libras a.i./ acre)	0.24 a 2.0	1 a 6
Potencial de lixiviación (filtración):		
En agua intersticial	Media	Pequeña
Por escorrentía (en suspensión)	Pequeña	Pequeña
Por escorrentía (en solución)	Media	Pequeña

<http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr95-739/pdf/ofr95-739-table1.pdf>

SEMICONDUCTORES

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*).

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos hasta un determinado valor de energía, conocida como Energía de Fermi (E_F), quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados. La E_F coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$.

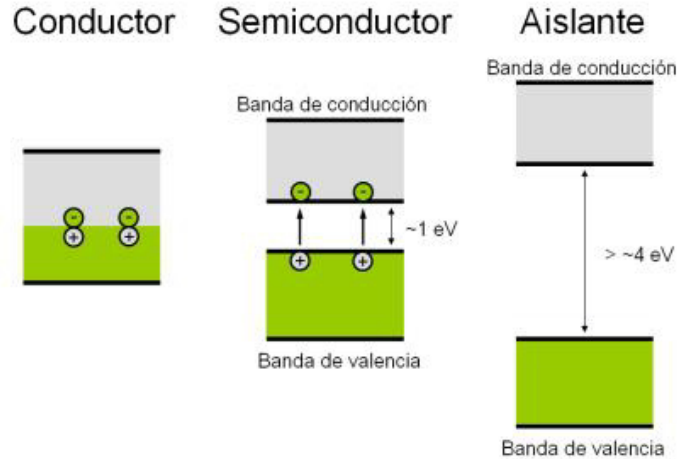


Figura 2. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0 K$. El grisado indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción. La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Figura 2a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Figura 2d). Electrones (e_{bc}^-) y huecos (h_{bv}^+) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo.

ANEXOS

ANEXO 1

Curva de Calibración del Malatión

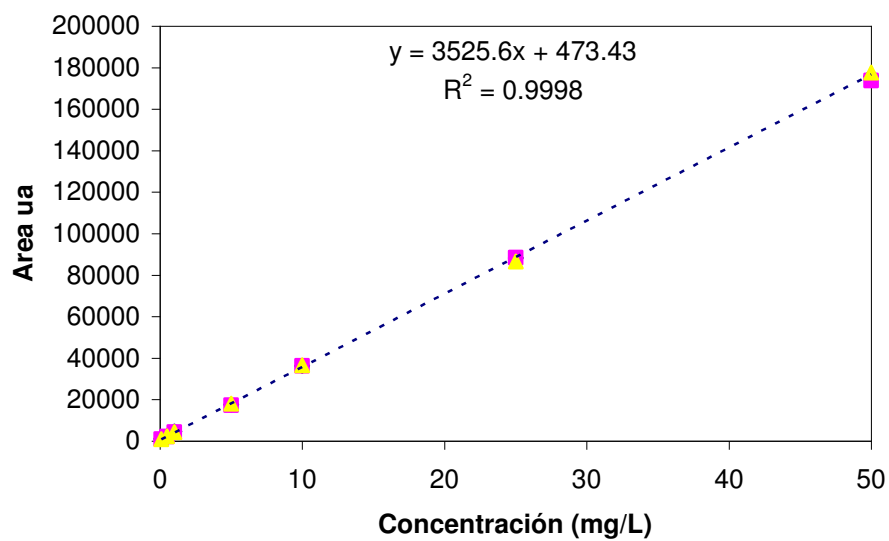


FIGURA 1. Curva de calibración del insecticida malatión llevada a cabo en HPLC en condiciones descritas en la metodología.

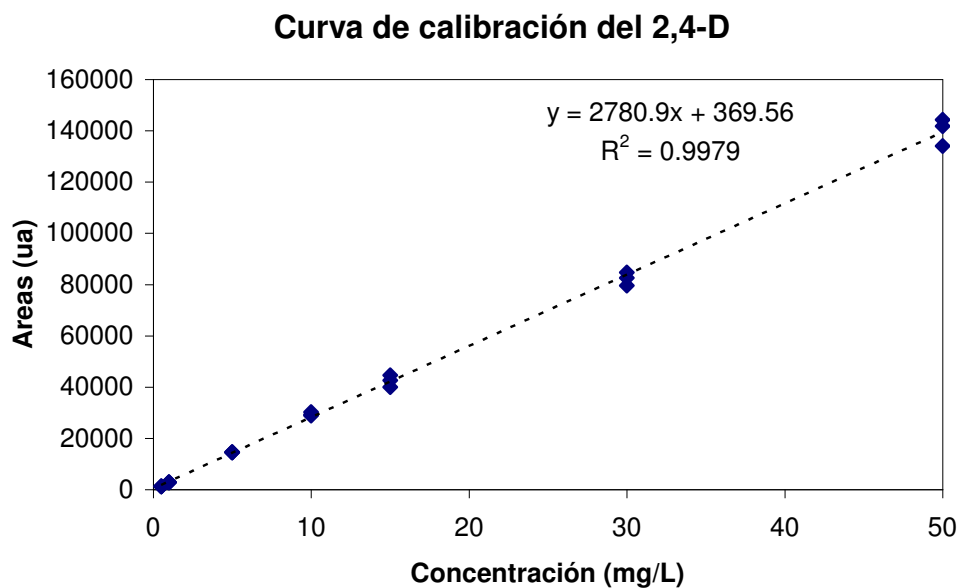


FIGURA 1. Curva de calibración del herbicida 2,4-D llevada a cabo en HPLC en condiciones descritas en la metodología.

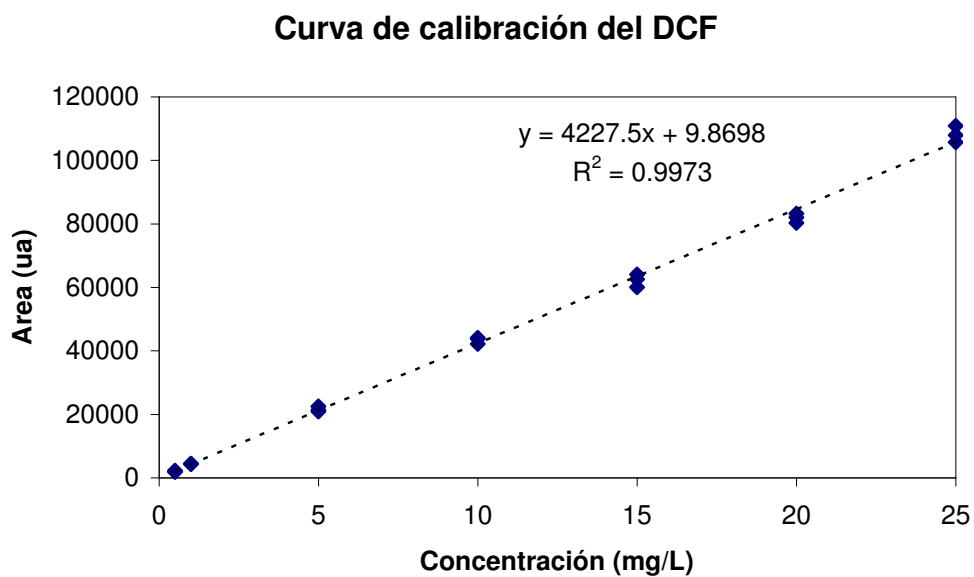


FIGURA 1. Curva de calibración del intermediario DCF llevada a cabo en HPLC en condiciones descritas en la metodología.