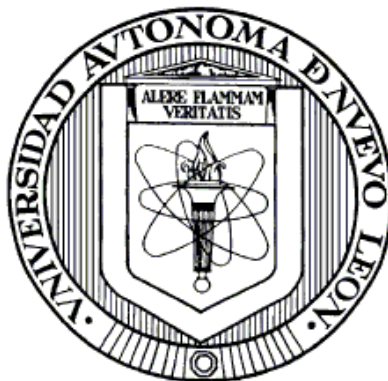


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ Y ZnO-Fe^0 EN
LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICAMBA Y
2,4-D

Por

M.C. MARÍA DE LOURDES MAYA TREVIÑO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en
Química Analítica Ambiental

NOVIEMBRE, 2013

APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZnO-Fe₂O₃ Y ZnO-Fe⁰ EN LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICAMBA Y 2,4-D

Aprobación de tesis:

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Asesor de Tesis

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

M.C. María de Lourdes Maya Treviño Fecha de Graduación: Septiembre, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZnO-Fe₂O₃ Y ZnO-Fe⁰ EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR DE DICAMBA Y 2,4-D

Número de páginas: 152

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo se realizó la modificación del ZnO de dos maneras: una de ellas incorporando Fe₂O₃ al ZnO durante la síntesis por sol-gel y la otra incorporando Fe⁰ nanométrico al semiconductor también durante el proceso de síntesis, con el fin de provocar un desplazamiento batocrómico sobre la longitud de onda de respuesta de los catalizadores hacia la región del espectro visible. Una vez sintetizados los catalizadores modificados, se llevó a cabo la caracterización de los mismos por Análisis Termogravimétrico y Diferencial, Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa, Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido con análisis EDAX, Espectroscopia Raman, así como la determinación de las propiedades texturales de los sólidos a partir de isothermas de Adsorción con N₂ usando el método BET; posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales realizando la degradación de los herbicidas dicamba y 2,4-D bajo luz solar simulada y natural.

Contribuciones y Conclusiones:

La incorporación de Fe₂O₃ y de Fe⁰ a la estructura de ZnO modifica el patrón de difracción de Rayos X de la wurzita y ocasiona un desplazamiento batocrómico en la banda de absorción de los catalizadores hacia regiones de menor energía, razón por la cual los hacen viables para ser utilizados en la degradación de contaminantes usando luz solar como fuente de radiación.

El análisis textural del semiconductor mixto muestra que una mayor incorporación de hierro favorece el incremento del área superficial específica del sólido. Por análisis elemental EDAX y por espectroscopia Raman se comprobó la presencia de Fe₂O₃ en la zincita.

Se cuantificaron como subproductos de reacción tanto en la degradación de dicamba como en la de 2,4-D los iones cloruros así como los ácidos acético, fórmico y oxálico, como consecuencia del rompimiento del anillo aromático de ambas herbicidas.

El semiconductor de ZnO-Fe₂O₃ al 3% presenta una mejor actividad fotocatalítica, con respecto al ZnO-Fe₂O₃ al 1% y al ZnO sin modificar en la degradación de 50 mg/L del herbicida 2,4-D; logrando una mejor remoción del carbón orgánico total de cerca del 90%.

Se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación en batch de cada contaminante utilizando ZnO-Fe₂O₃ (0.5 %) y ZnO-Fe⁰ (0.5 %): pH de la disolución 7 para dicamba y 9 para 2,4-D, dosificación del catalizador (0.5 g/L en ambos casos) para una concentración de herbicida de 10 mg/L.

Considerando una energía UV acumulada de 1.4 kJ/L para todos los experimentos, la actividad fotocatalítica del catalizador ZnO-Fe⁰ supera considerablemente la actividad del óxido mixto.

Con respecto a la degradación de dicamba utilizando el reactor solar tipo CPC, se alcanzan porcentajes de degradación mayores con respecto a los obtenidos en reactor tipo batch a nivel laboratorio, al usar tanto el óxido mixto como el ZnO-Fe⁰ atribuyéndose principalmente a que gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

	Página
CAPITULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES	9
1.1.1. Plaguicidas en soluciones acuosas	9
1.1.2. Ácido 3,6-dicloro-3-metoxibenzoico (dicamba).....	9
1.1.3. Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)	11
1.1.4. Modificación de Semiconductores	13
1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	15
1.2.1. Fotocatálisis Heterogénea	17
1.2.2. Colector cilíndrico parabólico.....	21
1.2.3. Materiales para fotocatálisis heterogénea	22
1.2.3.1. Fotocorrosión.....	25
1.2.3.2. Modificación de semiconductores	28
1.2.3.3. Mecanismo de excitación electrónica en el catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃	30
1.2.3.4. Mecanismo de excitación electrónica en el catalizador TiO ₂ -Fe ⁰	31
1.3. MÉTODO SOL-GEL	33
1.4. ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA	35
1.5. HIPÓTESIS	37
1.6. OBJETIVO GENERAL	37
1.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
CAPITULO 2	39
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ZnO- Fe ₂ O ₃	39
2.1. MATERIALES Y MÉTODOS	39
2.1.1. Reactivos	39
2.1.1.1. Síntesis.....	39

2.1.1.2. Pruebas fotocatalíticas.....	39
2.1.2. Selección del precursor de Fe ₂ O ₃ en la síntesis de ZnO-Fe ₂ O ₃ (1%).....	40
2.1.2.1. Síntesis de ZnO-Fe ₂ O ₃ vía sol-gel (1%), utilizando como precursor isopropóxido de hierro (III):	40
2.1.2.2. Síntesis del ZnO-Fe ₂ O ₃ (1%) vía sol-gel, utilizando como precursor acetilacetonato de hierro (III):.....	41
2.1.3. Síntesis del ZnO-Fe ₂ O ₃ a los diferentes porcentajes de hierro.....	42
2.1.4. Caracterización de los fotocatalizadores.....	43
2.1.5. Pruebas fotocatalíticas.....	43
2.1.5.1. Fotocatálisis Heterogénea en el Simulador solar.....	44
2.1.5.2. Fotocatálisis Heterogénea con luz solar natural en reactor tipo batch ...	47
2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
2.2.1. Selección del precursor de Fe ₂ O ₃ en la síntesis de ZnO-Fe ₂ O ₃ (1%).....	49
2.2.1.1. Difracción de Rayos X en polvos.....	49
2.2.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido / EDAX.....	50
2.2.1.3. Análisis textural.....	53
2.2.1.4. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa.....	55
2.2.2. Caracterización de ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5 y 3%).....	57
2.2.2.1. Difracción de Rayos X en polvos.....	57
2.2.2.2. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa.....	59
2.2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido / EDAX.....	60
2.2.2.4. Análisis textural.....	62
2.2.2.5. Espectroscopia Infrarroja.....	65
2.2.2.6. Espectroscopia Raman	67
2.2.3. Pruebas Fotocatalíticas con ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5%) en el simulador solar.	69
2.2.3.1. Análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado con el catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5%)	72
2.2.4. Pruebas fotocatalíticas con catalizadores ZF 1% y 3% en reactor tipo batch con radiación solar natural.....	84
2.3. CONCLUSIONES SOBRE EL PROCESO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO EL ÓXIDO MIXTO COMO CATALIZADOR.	90

CAPITULO 3.....	92
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ZnO-Fe ⁰	92
3.1. MATERIALES Y MÉTODOS	92
3.1.1. Reactivos.....	92
3.1.1.1. Síntesis.....	92
3.1.1.2. Pruebas fotocatalíticas.....	92
3.1.2. Síntesis de ZnO-Fe ⁰	93
3.1.3. Caracterización de los fotocatalizadores.....	93
3.1.4. Pruebas fotocatalíticas con luz solar natural.	94
3.1.4.1. Pruebas fotocatalíticas en reactor solar tipo CPC	95
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	98
3.2.1. Caracterización de ZnO-Fe ⁰ (0.5%).....	98
3.2.1.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencial.....	98
3.2.1.2. Difracción de rayos X.....	99
3.2.1.3. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa.....	101
3.2.1.4. Espectroscopia Infrarroja.....	102
3.2.1.5. Análisis textural.....	104
3.2.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a una sonda de análisis elemental EDAX (Energía Dispersiva de Rayos X)	106
3.2.1.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	107
3.2.1.8. Espectroscopia de Absorción atómica.....	108
3.2.2. Fotocatálisis heterogénea con luz solar natural.....	109
3.2.2.1. Pruebas Fotocatalíticas con ZnO-Fe ⁰ (0.5%) en reactor solar tipo batch con luz solar natural	109
3.2.2.2. Análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado con el catalizador ZnO-Fe ⁰	113
3.2.2.3. Pruebas fotocatalíticas en el reactor solar tipo CPC.....	119
3.3. CONCLUSIONES SOBRE EL PROCESO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO EL ZnO MODIFICADO CON Fe ⁰	121

CONCLUSIONES GENERALES	123
APÉNDICES.....	125
APÉNDICE A.....	126
MÉTODO SOL-GEL.....	126
APÉNDICE B	133
MÉTODO ANALÍTICO PARA EL SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS	133
APÉNDICE C	137
TÉCNICAS INSTRUMENTALES	137
REFERENCIAS.....	144

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Vías de transformación de los plaguicidas en el medio ambiente.	3
Figura 1.2. Estructuras químicas de: a) Dicamba y b) 2,4-D.....	4
Figura 1.3. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea en una partícula de semiconductor.....	19
Figura 1.4. Reactor Cilíndrico-Parabólico Compuesto (CPC).....	21
Figura 1.5. Estados de energía de semiconductores, en comparación con materiales conductores y aislantes.	23
Figura 1.6. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.	24
Figura 1.7. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: a) material estable, b) material inestable anódica y catódicamente, c) material inestable anódicamente, d) material inestable catódicamente.	25
Figura 1.8. Mecanismo de excitación electrónica en el catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃	31
Figura 1.9. Diagrama de TiO ₂ y Fe/óxido de hierro/cationes metálicos a pH 7.....	32
Figura 2.1. Simulador Solar.	45
Figura 2.2. Representación del reactor tipo batch para efectuar los ensayos de degradación con luz solar.	48
Figura 2.3. Difractogramas de ZnO-Fe ₂ O ₃ 1% obtenido a partir de los distintos precursores.	50
Figura 2.4. Micrografías de ZnO-Fe ₂ O ₃ -Is.....	50
Figura 2.5. Mapeos de microanálisis elemental por EDAX para el catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃ -Is. Distribución de átomos de: a) Oxígeno, b) Hierro, c) Zinc y d) O, Fe y Zn.	51
Figura 2.6. Micrografías de ZnO-Fe ₂ O ₃ -Ac.....	52
Figura 2.7. Mapeos de microanálisis elemental por EDAX para el catalizador ZnFe ₂ O ₃ -Ac. Distribución de átomos de: a) Oxígeno, b) Hierro, c) Zinc.	52
Figura 2.8. Isoterma de adsorción de N ₂ del ZnO-Fe ₂ O ₃ -Ac.....	54
Figura 2.9. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk $(F(R) hv)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E _g del catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃	56

Figura 2.10. Difractogramas de: a) ZF 0.5 % y b) ZF 3 %.	57
Figura 2.11. Difractogramas de ZnO, ZF 0.5 % y ZF 3%.	58
Figura 2.12. Micrografía del fotocatalizador ZF 0.5%.	60
Figura 2.13. Micrografía del fotocatalizador ZF 3%.	61
Figura 2.14. Distribución de tamaño de poro de ZF 0.5 y 3 %.	64
Figura 2.15. Espectros FTIR: a) ZF 0.5% y b) ZF 3%.	65
Figura 2.16. Espectros FTIR de los sólidos tratados térmicamente.	66
Figure 2.17. Espectro Raman de ZF 0.5 %.	68
Figura 2.18. Concentración vs tiempo de iluminación de a) 2,4-D, b) Dicamba con ZF 0.5%. Blancos correspondientes a fotólisis. Exp. 1: pH 7, 20 mg/L de herbicida y 0.5 g/L catalizador. Exp. 2: pH 9, 20 mg/L de herbicida y 1.5 g/L catalizador. Exp. 3: pH 9, 5 mg/L de herbicida y 0.5 g/L catalizador. Exp. 4: pH 7, 5 mg/L de herbicida y 1.5 g/L catalizador.	70
Figura 2.19. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en 2,4-D.	73
Figura 2.20. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en dicamba.	74
Figura 2.21. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4 D y dicamba (10 mg/L) con el catalizador ZF 0.5%.	76
Figura 2.22. Mecanismo propuesto para la degradación de 2,4-D.	78
Figura 2.23. Mecanismo propuesto para la degradación de dicamba.	79
Figura 2.24. Evolución de ácidos carboxílicos y iones cloruro durante la degradación de dicamba (10 mg/L) utilizando 0.5 g/L del catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃ al 0.5%.	80
Figura 2.25. Evolución de ácidos carboxílicos y iones cloruro durante la degradación de dicamba (10 mg/L) utilizando 0.5 g/L del catalizador ZnO-Fe ₂ O ₃ .	81
Figura 2.26. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4 D (10 mg/L) con el catalizador ZF 0.5% y ZnO sol-gel.	82
Figura 2.27. Gráfica de degradación de 2,4-D (50 mg/L) con los catalizadores ZF 1 y 3%.	85
Figura 2.28. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4-D (50 mg/L) con el catalizador ZF 3% (0.5 y 1.5 g/L).	86

Figura 2.29. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4-D (50 mg/L) con el catalizador ZF 3 % y ZnO (1 g/L).	87
Figura 3.1. Colector Parabólico Compuesto.	96
Figura 3.2. Termograma del ZnO-Fe ⁰ (0.5%) sintetizado vía sol gel.	99
Figura 3.3. Difractograma de ZnO-Fe ⁰	100
Figura 3.4. Difractogramas de ZnO y ZnO-Fe ⁰	101
Figura 3.5. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R) / hv)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de Eg del catalizador ZnO-Fe ⁰	102
Figura 3.6. Espectros FTIR: a) Gel fresco y b) ZnO-Fe ⁰	103
Figura 3.7. Isotherma de Adsorción de N ₂ del ZnO-Fe ⁰	104
Figura 3.8. Distribución de tamaño de poro de ZnO-Fe ⁰	105
Figura 3.9. Micrografía del fotocatalizador ZnO-Fe ⁰	106
Figura 3.10. Espectro EDAX del catalizador ZnO-Fe ⁰	107
Figura 3.11. Espectro XPS de ZnO-Fe ⁰	108
Figura 3.12. Concentración vs Q _{UV} (kJ/L) a) 2,4-D, b) Dicamba con ZnO-Fe ⁰	111
Figura 3.13. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en 2,4-D usando como catalizador el ZnO-Fe ⁰	113
Figura 3.14. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en dicamba usando como catalizador el ZnO-Fe ⁰	114
Figura 3.15. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4 D y dicamba (10 mg/L) con el catalizador Zn-Fe ⁰	117
Figura 3.16. Gráfica de degradación de dicamba a pH 7 (10 mg/L) con los catalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5 %), ZnO-Fe ⁰ (0.5 %).	119
Figura A.1. Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.	127
Figura B.1. Espectros de absorción UV-Vis para dicamba y 2,4-D, a una concentración de 20 mg/L y 10 mg/L, respectivamente.	134
Figura B.2. Curva de calibración para dicamba y 2,4-D obtenidas por HPLC.	135

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes	15
Tabla 1.2. Procesos Avanzados de Oxidación.	16
Tabla 2.1. Relación de precursores y nomenclatura en la síntesis de ZnO-Fe ₂ O ₃ 0.5 y 3%.	42
Tabla 2.2. Diseño de experimentos factorial fraccionado 2 ³⁻¹ para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.	44
Tabla 2.3. Fase móvil y condiciones de detección en el cromatógrafo iónico.	46
Tabla 2.4. Porcentajes de hierro obtenido por SEM-EDAX.	52
Tabla 2.5. Valores de área superficial específica de ZnO-Fe ₂ O ₃ (1%) y ZnO sol-gel. ...	53
Tabla 2.6. Valores de Eg de ZnO y ZnO-Fe ₂ O ₃	55
Tabla 2.7. Tamaño de cristalito de los fotocatalizadores.	59
Tabla 2.8. Valores de Eg de ZnO y ZnO-Fe ₂ O ₃	59
Tabla 2.9. Porcentajes de hierro obtenido por SEM-EDAX de los catalizadores.	61
Tabla 2.10. Valores de área superficial específica de los óxidos mixtos y ZnO sol-gel.	62
Tabla 2.11. Caracterización de los óxidos mixtos sintetizados (0.5 y 3%).	64
Tabla 2.12. Porcentajes de degradación y mineralización de los herbicidas con ZF 0.5%.	69
Tabla 2.13. Condiciones óptimas para la degradación de los herbicidas.	75
Tabla 2.14. Porcentajes de degradación y mineralización de los herbicidas (10 mg/L) con ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5 g/L) y cinética de la reacción.	83
Tabla 2.15. Parámetros cinéticos de las pruebas fotocatalíticas en la degradación de cada herbicida, usando el catalizador mixto ZnO-Fe ₂ O ₃	89
Tabla 3.1. Características del colector solar CPC.	96
Tabla 3.2. Valores de Eg de ZnO y ZnO-Fe ⁰	101
Tabla 3.3. Valores de área superficial específica de ZnO-Fe ⁰ y ZnO sol-gel.	104
Tabla 3.4. Porcentajes de degradación y mineralización de los herbicidas con ZnO-Fe ⁰	110
Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de la reacción de degradación de los herbicidas con ZnO-Fe ⁰	112

Tabla 3.6. Condiciones óptimas para la degradación de los herbicidas.....	116
Tabla 3.7. Porcentajes de degradación de 2,4-D y dicamba utilizando los catalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5 %) y ZnO-Fe ⁰ (0.5 %) con una energía acumulada Q _{UV} =6.3 kJ/L	118
Tabla 3.8. Porcentajes de degradación de dicamba utilizando los catalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5 %) y ZnO-Fe ⁰ (0.5 %) con una energía acumulada Q _{UV} ≈3 kJ/L	120
Tabla B.1. Parámetros establecidos para el análisis en HPLC de dicamba y 2,4-D	135
Tabla B.2. Parámetros analíticos obtenidos por HPLC.....	136

NOMENCLATURA

•OH	Radicales hidroxilo
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
A	Molécula Aceptora
α	Coefficiente de extinción
Å	Angstrom
AA	Absorción atómica
Ac	Acetilacetato de hierro (III)
Ag	Plata
Al ³⁺	Ion Aluminio
B.C.	Banda de conducción
B.V.	Banda de valencia
BET	Brauner-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	Concentración a un tiempo determinado
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSe	Seleniuro de cadmio
CdTe	Teluro de cadmio
Cl ⁻	Ion cloruro
cm	Centímetro
Co	Cobalto
Co	Concentración inicial
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbón orgánico total
CPC	Colector cilíndrico parabólico
Cr	Cromo
Cu	Cobre
D	Molécula donadora
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano

DTA	Análisis Térmico Diferencial
e^-	Fotoelectrón
E^0	Potencial de oxidación
E_B	Energía de ligadura
EDAX	Energía Dispersiva de Rayos X
E_g	Energía de banda prohibida
E_{Kin}	Energía cinética
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
eV	Electrón volt
Fe^0	Hierro cerovalente
Fe^{2+}	Ion hierro II
Fe_2O_3	Óxido de hierro III
Fe^{3+}	Ion hierro III
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
g	Gramo
h	Constante de Planck
h^+	Fotohueco
H^+	Ion hidrógeno
H_2	Hidrógeno
H_2O	Agua
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
HF	Ácido fluorhídrico
Hg	Mercurio
HNO_3	Ácido nítrico
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
I	Irradiación
IAP	Intoxicación aguda por plaguicidas
Is	Isopropóxido de hierro (III)
J	Joules
k_{ap}	Constante de velocidad aparente

KBr	Bromuro de potasio
KCN	Cianuro de potasio
kJ	Kilojoule
L	Litro
λ	Longitud de onda
ln	Logaritmo natural
LSN	Luz solar natural
M	Molar
m	Metro
M	metal
μg	Microgramo
mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
μm	Micrómetro
Mo^{5+}	Ion molibdeno V
MoO_3	Óxido de Molibdeno VI
MoS_2	Bisulfuro de molibdeno
ν	Frecuencia
N_2	Nitrógeno
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Nb_2O_5	Pentóxido de niobio
NH_4OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
nm	Nanómetro
NOM	Norma Oficial Mexicana
O_2	Oxígeno
$\text{O}_2^{\bullet-}$	Radical superóxido
O_3	Ozono

OH^-	Ion hidroxilo
OMS	Organización Mundial de la Salud
Os^{3+}	Ion osmio III
p	Peso
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
Pd	Paladio
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Parte por millón
Pt	Platino
θ	Teta
Q_{UV}	Energía acumulada
R	Grupo alquil
R^\bullet	Radical orgánico
Re^{5+}	Ion renio V
RH	Molécula orgánica
Rh	Rodio
Ru^{3+}	Ion rutenio III
s	Segundo
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
Si	Silicio
SnO_2	Dióxido de estaño
SrTiO_3	Titanato de estroncio
SS	Simulador solar
SSA	Secretaría de Salud
t	tiempo
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
TGA	Análisis Termogravimétrico
TiO_2	Dióxido de titanio
t_R	Tiempo de retención
UV	Ultravioleta
UV_G	Radiación ultravioleta global

V	Volt
v	Volumen
V	Vanadio
Vis	Visible
V_t	Volumen total del reactor
W	Watt
WO_3	Trióxido de Tungsteno
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X
ZF	ZnO-Fe ₂ O ₃
Zn	Zinc
ZnO	Óxido de zinc
ZnS	Sulfuro de zinc

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Una de las principales problemáticas que enfrenta la humanidad en el siglo XXI es la degradación del ambiente. Los rápidos avances científicos y tecnológicos han generado grandes desarrollos para la humanidad, pero también han abierto la posibilidad de alterar el equilibrio ecológico del planeta de manera global y afectar a la salud de las poblaciones [1].

Entre los desarrollos científicos y tecnológicos se encuentra la producción de plaguicidas, los cuales son compuestos químicos tóxicos diseñados para controlar insectos, plantas, hongos y animales que se consideran plagas, incluyendo los vectores de enfermedades humanas y de animales. Por su campo de acción específico los plaguicidas se dividen en: insecticidas, fungicidas y herbicidas [2]. Debido a sus propiedades químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes en el ambiente, es decir, resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica [3], por lo que su tiempo de vida media en el ambiente puede variar de acuerdo a la dosis, la formulación usada y las características del ambiente por lo que su duración se expresa generalmente en un rango de ligera, poca, moderada, alta o permanente.

La fuente principal de contaminación por plaguicidas son las actividades agrícolas y la industria química o agroquímica que los sintetiza. Los efectos sobre el ambiente son variados ya que en la mayoría de los casos, además de atacar a la plaga de interés hay otros organismos afectados. Asimismo, diferentes tipos de pesticidas tienen efectos importantes sobre especies animales mayores y sobre el ser humano [2].

La incidencia de las intoxicaciones por plaguicidas es significativa en los países en desarrollo e incluye, entre otras, la exposición accidental de niños, la exposición laboral de jóvenes trabajadores agrícolas, la exposición debida a plaguicidas en desuso. De los casos de intoxicación aguda por año, al menos un millón requieren hospitalización. Característicamente, los países en desarrollo han sido los más grandes usuarios de plaguicidas, con un consumo del 75% de la producción mundial [4].

Los casos de intoxicación aguda por plaguicidas (IAP) son una causa importante de morbilidad y mortalidad a nivel mundial. Los países en desarrollo son particularmente vulnerables, pues en ellos coinciden: escasa regulación de esos productos, falta de sistemas de vigilancia, menor cumplimiento de las normas y acceso insuficiente a los sistemas de información [5]. Además de los efectos agudos, la exposición a bajos niveles de plaguicidas durante períodos prolongados también puede tener efectos crónicos, tales como daños en el sistema nervioso central, malformaciones congénitas, efectos mutagénicos y cáncer, daños en la piel, pulmones, ojos y sistema inmunológico, y esterilidad masculina, entre otros [1].

Durante la manufactura, transporte, aplicación y disposición final, los plaguicidas pueden entrar al ambiente y pasar por una serie de procesos como los que se muestra en

la Figura 1.1 [6]. Se estima que solo el 10% de los plaguicidas aplicados tiene efecto directo sobre el organismo de interés y que el 90% restante persiste en la atmósfera, en el agua y/o el suelo [2].

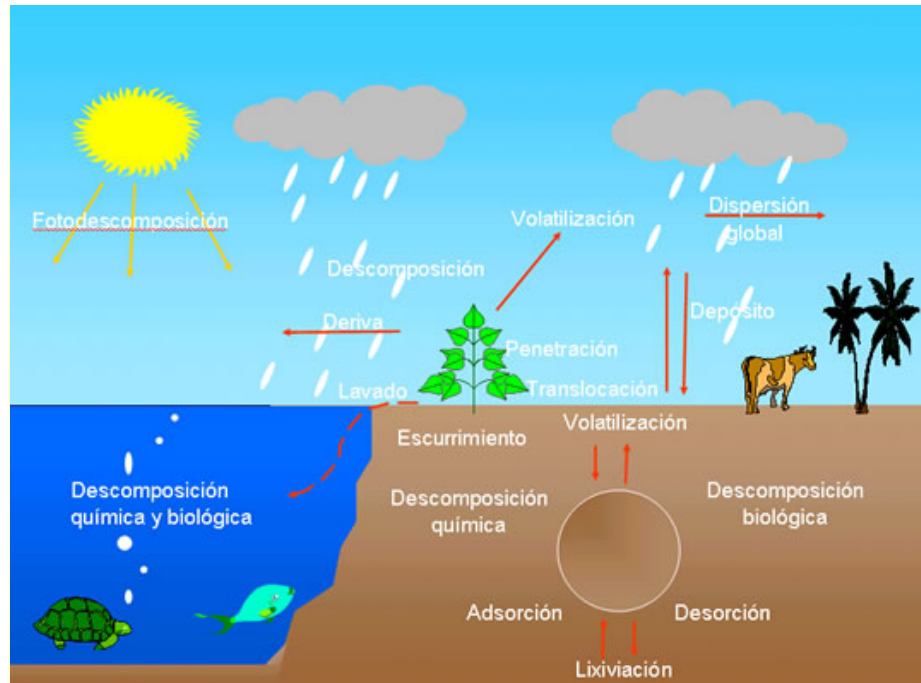


Figura 1.1. Vías de transformación de los plaguicidas en el medio ambiente. [6]

La persistencia (resistencia química a la degradación) de los plaguicidas favorece la contaminación de las aguas y suelos, incorporándose a través de estos medios a vegetales y animales, propiciando así su acumulación en los organismos vivos [2]. Asimismo, mediante los residuos y desechos producidos, los plaguicidas o sus metabolitos vuelven al agua, al suelo, a la flora y fauna provocando el reforzamiento del ciclo, la disminución de la biodiversidad y la degradación de todos los recursos [5].

Dentro de los plaguicidas se encuentran los herbicidas, los cuales controlan el crecimiento de las plantas indeseadas, entre los herbicidas más comunes utilizados en la

agricultura se encuentra el ácido 3,6-dicloro-3-metoxibenzoico (dicamba) y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) (Figura 1.2).

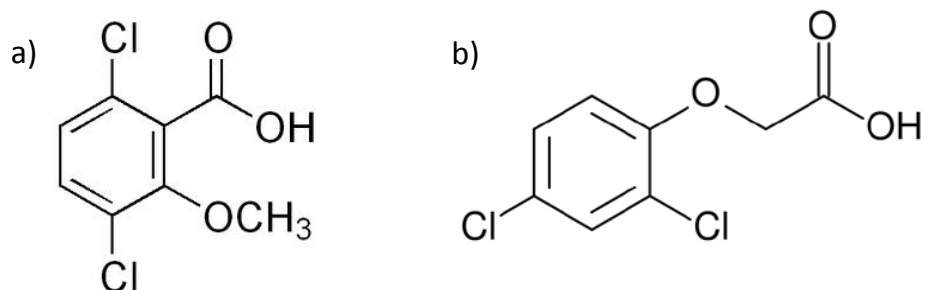


Figura 1.2. Estructuras químicas de: a) Dicamba y b) 2,4-D.

El dicamba es un herbicida clorobenzoico de amplio espectro utilizado a nivel mundial a gran escala para el control general de malezas en cultivos de cereales, pastos y zonas no cultivadas. Este producto es considerado como moderadamente tóxico por la OMS [7], muestra una persistencia en el suelo de unos 12 meses con una gran difusión en este compartimiento, debido a su alta movilidad [8].

Por otra parte, el 2,4-D es uno de los herbicidas más utilizados en control de malezas de hoja ancha en distintos lugares incluidos los céspedes domésticos y comerciales, cultivos de cereales y granos, áreas comerciales y bosques [9]; presenta un coeficiente de adsorción en el suelo de 1 mL/g y es fácilmente lixiviable [10]. De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, la cual establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, el límite permisible para este herbicida es de 50 µg/L [11].

De manera particular, en el estado de Nuevo León, se cultivan principalmente la papa, naranja, pastos, granos como sorgo, trigo y maíz, chile y nuez, los cuales

representan el 82.2% del valor agrícola estatal [12]. Los herbicidas dicamba y 2,4-D se utilizan principalmente en los plantíos de maíz, sorgo y trigo [13, 14] existiendo de esta manera un peligro potencial de contaminación de las aguas de riego, suelo, subsuelo y efluentes cercanos.

La eliminación de los herbicidas en medios acuosos ha sido investigada utilizando procesos microbiológicos, químicos y fotoquímicos con eficiencia variable [9]. En años recientes, se han desarrollado nuevas tecnologías como los llamados “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAOs), los cuales se caracterizan por la producción del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especie que posee un elevado potencial de oxidación ($E^0 = 2.8$ V) [15], de tal manera que mediante estos procesos es posible oxidar y mineralizar casi cualquier molécula orgánica a CO_2 e iones inorgánicos, teniendo además un ataque no selectivo, degradando una amplia gama de contaminantes [3].

Entre los principales PAOs se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que surge como una tecnología de creciente interés para el tratamiento de efluentes contaminados. La radiación UV necesaria para llevar a cabo este proceso, se puede obtener de fuentes artificiales, sin embargo, el costo operativo de estas fuentes es alto, por lo que una alternativa más económica es el aprovechamiento de la luz solar, empleando para ello, reactores solares.

En este sentido, una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando luz solar, es el empleo de colectores cilíndricos parabólicos (CPCs).

Con respecto a los semiconductores utilizados en fotocatalisis heterogénea, el TiO_2 ($E_g = 3.0$ eV, en agua a pH 1) [3] es el fotocatalizador más ampliamente utilizado, con

resultados exitosos en la degradación de un gran número de contaminantes orgánicos [16], debido a su estabilidad fotoquímica, baja toxicidad y bajo costo [17]. El TiO_2 se activa por absorción de luz en el ultravioleta cercano, sin embargo, en la región del visible su eficiencia fotocatalítica es nula [18], razón por la cual, es necesario investigar las propiedades de otros semiconductores que tengan la capacidad de activarse con radiación de fotones de menor energía.

En este contexto, una alternativa viable es el ZnO , el cual es un semiconductor tipo n con bandas de energía similares a las del TiO_2 ($E_g = 2.8$ eV, en agua a pH 1) [3], que ha demostrado buena actividad fotocatalítica, en algunos casos superior a la del dióxido de titanio, debido a que la eficiencia cuántica del ZnO , es significativamente mayor que la del TiO_2 [19]. La principal ventaja del ZnO es que absorbe un intervalo más amplio del espectro solar que el TiO_2 .

Uno de los aspectos más críticos que influyen en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas, reflejándose este hecho en una baja eficiencia; esta situación puede minimizarse con diferentes estrategias, entre las cuales se encuentra la modificación del semiconductor con óxidos metálicos o metales de transición [18].

Adicionalmente a la naturaleza del catalizador, se debe considerar el método de síntesis, ya que éste le confiere propiedades diferentes, de acuerdo a las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción. En este contexto, el método sol-gel, permite la modificación de las propiedades texturales, estructurales y electrónicas del material,

además permite la posibilidad de incorporar en el semiconductor impurezas de óxidos o metales durante la etapa de hidrólisis y gelación [20].

En el presente trabajo se realizó la modificación del ZnO de dos maneras: una de ellas incorporando Fe_2O_3 al ZnO durante la síntesis por sol-gel y la otra incorporando Fe^0 nanométrico al semiconductor también durante el proceso de síntesis.

Se sintetizó el óxido mixto con un porcentaje de 0.5% de Fe_2O_3 respecto al ZnO, de acuerdo a trabajos realizados previamente [21,22], donde se preparó éste óxido mixto con 0.1 y 0.5% de Fe_2O_3 para la degradación de azul de metileno y cianuro de potasio, encontrando mejores resultados en el proceso fotocatalítico con el ZnO- Fe_2O_3 al 0.5%. En base a lo anterior, se llevó a cabo la síntesis del segundo fotocatalizador (ZnO- Fe^0) con un porcentaje de la impureza de 0.5%.

Con respecto al óxido mixto, se trabajó en una primera etapa de esta investigación en la selección del precursor más adecuado del Fe_2O_3 que permitió su incorporación de una manera más eficiente y homogénea en la red del óxido de zinc.

Una vez obtenidos y caracterizados los catalizadores se utilizaron en la degradación fotocatalítica de dicamba y 2,4-D, con el fin de encontrar las mejores condiciones de degradación en base al análisis estadístico de un diseño de experimentos factorial fraccionado establecido.

La evaluación de la degradación de cada herbicida se realizó mediante el seguimiento de la disminución de la concentración por HPLC, el abatimiento de carbono orgánico total y la evolución de los cloruros liberados durante el proceso de descomposición de los contaminantes clorados. Adicionalmente, se llevó a cabo la identificación y

cuantificación de ácidos carboxílicos de cadena corta generados como subproductos de la degradación de los herbicidas cuando se utilizó el fotocatalizador ZnO-Fe₂O₃ al 0.5%.

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1. Plaguicidas en soluciones acuosas

Existen diversos métodos de tratamiento para plaguicidas, los cuales incluyen el arrastre físico (la filtración a través de carbón activado, las tecnologías de membrana, etc.), sin embargo, están perdiendo aceptación como solución final para la eliminación de residuos debido a su baja eficiencia cuando se trata de una alta concentración de contaminantes [23], por lo que resulta necesario acoplar distintos tratamientos en varias etapas.

Otra de las alternativas de tratamiento que ha sido analizada para la degradación de estos contaminantes es la aplicación de cepas puras y consorcios microbianos, las cuales se han llevado a cabo para una amplia variedad de sustratos. Plaguicidas clorados como toxafeno, aldrin, dieldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro, 2,4-D y DDT, entre otros han sido degradados aceptablemente utilizando estos procesos biológicos. A pesar de los resultados alentadores, esta tecnología presenta inconvenientes como largos periodos de tiempo para que el proceso presente resultados aceptables (alrededor de 200 horas) y la necesidad de etapas prolongadas de adaptación del sistema al ambiente tóxico provocado por el contaminante [24].

1.1.2. Ácido 3,6-dicloro-3-metoxibenzoico (dicamba)

En los cuerpos de agua, la biodegradación es la principal ruta de eliminación de este plaguicida, con cierta contribución de la fotólisis. La hidrólisis, volatilización, adsorción a sedimentos y bioconcentración no son relevantes en el agua [25].

En 2001, Ghauch [26] investigó la reducción de benomil, picloram y dicamba en un sistema piloto cónico tipo batch en contacto con polvo de hierro cerovalente. Por medio de HPLC se monitoreó la disminución de la concentración de los contaminantes, logrando una completa degradación de picloram (1.20 mg/L) después de 20 min de reacción y de benomil (1 mg/L) y dicamba (1.25 mg/L) después de 24 y 40 min, respectivamente.

Gibb y col. [27] trabajaron en la remediación de aguas contaminadas con dicamba utilizando Fe^0 , mezclado en una disolución acuosa del contaminante con 1.5% de Fe^0 (p/v) y se logró la degradación del 80% del plaguicida en un tiempo de 12 horas.

Con respecto a la aplicación de los procesos avanzados de oxidación para la degradación de dicamba, los trabajos más significativos son los siguientes:

Bianco-Prevot y col. [8], degradaron al herbicida dicamba manteniendo una concentración de 25 mg/L en 500 mL de solución con TiO_2 y luz UV proveniente de una lámpara de Hg a una longitud de onda de 300 nm, logrando una completa mineralización en menos de 80 min.

Chu y col. [17] estudiaron el caso de fotólisis y fotocátalisis en la degradación de dicamba, además el efecto del H_2O_2 , con una concentración inicial de 2.2×10^{-5} moles/L en todos los experimentos, a dos diferentes longitudes de onda UV (300 y 350 nm). La fotólisis directa muestra un proceso de degradación lento, sin embargo, la adición de TiO_2 mejoró la velocidad de reacción de 3 a 5 veces utilizando radiación UV de 300 y 350 nm, respectivamente.

Brillas y col. [7] trabajaron en la mineralización de soluciones acuosas ácidas con 230 y 115 mg/L de dicamba, aplicando los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, logrando una degradación del 60 al 70% con la primera técnica y una completa mineralización con la segunda después de 4 horas de tratamiento.

1.1.3. Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)

En agua y suelo, el 2,4-D es degradado por hidrólisis, fotólisis y por la acción de los microorganismos. La biodegradación de 2,4-D generalmente dura varios meses dependiendo de las condiciones físicas, químicas y de la aplicación previa de plaguicidas [28].

Peller y col. [29] trabajaron con las técnicas de sonólisis y fotocatalisis heterogénea, utilizando luz UV y TiO₂ como fotocatalizador. En un tiempo de 8 min se logró degradar completamente al plaguicida por fotocatalisis y en 6.6 min combinando ambas técnicas, demostrando que ciertos procesos avanzados de oxidación avanzada y combinaciones de estas tecnologías han demostrado ser más eficaces en las distintas etapas de la degradación del herbicida.

Kamble y col. [9], probaron la viabilidad de la degradación del 2,4-D utilizando el TiO₂, aire y radiación solar concentrada, logrando oxidar al plaguicida hasta en un 99.5% en un tiempo de 4 horas, empleando una concentración inicial del 2,4-D de 100 mg/L. Adicionalmente, realizaron una comparación entre degradación fotocatalítica, fotoquímica y fotolítica de una solución de 2,4-D de 100 mg/L obteniendo porcentajes

de degradación de 2,4-D de 98.5, 78.7 y 47.4% respectivamente, después de 4 horas de reacción.

Con respecto a trabajos reportados con ZnO utilizado como fotocatalizador, se encuentra la investigación realizada por Burbano y col. [30], quienes evaluaron la eficiencia de este semiconductor, removiendo el 38 % del carbón orgánico total (COT) del 2,4-D después de 8 horas de tratamiento.

En el año de 1996, Sánchez y col. [31] utilizaron ZnO como fotocatalizador y concluyeron que la velocidad de reacción se ve favorecida al aumentar la intensidad de la luz, la masa del semiconductor y al trabajar a valores de pH alcalinos, demostraron además que la adición de pequeñas cantidades de Fe^{2+} (del orden de 5×10^{-6} M) incrementa la velocidad de degradación del 2,4-D.

En cuanto al aprovechamiento de la energía solar, existen trabajos presentados en el área de la degradación de plaguicidas, tanto con ZnO como con TiO_2 , cuyos resultados son prometedores, como se describe a continuación:

Navarro y col. [32] reportan la fotodegradación de 8 pesticidas en una planta piloto utilizando el sistema $\text{ZnO-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como fotosensibilizador/oxidante en un colector parabólico compuesto, bajo luz solar; la influencia del semiconductor (150 mg/L) fue significativa en todos los casos, los resultados de los experimentos fotocatalíticos muestran que la adición del fotocatalizador mejora notablemente la eliminación de pesticidas en comparación con las pruebas fotolíticas. El uso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ implica una reducción en el tiempo de tratamiento mostrando un tiempo de reacción menor que empleando solamente ZnO; concluyendo además que el uso de la fotocatalisis solar en

presencia de ZnO como fotosensibilizador constituye un método muy efectivo en la reducción, incluso en la eliminación de pesticidas seleccionados en medio acuoso.

Shawaqfeh y col. [33] trabajaron en el tratamiento fotocatalítico de triadimenol comparando la eficiencia del proceso en luz UV (254 y 350 nm) y luz solar. La velocidad de degradación fue incrementada por foto-Fenton y al utilizar TiO₂ independientemente de la fuente de iluminación. Sin embargo, el incremento en la intensidad de radiación solar incrementó la velocidad de degradación del pesticida.

1.1.4. Modificación de Semiconductores

La fotocatalisis con semiconductores mixtos es una manera de aumentar la eficiencia fotocatalítica debido al aumento de la separación de cargas y a que se extiende el rango de fotoexcitación del sistema.

Estudios previos han demostrado que la eficiencia de un fotocatalizador se puede incrementar por la adición de metales de transición u óxidos metálicos.

Recientemente, Mazille y col. [34] estudiaron el TiO₂-Fe₂O₃, soportado en una resina, con el fin de degradar una mezcla de pesticidas en un reactor solar tipo CPC. Adicionalmente, incrementaron la eficiencia de la degradación creando un efecto sinérgico al agregar H₂O₂ y al aprovechar el Fe²⁺ generado de la reducción del Fe³⁺ al llevarse a cabo la fotocatalisis heterogénea.

Sadeghi y col. [35] trabajaron con TiO₂-Fe₂O₃ (0, 2, 6 y 8% en peso de Fe) preparado vía sol-gel y estudiaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de metanol, observando que el porcentaje de degradación disminuía conforme se

incrementaba la cantidad de Fe_2O_3 añadida. Resultados similares en cuanto a la adición de Fe_2O_3 a un semiconductor como el ZnO, fueron reportados por L. Maya y col. [21, 22] cuando prepararon el óxido mixto ZnO- Fe_2O_3 con 0.1 y 0.5% de Fe_2O_3 y lo aplicaron en la degradación de azul de metileno y cianuro de potasio, concluyendo que a menor porcentaje de incorporación, mayor eficiencia en el proceso fotocatalítico.

Sakthivel y col. [36], estudiaron al ZnO utilizando como dopantes al WO_3 , CdS y Fe_2O_3 , los resultados obtenidos indicaron que los fotocatalizadores mixtos sintetizados con un porcentaje de incorporación de 0.02, 0.2 y 0.5% respectivamente, exhibían una mejor actividad fotocatalítica que el ZnO puro en la degradación de ácido dicloroacético.

Por otra parte, respecto al sistema ZnO- Fe^0 utilizado como fotocatalizador, no se encuentran trabajos reportados, sin embargo, existen algunas investigaciones donde aplican TiO_2 - Fe^0 en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, como se describe a continuación:

Los grupos de trabajo de Huang [37] y Hsieh [38], trabajaron en la incorporación de impurezas de Fe^0 en la red del TiO_2 , en el tratamiento de un colorante tipo azo (negro ácido 24), en ambos trabajos la eficiencia del composito TiO_2 - Fe^0 con luz UV en la reducción del colorante, fue mayor que sólo con Fe^0 y partículas de TiO_2 (P-25) por separado, con porcentajes de degradación del contaminante de 54, 10 y 16% respectivamente.

1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) constituyen una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis [39].

Los procesos involucrados en este tipo de tecnologías poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación incrementada por la generación y participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$); especie altamente oxidante que reacciona rápidamente y que puede degradar fácilmente sustancias orgánicas y cuyo potencial redox es sólo menor al del flúor (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [15].

Especie	E° (V, 25°C vs ENH)	Especie	E° (V, 25°C vs ENH)
Flúor	3.03	Radical perhidroxilo	1.7
Radical hidroxilo	2.8	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.49
Ozono	2.07	Ácido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrógeno	1.78	Cloro	1.36

Los radicales hidroxilo pueden oxidar contaminantes orgánicos mediante la extracción de hidrógeno o mediante adición electrofílica a los dobles enlaces presentes para formar radicales libres que pueden reaccionar con moléculas de oxígeno para

formar peroxiradicales y dar inicio a una serie de reacciones de oxidación que llevan a la completa mineralización del contaminante orgánico que se desea degradar. Una representación general para este proceso se presenta en la ecuación (1.1):



En general, la generación de este radical puede darse mediante procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Tabla 1.2), así como tratamiento de PAOs acoplados [40 - 43].

Tabla 1.2. Procesos Avanzados de Oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻). • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂). • Proceso Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados. • Oxidación electroquímica. • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica- ultrasonido. 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub y supercrítica. • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío. • UV/H₂O₂ • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas. • Fotocatálisis heterogénea.

Dentro de las ventajas de los PAOs sobre los métodos convencionales se encuentran [15]:

- No sólo se da el cambio de fase del contaminante sino que se transforma químicamente.
- Generalmente se consigue un elevado grado de mineralización con un mínimo de subproductos.

- Usualmente no se generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son útiles para contaminantes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- No se forman subproductos de reacción o se forman en bajas concentraciones.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos se consume menos energía que en otros métodos.

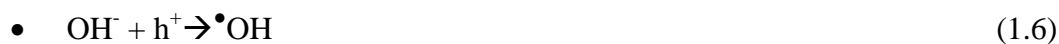
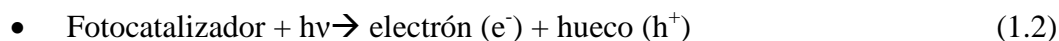
Las PAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un depurado del agua antes de la descarga a los cuerpos receptores [18]. Entre los PAOs, la fotocatalisis heterogénea es reconocida actualmente como una técnica eficaz para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes.

1.2.1. Fotocatálisis Heterogénea

En 1972, Fujishima y Honda [44], descubrieron la descomposición fotocatalítica del agua sobre electrodos de TiO_2 , este descubrimiento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatalisis y desde entonces, se han realizado grandes esfuerzos para entender los procesos fundamentales y aumentar la eficiencia fotocatalítica [45].

El proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una disolución acuosa; inicia

cuando la energía de un fotón excede la energía del ancho de banda del semiconductor y un electrón (e^-) es promovido desde la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando un hueco (h^+). En los semiconductores, una porción de estos pares fotoexcitados electrón/hueco se difunde hacia la superficie de la partícula del fotocatalizador y toman parte en la reacción química con las moléculas adsorbidas donadoras oceptoras. Los huecos pueden oxidar las moléculas donadoras, mientras que los electrones en la banda de conducción pueden reducir las moléculasceptoras. El electrón además puede reaccionar con oxígeno para formar $O_2^{\bullet-}$ y los huecos reaccionan con grupos hidroxilos superficiales para formar radicales $\bullet OH$. Estas especies luego atacan a las moléculas orgánicas que son principalmente oxidadas a CO_2 y H_2O [46]. La fotocatalisis heterogénea puede describirse de manera general por el siguiente mecanismo y representado en la Figura. 1.3:



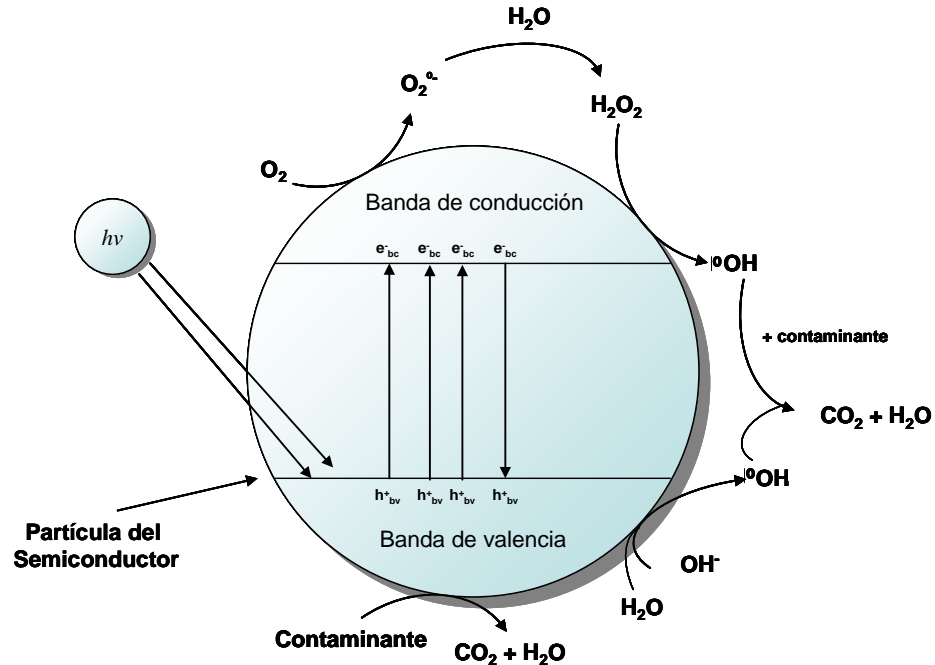


Figura 1.3. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogenea en una partícula de semiconductor.

Uno de los aspectos más críticos que influyen en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es la alta probabilidad de recombinación de los pares electrón-hueco, que compite con la separación de las cargas fotogeneradas, reflejándose en el hecho de una baja eficiencia [18]. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula, sin embargo, esta situación puede minimizarse utilizando diferentes estrategias, tales como la adición de aceptores de electrones y la modificación de la composición y estructura del catalizador [3].

Dentro de los factores que afecta el proceso fotocatalítico se encuentran los siguientes: naturaleza del catalizador, masa del catalizador, longitud de onda e intensidad de la radiación, concentración del contaminante, diseño del reactor, pH del medio, oxígeno disuelto y la presencia de ciertos iones. Por lo que es importante

encontrar las condiciones más adecuadas en función de cada contaminante y del sistema de degradación a utilizar [3].

Otro aspecto que hace de la fotocatalisis heterogénea un proceso ampliamente estudiado, son las ventajas que ofrece con respecto a tratamientos convencionales, tales como:

- La posibilidad de utilizar energía solar como fuente de radiación para activar el catalizador.
- Capacidad de convertir sustancias tóxicas en compuestos menos tóxicos o inocuos.
- Logra degradar prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica e incluso mezclas complejas de contaminantes.
- Es aplicable tanto a contaminantes en medio acuoso como en fase gaseosa.
- Las condiciones de reacción son suaves y no es necesaria la aplicación de reactivos adicionales.
- La formación de residuos secundarios tóxicos es mínima.
- Es posible recuperar y reutilizar el catalizador, haciendo un proceso sustentable [47].

Por otra parte, la radiación UV necesaria para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis heterogénea, se puede obtener de fuentes artificiales, sin embargo, el costo operativo de estas fuentes es alto, por lo que una alternativa más económica es la aplicación de la luz solar, empleando para ello, reactores solares.

1.2.2. Colector cilíndrico parabólico

Una de las mejores opciones de reactores para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar, son los colectores cilíndricos parabólicos (CPCs) (Figura. 1.4).



Figura 1.4. Reactor Cilíndrico-Parabólico Compuesto (CPC).

Los CPCs son colectores solares estáticos con una superficie formada por dos espejos parabólicos conectados (reflectores) con un tubo absorbedor y se ha encontrado que proporcionan la mejor óptica para sistemas de baja concentración [48].

Estos colectores no tienen sistema de seguimiento solar y gracias al diseño de su superficie reflectante casi toda la radiación UV (directa y difusa) que llega a la apertura del CPC puede ser captada y estar disponible para el proceso en el reactor. La radiación reflejada por el CPC es también distribuida en la parte trasera del fotoreactor tubular. Todos estos factores contribuyen a que el CPC tenga un desempeño excelente en aplicaciones fotoquímicas y fotocatalíticas [41,49-52].

Entre las ventajas adicionales que ofrece este tipo de colector solar se encuentran:

- Flujo turbulento (favorece la transferencia de materia).
- Ausencia de vaporización de compuestos volátiles,
- No produce sobrecalentamiento del agua a tratar,
- Bajo costo.
- Alta eficiencia óptica y cuántica. [53]

1.2.3. Materiales para fotocátalisis heterogénea

Existen diversos materiales semiconductores con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores tales como: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnS , entre otros. Estos materiales son económicamente accesibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés por un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha [18].

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste de grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también Bandas de Valencia (BV) y de Conducción (BC) respectivamente.

Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina brecha de energía o banda de energía prohibida (E_g), como se muestra en la Figura. 1.5.

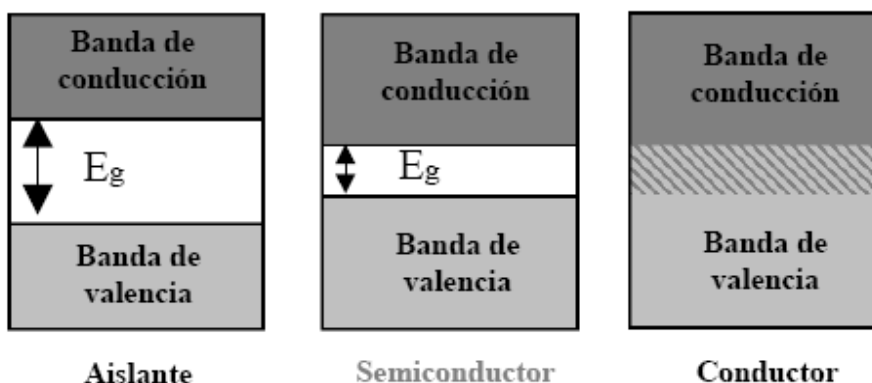


Figura 1.5. Estados de energía de semiconductores, en comparación con materiales conductores y aislantes.

La Figura 1.6 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, que puede ser expresado en eV (escala izquierda de la Figura 1.6) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la Figura 1.6). Se muestran los potenciales redox de los pares ($H^+/1/2H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

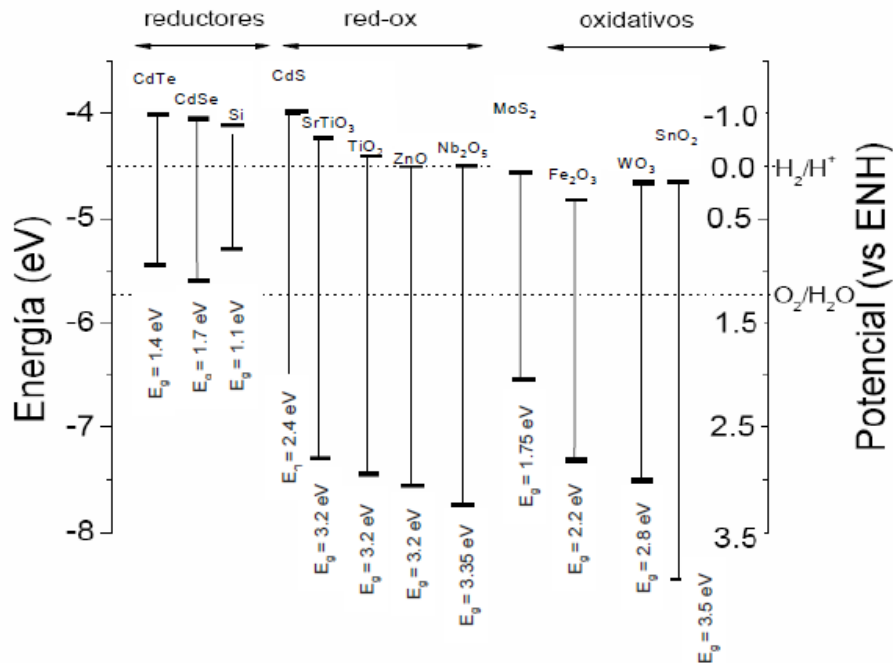


Figura 1.6. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. [54]

De acuerdo con el potencial de estos semiconductores para llevar a cabo la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos:

Reductores: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.

Oxidantes: Pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

1.2.3.1. Fotocorrosión

La factibilidad de un proceso fotocorrosivo en un semiconductor depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a los pares redox disueltos.

Los semiconductores sensibles a este tipo de degradación serán los que tengan bandas de valencia de menor energía, o bandas de conducción de mayor energía, que la correspondiente a los pares redox de las especies disueltas y del agua. La Figura 1.7 ilustra los cuatro casos posibles:

- a) El semiconductor es estable.
- b) Ambas descomposiciones son favorables.
- c) Solo la descomposición anódica es favorable.
- d) Solo la descomposición catódica es favorable.

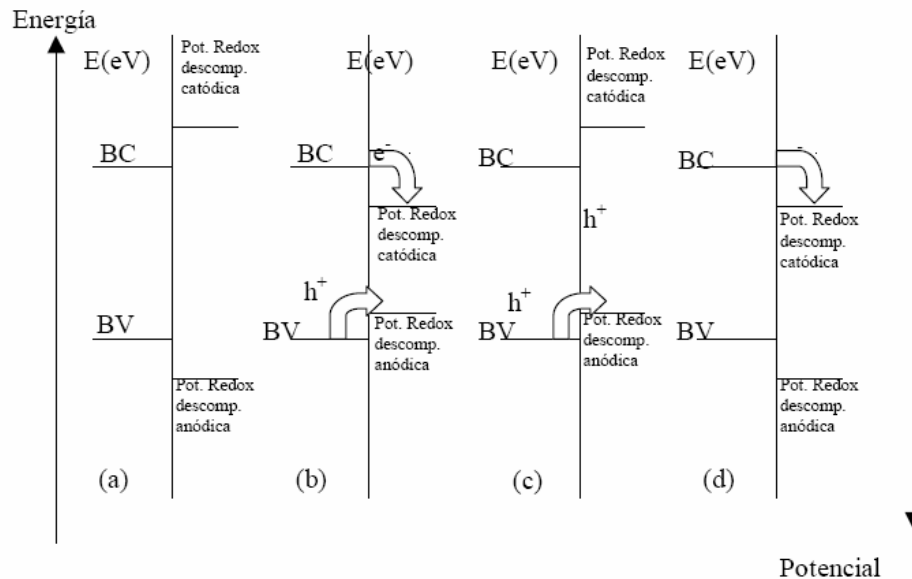


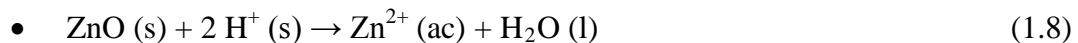
Figura 1.7. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: a) material estable, b) material inestable anódica y catódicamente, c) material inestable anódicamente, d) material inestable catódicamente.

El material es fotoestable únicamente en el caso a). Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquellos en los que los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones óxido oxidados, regenerando el óxido metálico.

Alternativamente, tanto los h^+_{bv} como los e^-_{bc} pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador.

El TiO_2 es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica. Si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del TiO_2 , es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador. Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO_2 en fotocatalisis.

El ZnO tampoco es resistente a la fotocorrosión anódica en medio ácido. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve, con formación simultánea de H_2O_2 como producto principal de la oxidación del agua y de la reducción de O_2 [54].



En medio básico el ZnO se vuelve estable a la fotocorrosión y se genera oxígeno como producto de la captura de huecos por los iones OH^- [54], sin embargo, en un entorno fuertemente alcalino, ZnO puede someterse a disolución, de acuerdo a la ecuación 1.9:



Por el contrario, la disolución del catalizador ZnO a pH neutro es insignificante [55].

El sulfuro de cadmio es susceptible de fotocorrosión anódica y catódica, por lo que este material es de escasa utilidad para fotocatálisis [54].

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad, elevada área superficial y un adecuado potencial redox de la banda de valencia de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Además, su foto-activación debe caer dentro del intervalo de luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar.

El TiO_2 es un material de gran interés por su gran fotoactividad y estabilidad química, que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano, sin embargo, en la región del visible disminuye su eficiencia fotocatalítica [18], razón por la cual, es necesario investigar la actividad de otros semiconductores capaces de utilizar luz con menor contenido energético.

En este contexto, una alternativa viable es el ZnO, el cual es un semiconductor tipo *n* con bandas de energía similares a las del TiO_2 , que ha demostrado buena actividad fotocatalítica, en algunos casos superior a la del dióxido de titanio, debido a que la eficiencia cuántica del ZnO, es significativamente mayor que la del TiO_2 [19]. La principal ventaja del ZnO es que absorbe en un intervalo más amplio del espectro solar que el TiO_2 . Sin embargo, cuando se utiliza el ZnO como fotocatalizador se tiene que trabajar en ambientes neutros o ligeramente ácidos para asegurar su estabilidad y evitar el problema de fotocorrosión [54].

1.2.3.2. Modificación de semiconductores

Se ha desarrollado una serie de estrategias con el fin de mejorar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores, las cuales se resumen en modificaciones morfológicas, tales como el incremento en el área superficial y la porosidad, ó modificaciones químicas por la incorporación de componentes adicionales en la estructura del semiconductor [56].

Dichas estrategias intentan promover la competencia por electrones y evitar y/o minimizar la recombinación del par e^-/h^+ . Sin embargo, el desarrollo de estos materiales no se ha centrado solamente en el aumento del rendimiento cuántico, si no también en extender la longitud de onda de respuesta hacia la región del visible.

Las diferentes estrategias se mencionan a continuación:

- Incorporación de metales nobles:

Los metales nobles, tales como Ag, Pt, Ni, Cu, Rh y Pd reducen la posibilidad de recombinación electrón-hueco, causando una separación de carga eficiente y una mayor velocidad de reacción. De esta forma se favorece la transferencia de electrones, lo que conduce a una mayor actividad fotocatalítica [3].

- Incorporación de metales de transición:

La modificación con metales de transición, tales como Cr, Co, V y Fe han extendido la respuesta espectral del TiO_2 en la región visible, mejorando además la actividad fotocatalítica.

La incorporación de metales de transición en la red cristalina del semiconductor puede dar lugar a la formación de nuevos niveles de energía entre BV y BC, induciendo un cambio de absorción de la luz hacia la región del visible. La actividad fotocatalítica generalmente depende de la naturaleza y la cantidad de agente dopante [56].

En un trabajo sistemático realizado por Choi y col. [57], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotorreactividad.

- Semiconductores acoplados:

Al acoplarse dos semiconductores con diferentes niveles de energía, uno de ambos produce respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz de ambos y con ello se logra aumentar la eficiencia en la separación de cargas [58].

Algunos óxidos mixtos como la combinación de TiO_2 con ZrO_2 , SnO_2 , MoO_3 , WO_3 , In_2O_3 y Nb_2O_5 mejoran la actividad catalítica, aunque algunos no son muy estables y/o resultan muy costosos. Se ha observado también que a bajos niveles de dopante (menos del 0.5%) [59 - 61] el efecto es más favorable.

- Sensibilización por colorantes:

La fotosensibilización es un método conveniente para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores de gran ancho de banda prohibida hacia la región del visible. Este proceso requiere la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o fotosensibilizadores [62].

El colorante es adsorbido en la superficie de las partículas de semiconductor y al absorber luz visible alcanza estados excitados que son reductores muy energéticos, capaces de inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor para iniciar las reacciones catalíticas bajo iluminación por luz visible [56].

1.2.3.3. Mecanismo de excitación electrónica en el catalizador ZnO- Fe₂O₃

Como se explicó anteriormente respecto a la modificación de semiconductores, acoplados, en el caso del catalizador ZnO-Fe₂O₃, dado que la energía de la banda de conducción del ZnO es mayor (-0.2 V) que la del Fe₂O₃ (0.3 V) [54] (Figura 1.8), entonces el óxido férrico actúa como receptor para los electrones fotogenerados, los cuales serán transferidos al oxígeno molecular adsorbido en la superficie del sistema de semiconductores. La oxidación en los huecos y la reducción por los electrones se llevan a cabo a la misma velocidad evitando la recombinación hueco-electrón. Cuanto más bajo sea el estado de equilibrio de la concentración de electrones sobre las partículas, menor será la recombinación [36].

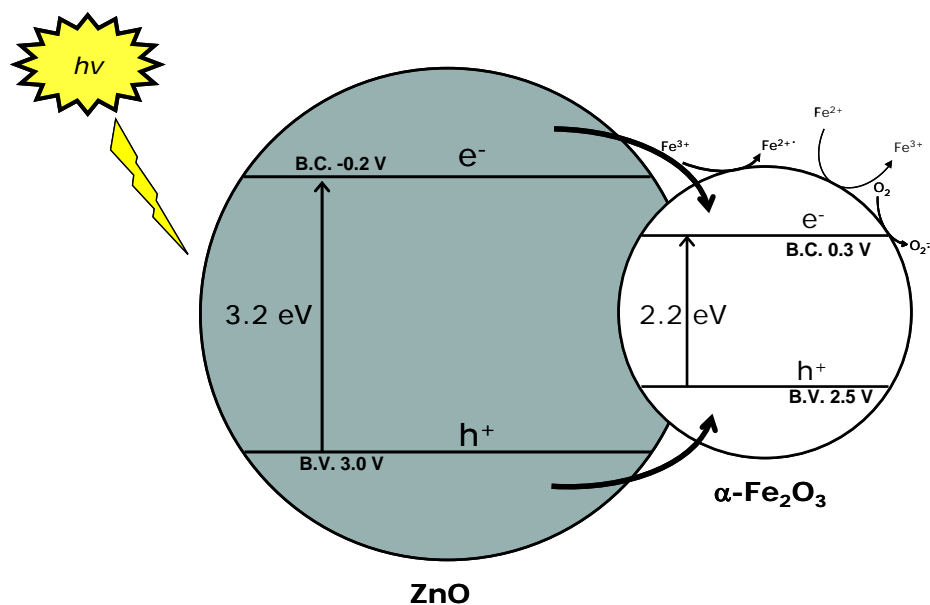


Figura 1.8. Mecanismo de excitación electrónica en el catalizador ZnO-Fe₂O₃.

1.2.3.4. Mecanismo de excitación electrónica en el catalizador TiO₂-Fe⁰

Por otra parte, la modificación ZnO-Fe⁰ no se ha estudiado como tal, sin embargo, el TiO₂ ha sido modificado con hierro cerovalente, en la Figura 1.9 se muestra el proceso que se ha reportado cuando se incorpora Fe⁰ en la red del TiO₂:

Al iniciar la fotocatalisis, cuando el composito es iluminado con luz UV, los electrones pasan de la banda de valencia del TiO₂ a la banda de conducción, generando de esta manera el par hueco-electrón. Debido al efecto de barrera Schottky, un electrón fluye al Fe⁰ y un hueco de Fe⁰/óxido de hierro fluye de vuelta a la capa de valencia de TiO₂, lo que retarda la recombinación hueco-electrón.

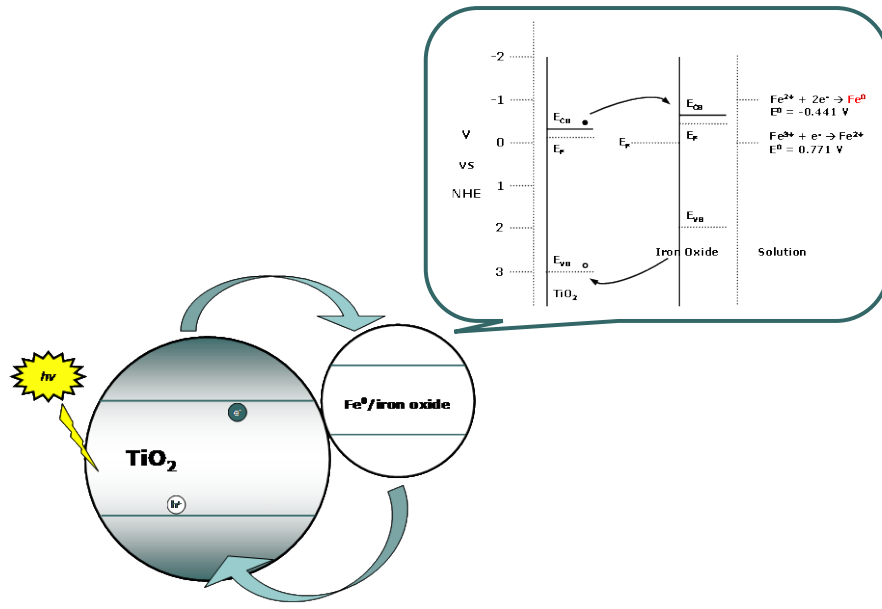


Figura 1.9. Diagrama de TiO₂ y Fe/óxido de hierro/cationes metálicos a pH 7 [38].

Mientras tanto, el TiO₂, con una banda de conducción de -0.2 V y la banda de valencia de 3.0 V, por radiación UV proporciona los electrones para reducir al Fe³⁺ a Fe²⁺ (0.771 V), lo cual evita la formación de la capa del óxido de hierro en la superficie del Fe⁰.

De acuerdo a las pruebas electroquímicas realizadas por Hsieh y col. [38], se determinó que al iluminar el compuesto, el potencial de corrosión aumenta, lo cual impide o evita la oxidación del hierro cerovalente.

1.3. MÉTODO SOL-GEL

El proceso “sol-gel” ha ganado importancia científica y tecnológica [63], ya que ofrece nuevas oportunidades para la síntesis de óxidos de metales del transición, partiendo de precursores moleculares que conducen a la formación de una red sólida. La mayoría de las reacciones ocurren en fase líquida a temperatura ambiente, vía hidrólisis y policondensación [64] y se utilizan para este fin, precursores inorgánicos o metal-orgánicos [65].

Los precursores metal-orgánicos más comúnmente usados son los alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, donde R es un grupo alquil. Normalmente el alcóxido se disuelve en alcohol y es hidrolizado por la adición de agua, en el caso de metales más electronegativos o metaloides se utiliza un catalizador ácido o básico. La hidrólisis reemplaza ligandos alcóxidos con ligandos hidroxilos. Las reacciones subsecuentes de condensación que implican los ligandos hidroxilos producen oligómeros o polímeros compuestos por enlaces M-O-M o $M-\mu(OH)-M$.

Para ambos precursores la estructura de los oligómeros o los polímeros depende del grado de hidroxilación y del número de coordinación o la funcionalidad del metal [65-67].

En el caso de precursores inorgánicos, el grado de hidroxilación es controlado generalmente por el pH, mientras que la funcionalidad efectiva puede ser controlada (reducido) con el acomplejamiento con especies aniónicas mono o multidentadas.

El grado de hidroxilación de los precursores metal-orgánicos es controlado con el cociente H_2O/M y la concentración del catalizador. La modificación del alcóxido con

ligandos quelantes o ligandos puente se utiliza generalmente para reducir la funcionalidad efectiva y el grado total de la condensación [67].

Entre las principales ventajas de este método de síntesis se encuentran:

- Se lleva a cabo a baja temperatura.
- Es posible la creación de materiales de alta homogeneidad a nivel molecular.
- Se produce la formación de materiales de alta limpieza con composición y estructura determinada.
- Permite la posibilidad de incorporar en el semiconductor impurezas de óxidos o metales durante la etapa de hidrólisis y/o gelación [20].

1.4. ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

De acuerdo con la revisión bibliográfica que se llevó a cabo con respecto a la degradación del dicamba y 2,4-D, es posible establecer las siguientes consideraciones:

Los principales inconvenientes de los procesos convencionales de tratamiento es que se requieren largos tiempo del proceso, como lo es el caso de los tratamientos biológicos.

Con respecto al dicamba, existe información publicada en relación a la degradación de éste por procesos avanzados de oxidación en el sentido de utilizar métodos electroquímicos acoplado a luz UV, o aplicando la fotocatalisis heterogénea, donde solamente se ha utilizado el TiO_2 como catalizador; la radiación UV aplicada generalmente proviene de lámparas en ambos procesos, sin embargo, no se ha publicado ningún trabajo donde se utilice luz solar natural como fuente de radiación.

Para el caso de la degradación de 2,4-D usando ZnO como fotocatalizador, solo se han realizado estudios de degradación utilizando lámparas de luz UV y visible, por lo cual el aprovechamiento de la luz solar natural se presenta como un área de oportunidad para el desarrollo de esta tecnología.

De tal manera, que se presentan al menos dos aspectos que deben estudiarse en investigaciones futuras: el uso de luz solar en pruebas en plantas piloto y el empleo de otros catalizadores. En este sentido la modificación del ZnO representa una opción viable dado los antecedentes en el sentido de que el ZnO absorbe en un intervalo más amplio del espectro solar que el TiO_2 y que la modificación de éste con óxidos metálicos o metales puede mejorar su capacidad fotocatalítica.

Con respecto a ésta modificación, la incorporación de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , WO_3 , etc.) es una fórmula que ha dado buenos resultados en la degradación de compuestos orgánicos a nivel laboratorio irradiando con luz artificial, sin embargo, la incorporación de con metales de transición, particularmente el Fe^0 , solo se ha investigado en el dióxido de titanio.

De acuerdo a los antecedentes expuestos, en el presente proyecto se estudió la actividad fotocatalítica del ZnO modificado con Fe_2O_3 y con Fe^0 nanométrico, ambos sintetizados vía sol-gel, en la degradación de los plaguicidas: dicamba y 2,4-D, por fotocatalisis heterogénea, utilizando radiación solar simulada y natural.

1.5. HIPÓTESIS

Utilizando el catalizador $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ o ZnO-Fe^0 se lleva a cabo eficientemente la degradación fotocatalítica de dicamba y 2,4-D con radiación solar.

1.6. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad fotocatalítica del ZnO-Fe^0 y del $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados vía sol-gel, en la degradación de dicamba y 2,4-D usando luz solar.

1.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar el precursor de Fe_2O_3 (isopropóxido de hierro III ó acetilacetato de hierro III) en la síntesis de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, que incorpore de una manera más eficiente y homogénea al óxido férrico.
- Sintetizar $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (0.5%) vía sol-gel, utilizando acetato de zinc y el precursor de hierro seleccionado en la etapa previa.
- Sintetizar ZnO-Fe^0 (0.5%) vía sol-gel, utilizando como precursores acetato de zinc y hierro metálico nanométrico comercial.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente los sólidos obtenidos.
- Implementar un método analítico mediante Cromatografía de Líquidos HPLC para el seguimiento de la degradación de cada uno de los herbicidas en su formulación comercial, Fortune ® (480 g/L ácido 3,6-dicloro-2-metoxiacético, dicamba) y Hierbamina® (479.5 g/L ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4-D).

- Aplicar un diseño de experimentos factorial con cada uno de los catalizadores, para obtener las mejores condiciones en el proceso fotocatalítico, utilizando en principio un simulador solar a nivel laboratorio.
- Realizar las pruebas control correspondientes en la degradación de cada uno de los contaminantes con los catalizadores $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO-Fe^0 utilizando las mejores condiciones en base a los resultados del diseño de experimentos.
- Degradar cada uno de los herbicidas por fotocátalisis heterogénea con el fotocatalizador ZnO-Fe^0 (0.5%) y con $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (0.5%) en un reactor solar tipo CPC, aplicando las condiciones de acuerdo a los resultados del diseño de experimentos.
- Evaluar el grado de mineralización de dicamba y de 2,4-D mediante la medición de Carbón Orgánico Total.
- Identificar y cuantificar los subproductos de reacción durante la degradación de los herbicidas.

CAPITULO 2

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$

2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.1. Reactivos

2.1.1.1. Síntesis

- Acetato de zinc dihidratado, $\geq 99.0\%$ (Sigma Aldrich).
- Hidróxido de amonio (J.T. Baker).
- Acetilacetato de hierro (III) $\geq 99.9\%$ (Sigma Aldrich).
- Isopropóxido de hierro (III) 2.5g/100 mL isopropanol - tolueno (Alfa Aesar).
- Alcohol isopropílico (Sigma Aldrich).

2.1.1.2. Pruebas fotocatalíticas

- Fortune® (Dicamba).
- Hierbamina® (2,4-D).
- Estándar analítico de 2,4-D (Dr. Ehrenstorfer GmbH y Sigma-Aldrich).
- Estándar analítico de dicamba (Sigma-Aldrich).

- Agua destilada.

2.1.2. Selección del precursor de Fe_2O_3 en la síntesis de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (1%)

Para la síntesis del $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ se utilizaron 2 precursores distintos del óxido de hierro (III): isopropóxido de hierro (III) y acetilacetonato de hierro (III), esto con la finalidad de determinar cuál de los dos precursores permitiría la incorporación del 1% de óxido férrico de una manera más eficiente y homogénea.

2.1.2.1. Síntesis de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ vía sol-gel (1%), utilizando como precursor isopropóxido de hierro (III):

1. Se incorporó gota a gota una solución de 3.2 mL de isopropóxido de hierro/propanol-tolueno a una solución de 6.75 gramos de acetato de zinc/200 mL H_2O y se dejó en agitación por 30 min.
2. Se ajustó el pH a 7 con NH_4OH 14 M y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente hasta la formación del gel.
3. Una vez que el coloide fue observado, se dejó envejecer por 3 días.
4. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente en un baño de agua a una temperatura de 70°C .
5. Se homogenizó y pulverizó el polvo obtenido (gel fresco).
6. Se aplicó un tratamiento térmico a 450°C por 4 horas (parámetros establecidos de acuerdo a caracterización por análisis térmico gravimétrico y diferencial en trabajos previos) [21], en una mufla Barnstead Thermolyne 47900.

2.1.2.2. Síntesis del ZnO-Fe₂O₃ (1%) vía sol-gel, utilizando como precursor acetilacetonato de hierro (III):

1. Se incorporó gota a gota una solución de 0.22 gramos de acetilacetonato de hierro (III)/40 mL de isopropanol a una solución de 13.48 gramos de acetato de zinc/210 mL H₂O y se dejó en agitación por 30 min.
2. Se siguieron los pasos 2 al 6 mencionados en la sección 2.1.2.1.

En base a la caracterización del óxido mixto (mapeos de microanálisis elemental por EDAX) sintetizado con los diferentes precursores de hierro, se seleccionó el acetilacetonato para llevar a cabo la síntesis y aplicación del catalizador.

Por otra parte, de acuerdo a estudios previos, donde se evaluó la actividad fotocatalítica del sistema ZnO-Fe₂O₃ 0.1 y 0.5% en la degradación de KCN, se encontró que el óxido mixto con un 0.5% de Fe₂O₃, presentó una mayor actividad fotocatalítica que el TiO₂ Degussa P25 [22], el cual es el semiconductor más utilizado. Sin embargo, no se había estudiado su actividad en la degradación de moléculas orgánicas complejas, razón por la cual, en la presente investigación se seleccionó el ZnO-Fe₂O₃ 0.5% para evaluar su actividad fotocatalítica en la oxidación de plaguicidas como el dicamba y 2,4-D.

Cabe aclarar que una vez evaluada la actividad del fotocatalizador mixto (0.5%) en la degradación de los herbicidas (sección de resultados), se encontró que ésta fue menor a la del ZnO sin modificar, por lo cual se evaluaron otras dos modificaciones del catalizador mixto, incorporando 1 y 3% del óxido férrico.

2.1.3. Síntesis del ZnO-Fe₂O₃ a los diferentes porcentajes de hierro.

Una vez seleccionado el precursor de Fe₂O₃ (acetilacetonato de hierro III) se llevó a cabo la síntesis del óxido mixto a diferentes porcentajes de hierro, como se describe a continuación:

1. Se realiza el procedimiento indicado en la sección 2.1.2.1, las cantidades necesarias de cada precursor así como su nomenclatura para futuras referencias se muestran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Relación de precursores y nomenclatura en la síntesis de ZnO-Fe₂O₃ 0.5 y 3%.

Fotocatalizador	Acetato de Zinc	Acetilacetonato de Hierro (III)	Nomenclatura
ZnO-Fe ₂ O ₃ (0.5%)	13.5 gramos	0.11 gramos	ZF 0.5%
ZnO-Fe ₂ O ₃ (1%)	13.5 gramos	0.22 gramos	ZF 1%
ZnO-Fe ₂ O ₃ (3%)	13.5 gramos	0.66 gramos	ZF 3%

2. Se ajustó el pH entre 7 y 8 con NH₄OH y se mantuvo en agitación por 3 días.
3. Se evaporó el disolvente en un baño de agua a una temperatura de 70°C.
4. Se homogenizó y pulverizó el polvo obtenido (gel fresco).
5. Se aplicó un tratamiento térmico a 450 °C por 4 horas en una mufla Barnstead Thermolyne 47900.

2.1.4. Caracterización de los fotocatalizadores

Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas analíticas:

- Difracción de Rayos X.
- Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa.
- Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a una sonda de análisis elemental EDAX (Energía Dispersiva de Rayos X).
- Análisis textural por adsorción de N₂.
- Espectroscopia de Infrarrojo.
- Espectroscopia Raman.

La descripción de cada técnica se puede encontrar en el apéndice C.

2.1.5. Pruebas fotocatalíticas

Se aplicó un diseño de experimentos factorial fraccionado para la degradación solar de dicamba y de 2,4-D con los catalizadores sintetizados. Las pruebas fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor tipo batch en un simulador solar y con luz solar natural.

Los experimentos en base a este diseño se enlistan en la Tabla 2.2, estableciéndose como variables de respuesta el porcentaje de degradación y el grado de mineralización.

Tabla 2.2. Diseño de experimentos factorial fraccionado 2^{3-1} para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Experimento	Factor 1: pH	Factor 2: Concentración (mg/L)	Factor 3: Cantidad de catalizador (g/L)
1	7 (-1)	20 (1)	0.5 (-1)
2	9 (1)	20 (1)	1.5 (1)
3	9 (1)	5 (-1)	0.5 (-1)
4	7 (-1)	5 (-1)	1.5 (1)

2.1.5.1. Fotocatálisis Heterogénea en el Simulador solar

- Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y se degradaron los herbicidas en su formulación comercial tales como Fortune ® (dicamba) y Hierbamina ® (2,4-D).
- De acuerdo a la Tabla 2.2 se prepararon 500 mL de solución del herbicida correspondiente, ajustando el pH con NaOH 0.1 M.
- Se agregó la cantidad de catalizador correspondiente y bajo agitación, la solución se mantuvo en ausencia de luz durante 30 minutos para permitir la adsorción del herbicida en la superficie del catalizador.
- Transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota de 18 mL correspondiente a $t=0$.
- Posteriormente la solución fue irradiada con luz solar simulada utilizando un simulador solar (SUNTEST, XLS + Heraeus, Alemania), mostrado en la Figura 2.1, el cual está equipado con una lámpara de arco de xenón de 2.2 kW y filtros de restricción de la transmisión de luz por debajo de 290 nm. La potencia de la lámpara se puede ajustar entre 250 y 765 W/m^2 en el intervalo de 290-800 nm (9% corresponde a la radiación UV en el rango de 290 a 400 nm). La radiación

proporcionada por este simulador fue de $30 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$, valor estandarizado para un día soleado.



Figura 2.1. Simulador Solar.

- Es importante mencionar que los herbicidas utilizados en los experimentos eran de formulaciones comerciales, tales como Fortune ® (dicamba) y Hierbamina ® (2,4-D). Se tomaron alícuotas de 18 mL cada 30 minutos las primeras 2 horas y posteriormente cada hora, hasta completar 5 horas de reacción.
- Se llevaron a cabo pruebas control en la degradación del herbicida correspondiente:
 - o Solución del Herbicida / Luz solar, sin catalizador, para estudiar el grado de fotólisis.
 - o Solución del Herbicida / Catalizador, sin luz, para estudiar el proceso de adsorción.

- Se siguió la degradación del herbicida por HPLC en fase reversa-UV-Arreglo de Diodos (Agilent Technologies, serie 1100) utilizando una columna C18 SUPELCO (5 μ m, 150 x 3 mm) y detector UV (λ = 229 nm para 2,4-D y 220 nm para dicamba). La fase móvil fue acetonitrilo: 0.2% (V/V) de ácido acético, pH 3.5 (35:65) a una velocidad de flujo de 0.7 mL/min para 2,4-D. Para dicamba, el eluente fue acetonitrilo: 0.2% (V/V) de ácido acético, pH 3.5 (25:75) a 0.5 mL/min. Las muestras para el análisis de HPLC se prepararon mezclando el herbicida con acetonitrilo en una proporción de 1:1.
- La mineralización fue seguida por la medición del abatimiento del carbono orgánico total (COT) con un analizador Shimadzu TOC-V_{CSH}.
- La evolución de la concentración de iones cloruro y de ácidos carboxílicos se midió utilizando un cromatógrafo iónico Dionex X-600 con detección de conductividad. La columna fue una Dionex IonPac AG11-HC (4 x 250 mm) y la fase móvil usada fue una disolución de NaOH (5 y 100 mM) en un modo de elución por gradiente de acuerdo a la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Fase móvil y condiciones de detección en el cromatógrafo iónico.

Iones	Caudal	Fase móvil (porcentajes)
Cl ⁻	1.5 mL/min	H ₂ O/ NaOH 100 mM (80/20): 0-8 min H ₂ O/ NaOH 100 mM (65/35): 8-15 min
Acetato, formiato y oxalato	1.5 mL/min	H ₂ O/ NaOH 5 mM (80/20): 0-8 min H ₂ O/ NaOH 5 mM (80/20): 8-18 min H ₂ O/ NaOH 100 mM (85/15): 18-28 min H ₂ O/ NaOH 100 mM (70/30): 28-38 min

2.1.5.2. **Fotocatálisis Heterogénea con luz solar natural en reactor tipo batch**

Se evaluó la actividad del óxido mixto con porcentajes de incorporación mayores (1 y 3%) en la degradación de 2,4-D en un reactor solar tipo batch a nivel laboratorio;

- Se prepararon 500 mL de una solución del herbicida (50 mg/L) y se colocó en un vaso de precipitado de vidrio de 600 mL añadiendo la cantidad de catalizador correspondiente.
- El reactor se dejó bajo agitación constante en ausencia de luz durante 30 minutos para permitir la adsorción del herbicida en la superficie del catalizador.
- Transcurrido este tiempo se colocó el reactor sobre una plancha de agitación a la luz del sol, como se muestra en la Figura 2.2 y se tomó una alícuota de 21 mL correspondiente a $t=0$.
- El tiempo de reacción fue de 5 horas, tomando muestras del reactor cada 30 minutos.
- El seguimiento de la degradación se monitoreó por HPLC en fase reversa (Perkin Elmer Series 200) utilizando una columna C18 Phenomenex (250 x 4.60 mm x 5 μ m) y detector UV ($\lambda = 229$ nm para 2,4-D y 220 nm para dicamba). La fase móvil fue acetonitrilo: 0.2% (V/V) de ácido acético, pH 3.5 (50:50) y una velocidad de flujo de 1 mL/min para la detección de ambos herbicidas.
- El seguimiento de la disminución del Carbono Orgánico Total (COT) se realizó en un analizador Shimadzu TOC-V_{CSH}.

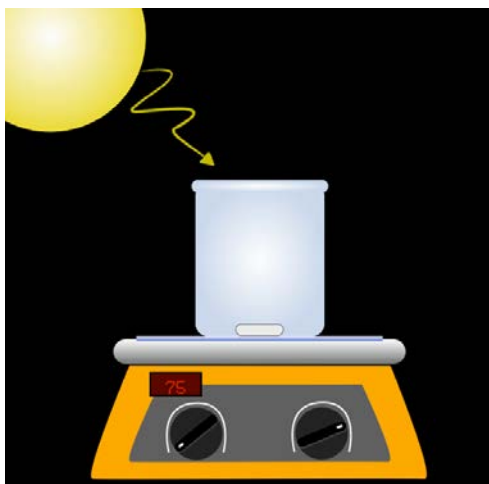


Figura 2.2. Representación del reactor tipo batch para efectuar los ensayos de degradación con luz solar.

Durante el tiempo de la reacción se midió la radiación solar UV y Visible con un radiómetros Mannix UV-340 y Daystar meter respectivamente. Las unidades de dicha radiación se midieron en W/m^2 .

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.2.1. Selección del precursor de Fe_2O_3 en la síntesis de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (1%)

Como ya se mencionó anteriormente, para la síntesis del $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 1%, se utilizaron 2 precursores del óxido de hierro (III): isopropóxido de hierro (III) y acetilacetonato de hierro (III), las claves de los sólidos para futuras referencias serán $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Is}$ y $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ac}$, respectivamente.

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X, SEM/EDAX y Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa y análisis textural. Al realizar los análisis correspondientes, se seleccionó el precursor con el cual los sólidos obtenidos posean características más adecuadas para ser utilizados en la degradación de cada uno de los herbicidas.

2.2.1.1. Difracción de Rayos X en polvos

En la Figura 2.3 se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores obtenidos después de calcinar a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, en donde se observan las reflexiones características a la fase cristalina zincita del ZnO [68].

Las reflexiones del Fe_2O_3 no se observan debido a que por esta técnica no se detectan concentraciones menores al 5%.

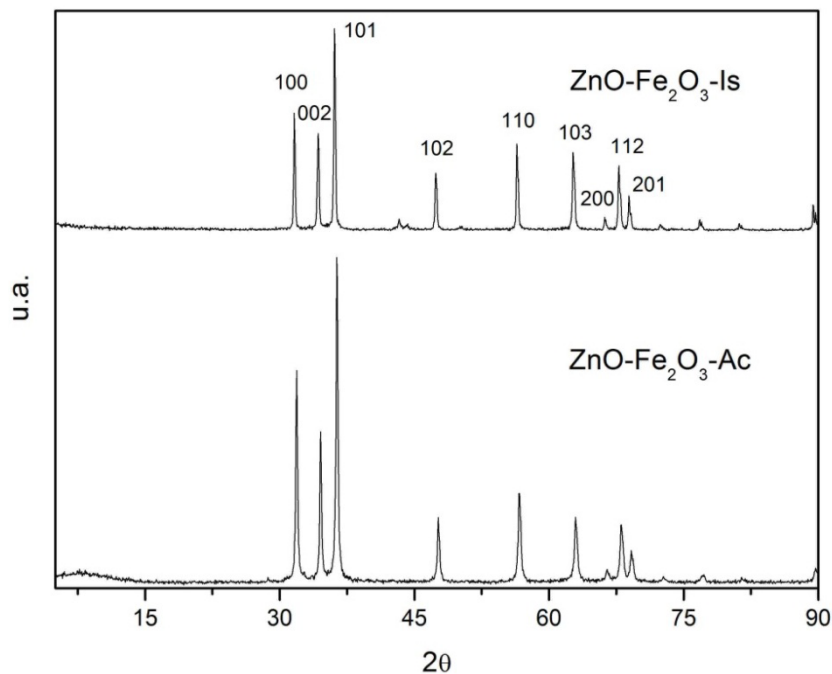


Figura 2.3. Difractogramas de ZnO-Fe₂O₃ 1% obtenido a partir de los distintos precursores.

2.2.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido / EDAX

La Figura 2.4 muestra las imágenes de SEM del ZnO-Fe₂O₃-Is, utilizando isopropóxido de hierro (III) como precursor del Fe₂O₃, en las cuales se aprecia una morfología y tamaño de partícula irregular del orden de micras.

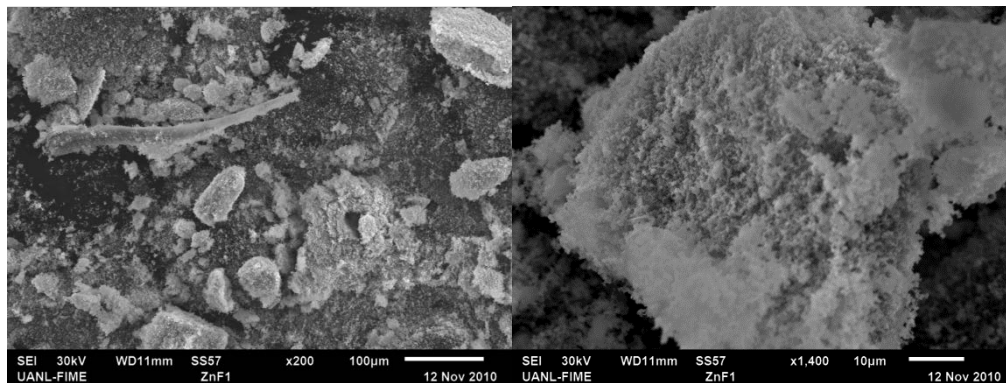


Figura 2.4. Micrografías de ZnO-Fe₂O₃-Is.

En la Figura 2.5 se muestran los mapeos realizados por EDAX del mismo compuesto, la distribución de los átomos no es homogénea, observándose aglomeraciones de hierro (III) separadas de la estructura de óxido de zinc (Figura 2.5 d), lo que resulta en un porcentaje de hierro de 4.9%, muy superior al 1% esperado (Tabla 2.4).

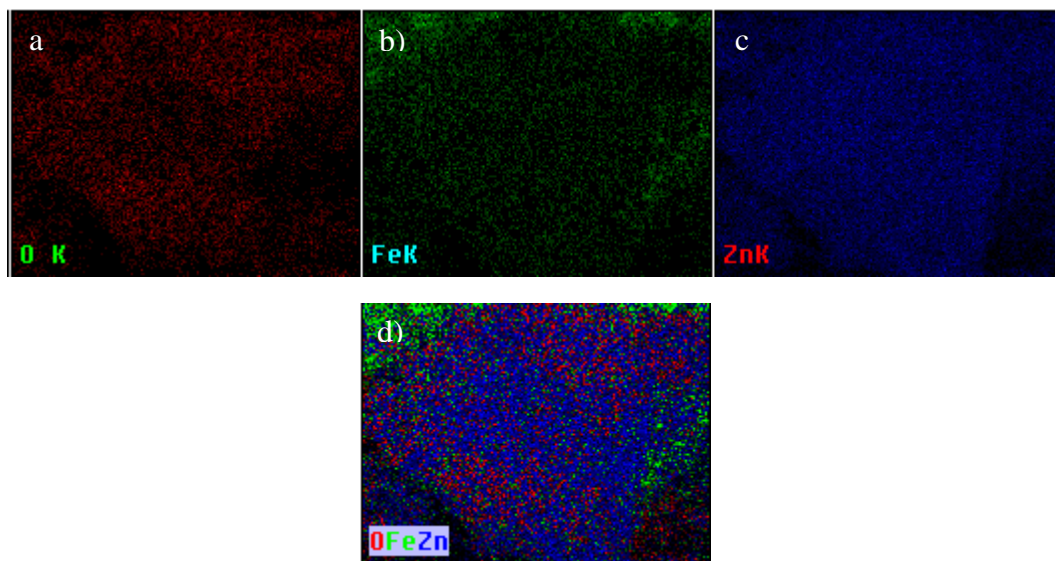


Figura 2.5. Mapeos de microanálisis elemental por EDAX para el catalizador ZnO-Fe₂O₃-Is. Distribución de átomos de: a) Oxígeno, b) Hierro, c) Zinc y d) O, Fe y Zn.

En la Figura 2.6 se muestra la micrografía correspondiente a ZnO-Fe₂O₃-Ac, las partículas presentan un tamaño que oscila alrededor de los 100nm, éstas presentan una morfología y crecimiento de partícula tipo hexagonal, similar a las características morfológicas del ZnO. De acuerdo al resultado del microanálisis elemental (Figura 2.7), la distribución para todos los elementos es homogénea en toda la estructura, obteniéndose en éste caso, una composición de 1.29%, similar al porcentaje de Fe₂O₃ esperada del 1% (Tabla 2.4).

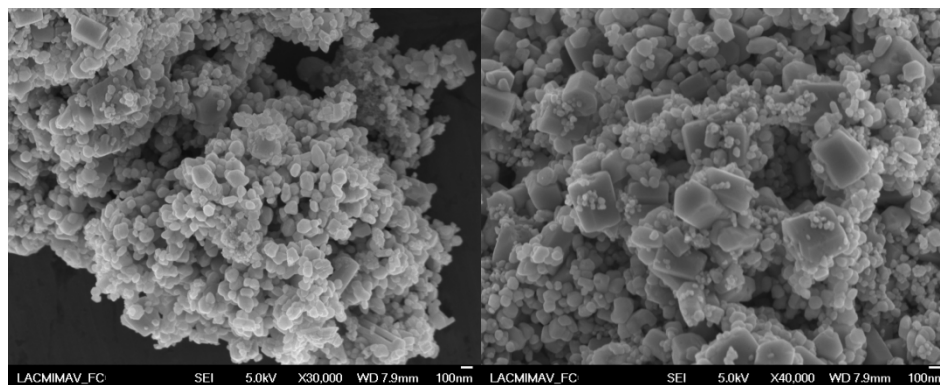


Figura 2.6. Micrografías de ZnO-Fe₂O₃-Ac.

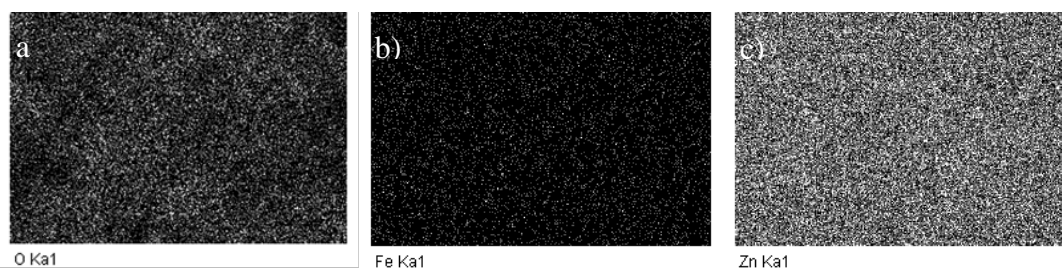


Figura 2.7. Mapeos de microanálisis elemental por EDAX para el catalizador ZnFe₂O₃-Ac. Distribución de átomos de: a) Oxígeno, b) Hierro, c) Zinc.

Tabla 2.4. Porcentajes de hierro obtenido por SEM-EDAX.

Fotocatalizador	% Fe síntesis	% Fe Análisis Elemental
ZnO-Fe ₂ O ₃ -Is	1	4.9
ZnO-Fe ₂ O ₃ -Ac	1	1.29

Al comparar los resultados obtenidos, se observa que el semiconductor sintetizado con acetilacetonato de hierro presenta una mejor distribución elemental y una morfología definida. Por el contrario, la rapidez con la que se hidroliza el isopropóxido de hierro (III) determina la obtención de los aglomerados de óxido de hierro (III), observados separadamente del ZnO por EDAX.

En el proceso sol-gel, el tipo de precursor utilizado y las condiciones de síntesis determinan la velocidad de la etapa de hidrólisis y condensación, los alcóxidos se hidrolizan rápidamente en presencia de agua, dependiendo además del número átomos de carbonos de la cadena, ya que los alcóxidos de cadena más corta se hidrolizan más rápidamente que los de cadena larga o ramificada; razón por la cual, en la síntesis del óxido mixto utilizando como precursor el isopropóxido de hierro, éste se hidroliza rápidamente, propiciando la precipitación del Fe_2O_3 antes que el precursor del ZnO se hidrolice totalmente, lo cual da como resultado que se forme el óxido de Zinc en menor cantidad [69,70].

2.2.1.3. Análisis textural

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 , se calculó el área superficial específica de los catalizadores obtenidos utilizando el método BET. En la Tabla 2.5 se presentan los valores de área superficial específica de los sólidos en comparación con el ZnO sintetizado por sol-gel.

Tabla 2.5. Valores de área superficial específica de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (1%) y ZnO sol-gel.

Fotocatalizador	Área Superficial (m^2/g)
ZnO- Fe_2O_3 -Is	11.0
ZnO- Fe_2O_3 -Ac	4.98
ZnO sol-gel	18.5

En la Figura 2.8 se observa la isoterma de adsorción de N_2 correspondiente a ZnO- Fe_2O_3 -Ac, la cual no presenta lazo de histéresis. El ZnO- Fe_2O_3 -Is y el ZnO sol-gel presentaron isotermas similares.

El resultado del análisis textural mostró un aumento en el área superficial al incorporar Fe_2O_3 partiendo de isopropóxido de hierro (III) como precursor, debido a que el Fe_2O_3 se encuentra como una mezcla y no incorporado en la red del ZnO, de acuerdo a los análisis de SEM/EDAX, sin embargo, al utilizar como precursor al acetilacetonato de hierro (III), el valor del área superficial del óxido mixto es similar respecto al ZnO sol-gel, como consecuencia de una mejor distribución del Fe_2O_3 en la red del sólido.

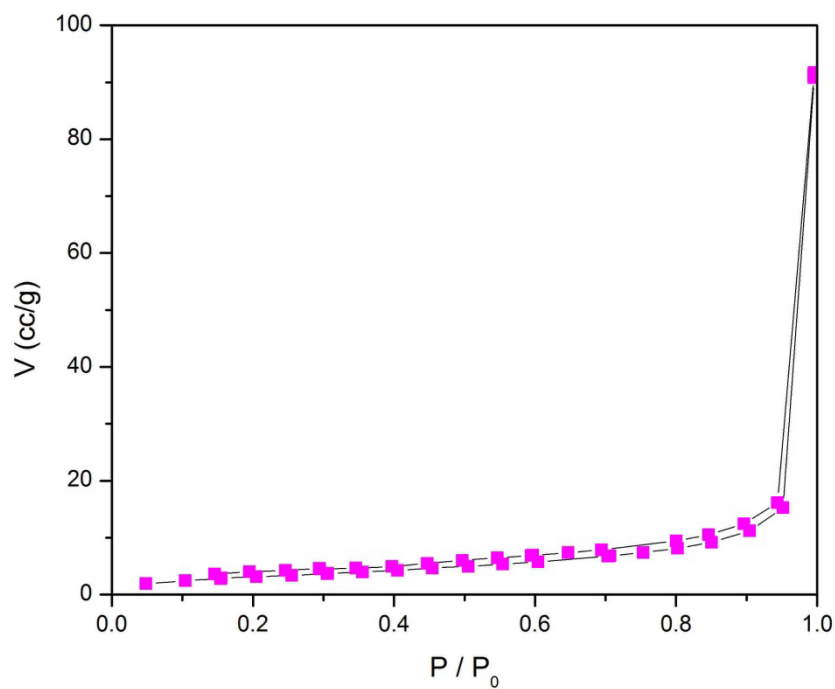


Figura 2.8. Isotherma de adsorción de N_2 del ZnO- Fe_2O_3 -Ac.

2.2.1.4. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

Los valores de la E_g de los sólidos sintetizados fueron calculados a partir de la función modificada de Kubelka-Munk (Figura 2.9) y se muestran en la Tabla 2.6, donde se puede observar un borde de absorción por debajo de 3.2 eV, la cual corresponde al proceso de transferencia de carga de la banda de valencia a la banda de conducción del óxido semiconductor [36]. Esta señal es asignada al borde de absorción del ZnO y se puede observar un ligero corrimiento hacia regiones de menor energía, con respecto al valor teórico de óxido de zinc reportado en literatura (3.3 eV) [54,71]. Este desplazamiento es atribuido a la incorporación de Fe_2O_3 , de acuerdo a reportes previos referentes a semiconductores mixtos [72-75]. El catalizador ZnO- Fe_2O_3 -Is presenta un desplazamiento mayor debido a que presenta un mayor porcentaje de incorporación de la impureza de acuerdo al análisis EDAX obtenido. Sin embargo, el valor de E_g no es determinante para la actividad fotocatalítica, se tienen que considerar de igual manera otros parámetros, como el área superficial específica, el grado de hidroxilación del catalizador, así como los defectos que se producen en el material derivados del método de síntesis y del tratamiento térmico aplicado.

Tabla 2.6. Valores de E_g de ZnO y ZnO- Fe_2O_3 .

Fotocatalizador	E_g (eV)
ZnO- Fe_2O_3 -Is	2.78
ZnO- Fe_2O_3 -Ac	2.99
ZnO sol-gel	3.2

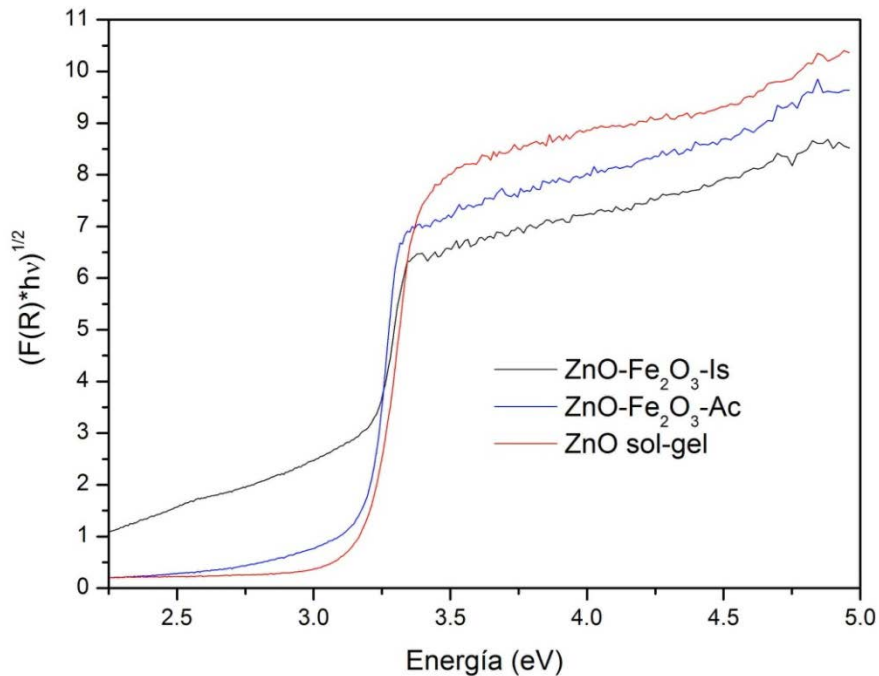


Figura 2.9. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g del catalizador ZnO-Fe₂O₃.

De acuerdo a los resultados obtenidos se seleccionó al acetilacetato de hierro III como precursor del óxido férrico en la síntesis de ZnO-Fe₂O₃ 0.5% para realizar la degradación de los herbicidas por fotocatalisis heterogénea.

2.2.2. Caracterización de ZnO-Fe₂O₃ (0.5 y 3%)

2.2.2.1. Difracción de Rayos X en polvos

En la Figura 2.10 se muestran los patrones de difracción de los óxidos mixtos preparados con el 0.5 y 3% de incorporación de Fe, en donde se pueden observar las reflexiones correspondientes a la fase zincita [68].

Como se mencionó anteriormente, las reflexiones del Fe₂O₃ no se observan debido a que por esta técnica no se detectan concentraciones menores al 5%.

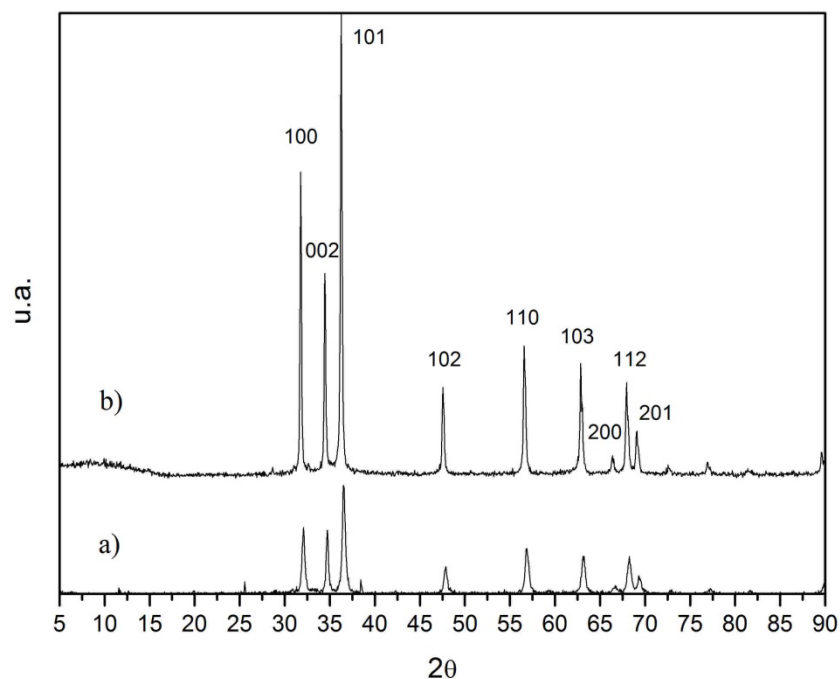


Figura 2.10. Difractogramas de: a) ZF 0.5 % y b) ZF 3 %.

En la Figura 2.11 se observa el difractograma de ambos catalizadores comparado con el patrón de difracción del ZnO sol-gel, en un intervalo de 30 a 40 de 2θ, que es la región donde se encuentran los picos más intensos y cuyos planos corresponden a (100),

(002) y (101), en dicha figura se puede observar que a mayor concentración de la impureza (3%), la intensidad de los picos aumenta debido al crecimiento de los cristalitos y se obtiene además un material con mayor cristalinidad [76].

En el difractograma correspondiente al ZF 0.5 % se observa un desplazamiento hacia valores mayores de 2θ , indicando que el Fe_2O_3 está incorporado dentro de la red cristalina del ZnO, ya que el radio iónico de Fe^{3+} (0.64 Å) es menor que el de Zn^{2+} (0.74 Å) [76, 77, 78], provocando deformación en la estructura. Con respecto al ZF 3% no se observa dicho desplazamiento, posiblemente debido a que a un mayor porcentaje de la impureza, esta queda superficialmente.

De manera general, los iones Zn^{2+} de los sitios de zinc regulares (Zn_{Zn}) pueden migrar hacia las superficies libres, mientras que los iones Fe^{3+} se difunden en la superficie del ZnO. Ambas especies de iones se pueden difundir vía vacancias de zinc, así como vía sitios intersticiales [76].

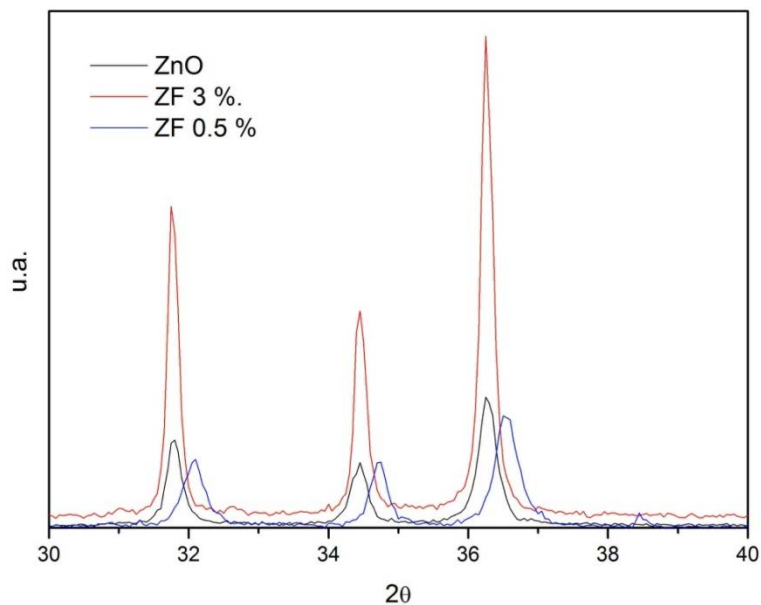


Figura 2.11. Difractogramas de ZnO, ZF 0.5 % y ZF 3%.

A partir de estos patrones de difracción se calculó el tamaño de cristalito por la ecuación de Scherrer (Tabla 2.7). Se puede observar que en ambos casos se obtienen cristalitos con tamaño por debajo de los 50 nm, debido principalmente al método de síntesis seleccionado, ya que se sabe que la síntesis de materiales por el método sol-gel se caracteriza por la formación de cristales de tamaño nanométrico que tienden a aglomerarse.

Tabla 2.7. Tamaño de cristalito de los fotocatalizadores.

Fotocatalizador	Tamaño de cristalito (nm)
ZF 0.5%	24
ZF 3%	42

2.2.2.2. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

El valor de E_g de los sólidos se calculó a partir de la función modificada Kubelka Munk y en la Tabla 2.8 se presentan los resultados de los óxidos mixtos en comparación con ZnO sintetizado vía sol-gel.

Tabla 2.8. Valores de E_g de ZnO y ZnO-Fe₂O₃

Fotocatalizador	E_g (eV)
ZnO sol-gel	3.2
ZF 0.5%	2.98
ZF 3%	2.8

De acuerdo a los valores calculados de E_g , se observa que en ambos catalizadores mixtos se presenta un corrimiento hacia regiones de menor energía correspondientes a la

región del Visible ($\lambda > 400$ nm) en el espectro electromagnético, derivándose en la posibilidad de aprovechar la luz solar como fuente de energía en la fotocatalisis heterogénea. Se puede apreciar que una mayor incorporación de óxido propicia que la disminución del valor de E_g sea más notable, lo cual concuerda con estudios previos reportados para este fenómeno [67].

2.2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido / EDAX

En las Figuras 2.12 y 2.13 se muestran las micrografías obtenidas de los catalizadores ZF 0.5% y ZF 3%.

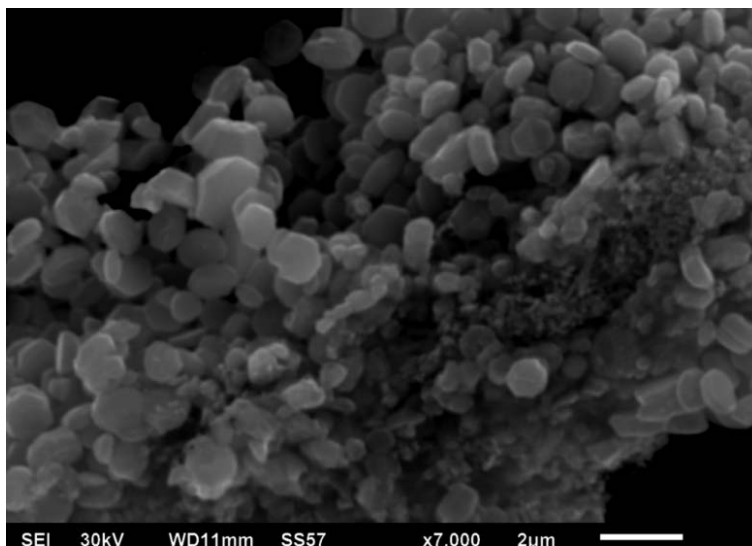


Figura 2.12. Micrografía del fotocatalizador ZF 0.5%.

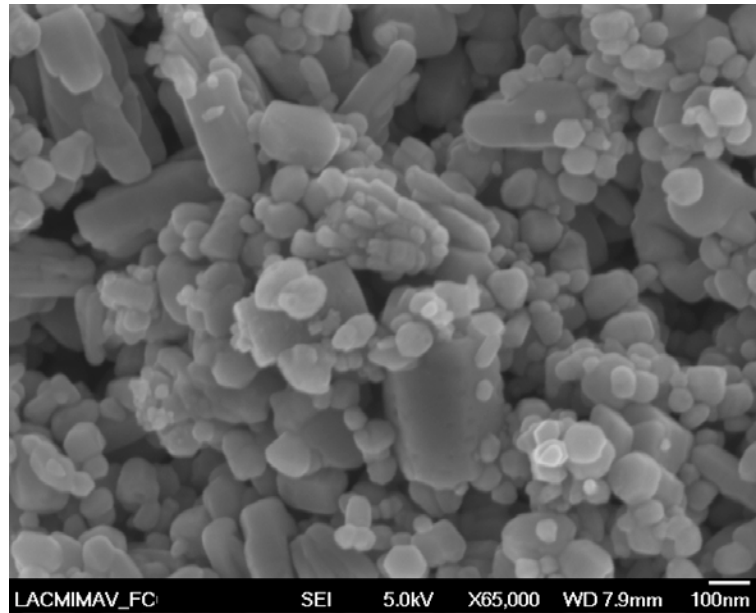


Figura 2.13. Micrografía del fotocatalizador ZF 3%.

Con la incorporación de 0.5% se obtiene una morfología definida, típica para la zincita, con un tamaño de partícula regular de alrededor de $1\mu\text{m}$ (Figura 2.12). La incorporación de una mayor cantidad de Fe_2O_3 provoca un cambio en la morfología de las partículas, observándose en la Figura 2.13 partículas con tamaño superior a los 100 nm con bordes redondeados. Se pueden identificar además diferentes morfologías para los agregados de partículas, principalmente prismas alargados con base irregular.

En la Tabla 2.9 se muestran los porcentajes de incorporación de Fe promedio obtenidos del Análisis Elemental realizado a los catalizadores sintetizados:

Tabla 2.9. Porcentajes de hierro obtenido por SEM-EDAX de los catalizadores.

Fotocatalizador	% Fe síntesis	% Fe Análisis Elemental
ZnO-Fe ₂ O ₃	0.5	0.58
	3	2.77

Considerando los valores obtenidos de análisis elemental, se observa que en ambos casos se logra una composición muy próxima a la esperada, debido en gran medida al método de síntesis empleado, ya que el método sol-gel permite la obtención de materiales estructurales con una pureza especialmente alta, excelente homogeneidad, y composiciones que son inaccesibles por los métodos convencionales [79].

2.2.2.4. Análisis textural

El valor del área superficial se calculó para cada fotocatalizador a partir de las isotermas de adsorción de N₂ por el método Brunauer–Emmett–Teller (BET). En la Tabla 2.10 se muestran los resultados para los óxidos mixtos sintetizados, así como para ZnO sol-gel. Se obtuvieron isotermas de adsorción similares a las presentadas en la Figura 2.8, donde se puede observar una isoterma tipo IV con ausencia de lazo de histéresis, lo que indica la presencia de mesoporos y macroporos.

Tabla 2.10. Valores de área superficial específica de los óxidos mixtos y ZnO sol-gel.

Fotocatalizador	Área Superficial (m²/g)
ZF 0.5%	13.9
ZF 3%	32.2
ZnO sol-gel	18.5

El área superficial y el tamaño de poro determinan la accesibilidad de los sitios activos, lo cual, generalmente es asociado a la actividad y selectividad del catalizador. En ambos catalizadores se presenta un área superficial mayor que el ZnO sol-gel, lo cual mejorará su actividad fotocatalítica con respecto al ZnO sin modificar ya que una

elevada área superficial favorece el proceso de la fotocatalisis heterogénea ya que, por tratarse de un fenómeno superficial, se incrementa la capacidad para adsorber al contaminante y la transferencia de las cargas fotogeneradas. Así mismo, se puede observar que la incorporación de un mayor porcentaje de Fe_2O_3 da como resultado un material con mayor área superficial ($32.2 \text{ m}^2/\text{g}$).

La distribución del tamaño de poro de cada uno de los sólidos (ZF 0.5 y 3%) se evaluó empleando el modelo Barrett–Joyner–Halenda (BJH) y las gráficas correspondientes se muestran en la Figura 2.14.

En el catalizador ZF 0.5%, el tamaño de los poros se distribuye en un intervalo de 1 a 186 nm correspondiente a mesoporos y macroporos, concentrándose el diámetro en poros de 15 y 186 nm. Con respecto al sólido ZF 3%, el intervalo del tamaño de poros es de 1 a 318 nm, teniendo máximos correspondientes a 10 y 318 nm.

Considerando el valor del diámetro de los mesoporos ($<50 \text{ nm}$), el catalizador ZF 3% posee un mayor volumen con un diámetro de poro menor, reflejándose en un valor de área superficial mayor.

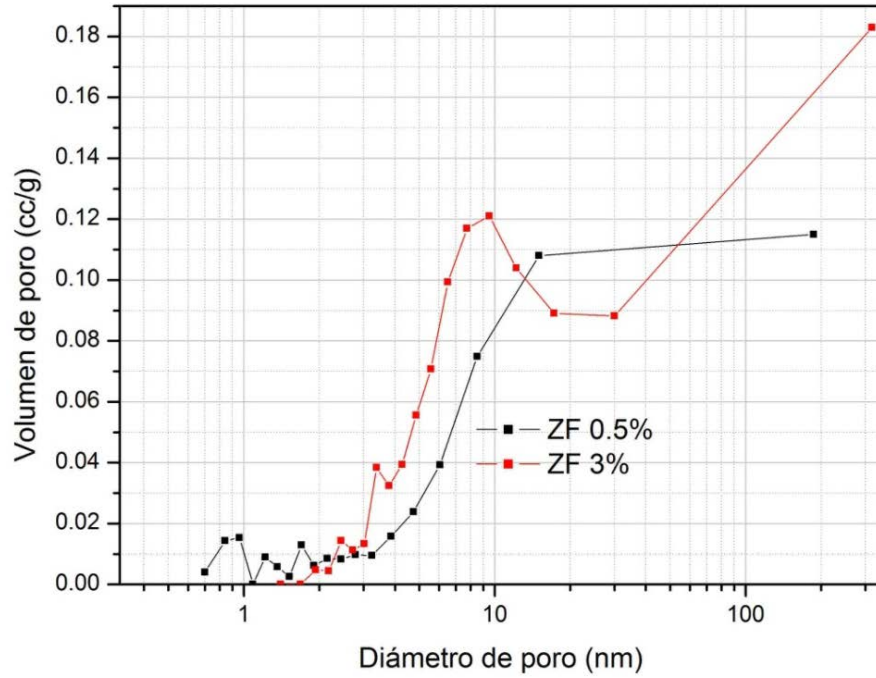


Figura 2.14. Distribución de tamaño de poro de ZF 0.5 y 3 %.

En la Tabla 2.11 se presenta un resumen de los resultados de los análisis de caracterización.

Tabla 2.11. Caracterización de los óxidos mixtos sintetizados (0.5 y 3%).

Fotocatalizador	% Fe incorporado	Tamaño de cristalito (nm)	Eg (eV)	Área Superficial (m ² /g)
ZF 0.5%	0.58	24	2.98	13.9
ZF 3%	2.77	42	2.8	32.2

2.2.2.5. Espectroscopia Infrarroja

La Figura 2.15 muestra los espectros de FTIR de los xerogeles (geles frescos) de óxido de zinc modificado con 0.5 y 3% de Fe_2O_3 , en los cuales se aprecia la banda característica de los grupos OH^- a $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, siendo en el fotocatalizador sensibilizado con 0.5% donde se presenta con mayor intensidad.

Se observa además, que en la región comprendida entre los $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ se presentan señales correspondientes a las vibraciones producidas por los enlaces C-H de los grupos acetato y acetilacetato utilizados como precursores y que se encuentran ocluidos en el sólido [80].

Así mismo, la banda ubicada alrededor de 1020 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C-O de alcoholes primarios.

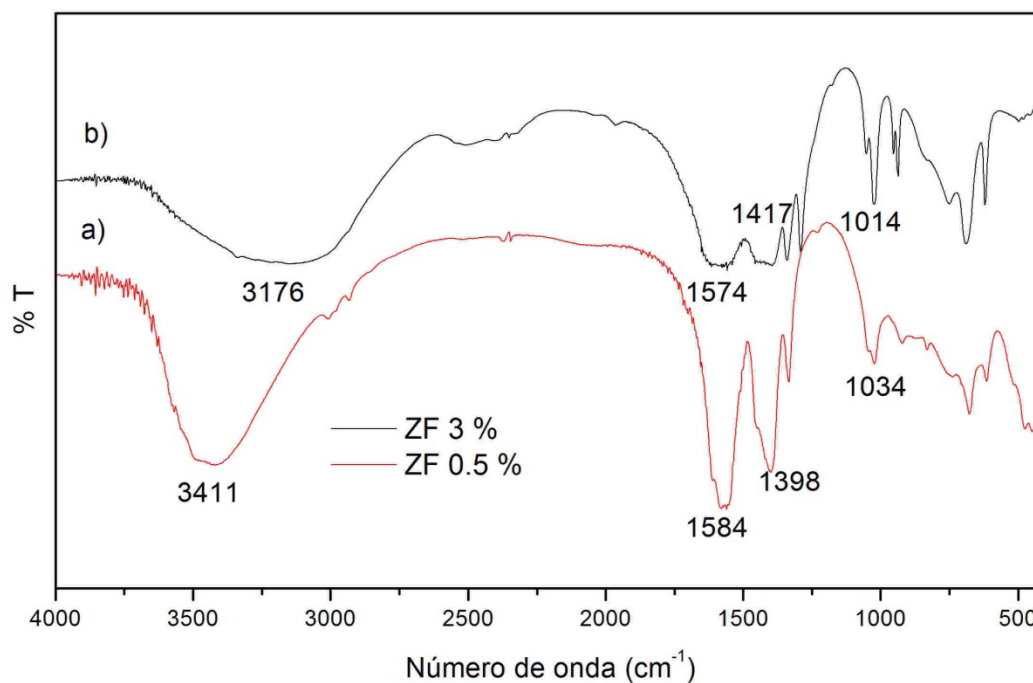


Figura 2.15. Espectros FTIR: a) ZF 0.5% y b) ZF 3%.

Los espectros FTIR de los sólidos tratados térmicamente se muestran en la Figura 2.16, la banda característica de los grupos OH^- permanece en ambos sólidos, sin embargo, se encuentra desplazada a regiones de mayor energía (3400 cm^{-1}), lo que indica que estos grupos se encuentran enlazados químicamente en la red del sólido [81].

A energías comprendidas entre 400 y 600 cm^{-1} pueden apreciarse las bandas correspondientes a los enlaces metal-oxígeno (M-O), Zn-O (450 cm^{-1}) y Fe-O (560 cm^{-1}) [82], observándose un solapamiento de dichas bandas. En ambos espectros se presenta una banda alrededor de 2300 cm^{-1} correspondiente a los movimientos vibracionales de CO_2 presente en el medio.

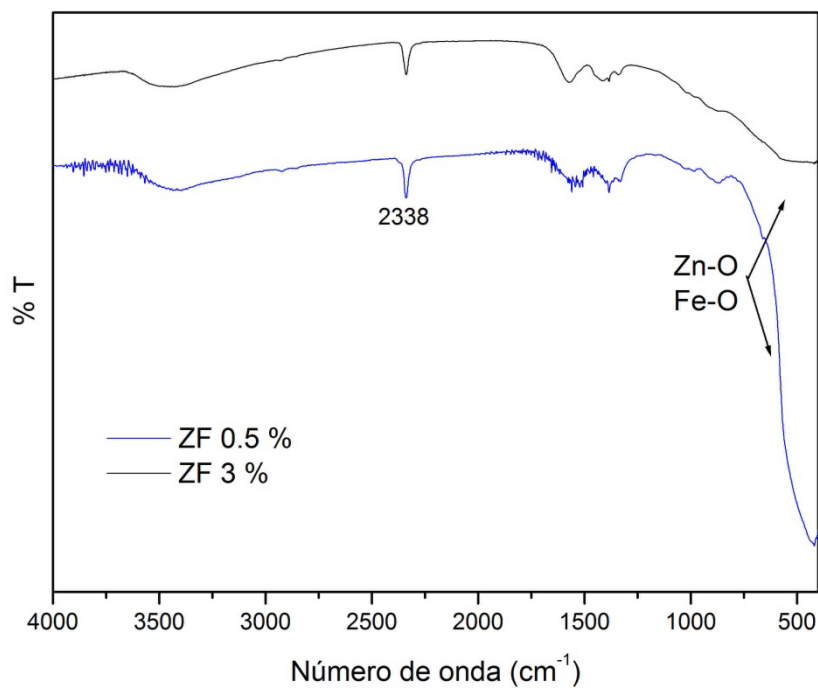


Figura 2.16. Espectros FTIR de los sólidos tratados térmicamente.

2.2.2.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se utilizó como una técnica complementaria para el estudio de los niveles de energía moleculares. Debido a que las reflexiones del Fe_2O_3 en el patrón de difracción no se observaron, se realizó el análisis Raman con el fin de identificar los modos vibracionales de Fe_2O_3 incorporado en el ZnO, específicamente con menor incorporación de hierro (ZF 0.5%).

La estructura wurtzita pertenece al grupo espacial $C6v$ y de acuerdo con la teoría de grupos, los fonones ópticos en el punto de Γ de la zona de Brillouin son $A_1 + 2 B_1 + E_1 + 2E_2$ [83]. Los modos A_1 , E_1 y $2E_2$ son activos en Raman mientras que $2B_1$ es silencioso. Los modos de fonones no polares, E_2 , tienen dos frecuencias: E_2 (bajo), asociada con las vibraciones no polares de la subred de átomos de Zn más pesados y el modo E_2 (alto) con átomos de oxígeno más ligeros.

El espectro Raman para el catalizador ZF 0.5% se muestra en la Figura 2.17. El pico localizado a 435 cm^{-1} puede ser asignado al modo vibracional E_2 (alto), el cual es un pico característico de la fase hexagonal wurtzita. En el ZnO, este modo vibracional está situado a 439 cm^{-1} [84]. El desplazamiento al rojo es debido al efecto de la incorporación del óxido férrico [85]. Adicionalmente, en el espectro Raman se observa otro pico a 325 cm^{-1} , que corresponde a una marca de dispersión multifonónica (2LO) [86]. No se presentan señales por encima de los 1200 cm^{-1} correspondientes al óxido de zinc, sin embargo, se observa un pico ancho a 1330 cm^{-1} atribuido a la vibración del segundo armónico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [87 - 90]. Se ha reportado que el pico se vuelve ancho y sin forma cuando la concentración del precursor decrece, hay una disminución del tamaño de

partícula del material, lo que sugiere que el óxido férrico ha sido incorporado en tamaño nanométrico [91].

Los picos Raman característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reportados en literatura a 225, 245, 292, 411 y 611 cm^{-1} no se observan debido al solapamiento con los picos principales del ZnO.

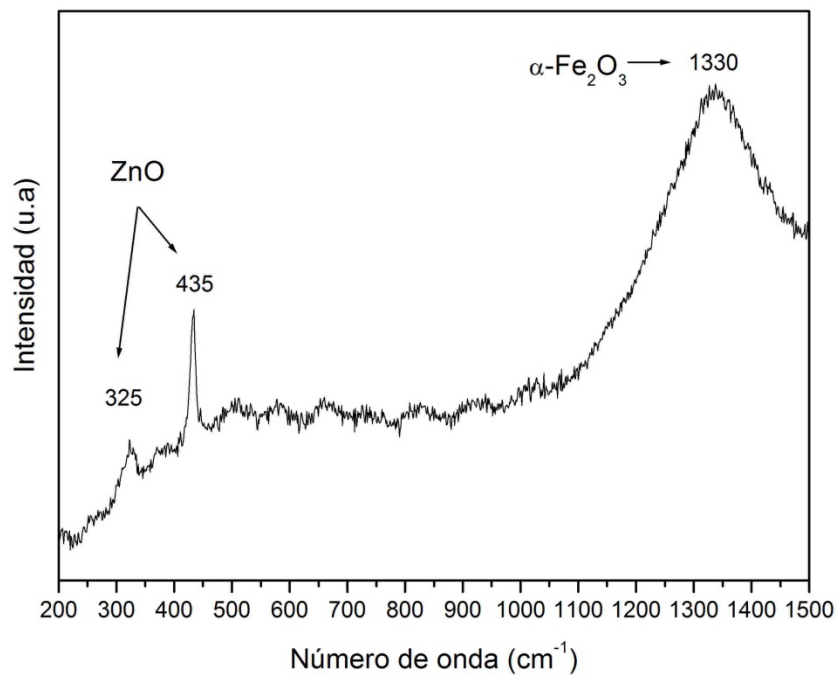


Figure 2.17. Espectro Raman de ZF 0.5 %.

2.2.3. Pruebas Fotocatalíticas con ZnO-Fe₂O₃ (0.5%) en el simulador solar.

Se llevaron a cabo los experimentos planteados del diseño de experimentos propuesto (Tabla 2.2) utilizando el óxido mixto ZF 0.5% en un simulador solar (SUNTEST, XLS + Heraeus, Alemania). Es importante mencionar que los herbicidas a degradar son de formulaciones comerciales, tales como Fortune® (dicamba) y Hierbamina® (2,4-D).

En la Figura 2.18 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica del óxido mixto en la degradación de 2,4-D y dicamba, donde se puede observar que cuando se trabaja con una concentración inicial de los herbicidas de 5 mg/L el porcentaje de degradación alcanzado fue del 100 % (Tabla 2.12). En dicha figura se muestran también los experimentos para determinar el grado de fotólisis de los herbicidas y de esta manera evaluar el efecto de la radiación UV sobre la molécula orgánica.

Tabla 2.12. Porcentajes de degradación y mineralización de los herbicidas con ZF 0.5%.

Exp.	Condiciones	Porcentaje de degradación (300 min)		Porcentaje de mineralización (300 min)	
		Dicamba	2,4-D	Dicamba	2,4-D
1	pH 7; 20 mg/L herb; 0.5 g/L cat	77	88	31	14
2	pH 9; 20 mg/L herb; 1.5 g/L cat	65	95	14	28
3	pH 9; 5 mg/L herb; 0.5 g/L cat	100	100	39	47
4	pH 7; 5 mg/L herb; 1.5 g/L cat	100	100	54	57

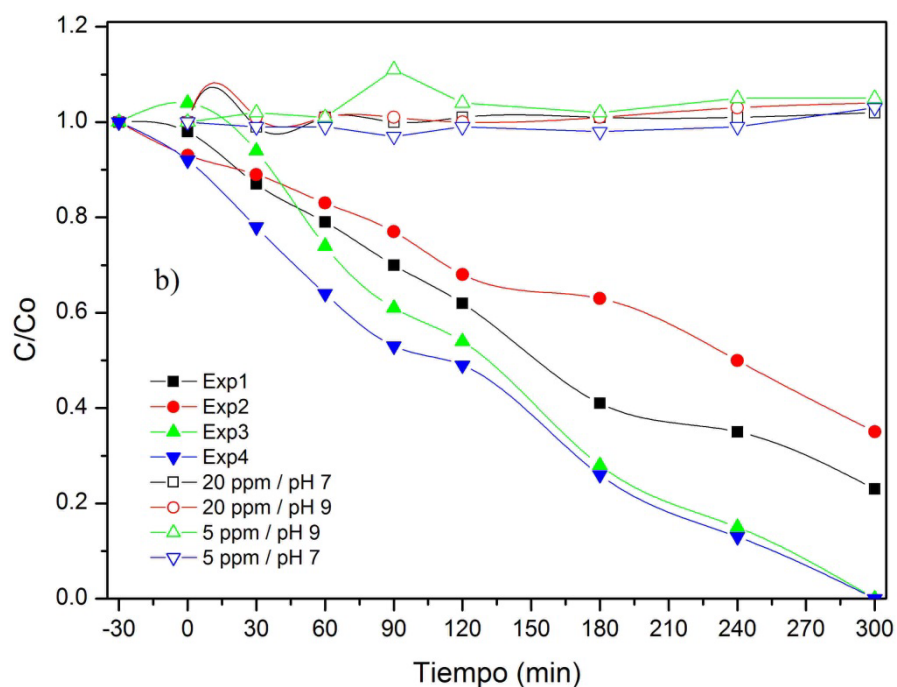
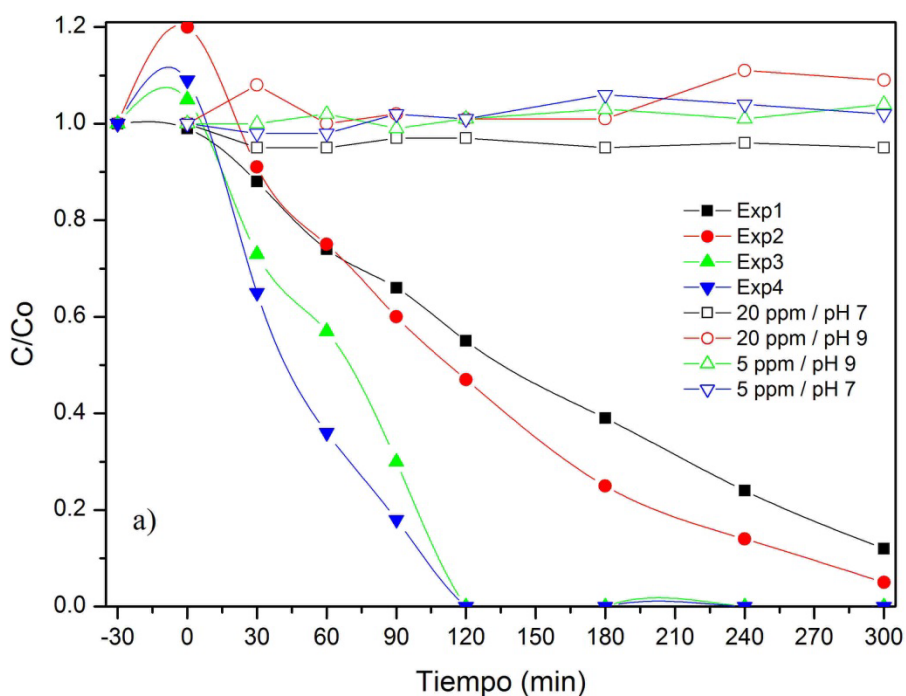


Figura 2.18. Concentración vs tiempo de iluminación de a) 2,4-D, b) Dicamba con ZF 0.5%. Blancos correspondientes a fotólisis. Exp. 1: pH 7, 20 mg/L de herbicida y 0.5 g/L catalizador. Exp. 2: pH 9, 20 mg/L de herbicida y 1.5 g/L catalizador. Exp. 3: pH 9, 5 mg/L de herbicida y 0.5 g/L catalizador. Exp. 4: pH 7, 5 mg/L de herbicida y 1.5 g/L catalizador.

Considerando el pKa de cada uno de los herbicidas, pKa = 1.87 para dicamba [92] y pKa = 2.73 para 2,4-D [93] al pH de la solución (7 y 9), ambas moléculas se encuentran cargadas negativamente. Por otra parte, el punto de carga cero del ZnO es entre 9.0 y 9.5 [94], por lo cual a pH 7 predominan las cargas positivas en la superficie del catalizador, mientras que a pH alcalino (pH 9) el sólido no posee carga superficial neta.

Es bien sabido que la atracción electrostática o la repulsión entre la superficie del catalizador y la molécula orgánica se lleva a cabo, dependiendo de la forma iónica del compuesto orgánico (aniónica o catiónica) y, en consecuencia mejora o inhibe la eficiencia en la fotodegradación [95]. En este caso, para una concentración de herbicida inferior (5 mg/L), el pH 7 de la solución acuosa aumenta la actividad fotocatalítica del catalizador modificado.

Sin embargo, las propiedades electrostáticas del catalizador no describen completamente el comportamiento fotocatalítico del sólido como una función del pH, se deben de considerar otros parámetros, como la naturaleza y concentración del sustrato. En este contexto, en una concentración elevada de ambos contaminantes (20 mg/L), la eficiencia de la degradación disminuye, cuando la concentración de sustrato es alta, la eficiencia fotónica disminuye y la superficie del catalizador se satura [96].

A partir de los resultados previos del diseño de experimentos factorial fraccionado, cuyo uso permite encontrar con un número mínimo de experimentos, las mejores condiciones experimentales para la degradación de un contaminante [97], en el presente estudio, el pH óptimo de degradación, la dosificación del catalizador, para una determinada concentración inicial de herbicida, se encontraron mediante el uso de

función de deseabilidad compuesta para determinar el óptimo conjunto de la degradación y mineralización. En el diseño fraccionado se consideraron dos niveles para cada factor (bajo y alto). El porcentaje de degradación y de mineralización a 300 min de reacción se tomaron como el factor de respuesta (y). El análisis de multirespuesta se realizó empleando el software Minitab, versión 16.

2.2.3.1. Análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado con el catalizador ZnO-Fe₂O₃ (0.5%)

Cuando se trabaja con múltiples variables de respuesta independientes, la obtención del óptimo queda sujeta al espacio común de soluciones. Si se construye una función de deseabilidad para cada variable respuesta y luego se calcula la media geométrica de los valores de las funciones para cada una de las condiciones en el diseño, entonces, aquellos valores de deseabilidad próximos al uno corresponderán a las mejores soluciones factibles [98].

Para el caso del ZnO-Fe₂O₃, las funciones de deseabilidad reportan que los óptimos para el porcentaje de degradación y de mineralización de 2,4-D se obtienen con una concentración de catalizador de 1.5 g/L, concentración inicial de contaminante 5 mg/L y pH 9, obteniéndose así porcentajes de degradación y de mineralización de 100 y 77.6%, respectivamente. La deseabilidad en este punto es de 0.9416 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 1.000 y a la mineralización de 0.8866 (Figura 2.19).

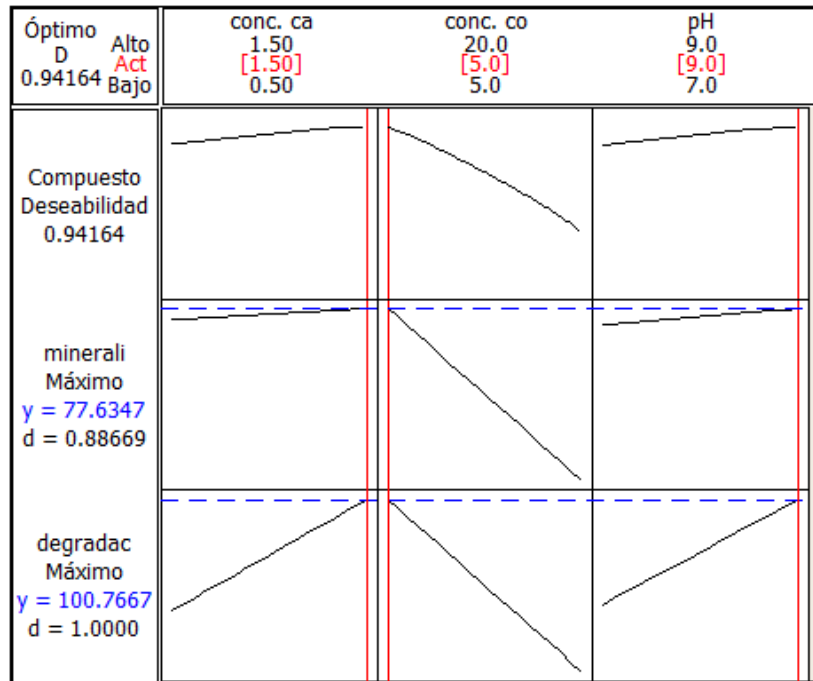


Figura 2.19. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en 2,4-D.

Para el caso de dicamba, los condiciones óptimas se obtienen con una concentración de catalizador de 0.5 g/L, concentración inicial de contaminante 5 mg/L y pH 7, obteniéndose así porcentajes degradación y de mineralización estimados de 100 y 55%, respectivamente. La deseabilidad en este punto es de 0.8672 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 1.000 y a la mineralización de 0.7520 (Figura 2.20).

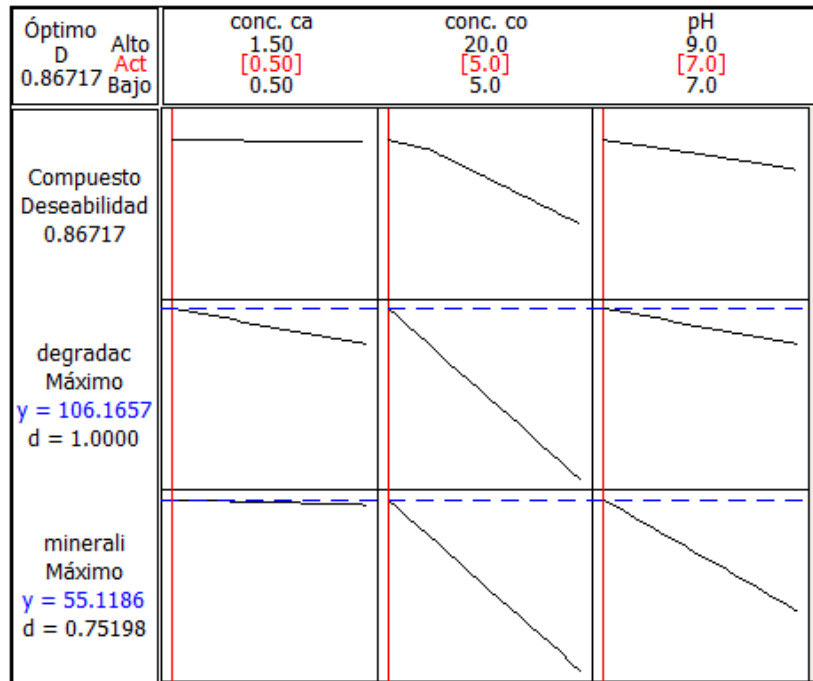


Figura 2.20. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en dicamba.

Se puede observar que la cantidad de catalizador (pendiente del gráfico de función de deseabilidad para mineralización) no mostró un efecto tan significativo en la respuesta de estos dos herbicidas empleando este material fotocatalítico. Por lo que para la degradación de 2,4-D y dicamba con $ZnO-Fe_2O_3$ se pueden emplear 0.5 g/L de catalizador, haciendo más económico el proceso, sin que la eficiencia del proceso se vea disminuida.

El modelo descrito permite estimar el porcentaje de degradación y mineralización para concentraciones iniciales de 2,4-D y dicamba comprendidas entre 5 y 20 mg/L, de tal forma que si se lleva a cabo la degradación de 10 mg/L de 2,4-D en el simulador solar, se predice un porcentaje de descomposición y de mineralización del 95.1 y 58.7% en 300 min, empleando una cantidad de catalizador de 0.5 g/L y ajustando a 9 el pH de

la solución. La deseabilidad en este punto es de 0.67021 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 0.7541 y a la mineralización de 0.5956. Para el caso de dicamba la degradación de 10 mg/L en el simulador solar, se predice un porcentaje de descomposición y de mineralización del 96.4 y 47% en 300 min, empleando una cantidad de catalizador de 0.5 g/L y ajustando a 7 el pH de la solución. La deseabilidad en este punto es de 0.7481 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 0.9098 y a la mineralización de 0.6152. La calidad de la respuesta que predice es aceptable para valores de función de deseabilidad comprendidos entre 0.6 y 0.8 [99]. El empleo de estas condiciones (Tabla 2.13) permite llevar a cabo el tratamiento de un efluente que contenga concentraciones de 2,4-D y dicamba mayor alcanzando porcentajes aproximados de mineralización del 50%.

En base a los resultados obtenidos del análisis estadístico se realizaron los experimentos para degradar concentraciones de 10 mg/L de cada herbicida individualmente, con 0.5 g/L del catalizador ZF 0.5 % ajustando el pH a 7 para Dicamba y a 9 para 2,4-D.

Tabla 2.13. Condiciones óptimas para la degradación de los herbicidas.

Variables	Dicamba	2,4-D
Concentración	10 mg/L	10 mg/L
pH	pH 7	pH 9
Masa de catalizador	0.5 g/L	0.5 g/L

En la Figura 2.21 se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica del ZF 0.5 % a las condiciones establecidas en base al diseño de experimentos para la degradación de dicamba y 2,4 D, así como la remoción del carbón orgánico total en cada caso, donde se puede observar que en ambos ensayos se logró 100 % de degradación en 300 min, conforme a lo esperado, en la predicción del análisis de multirespuesta.

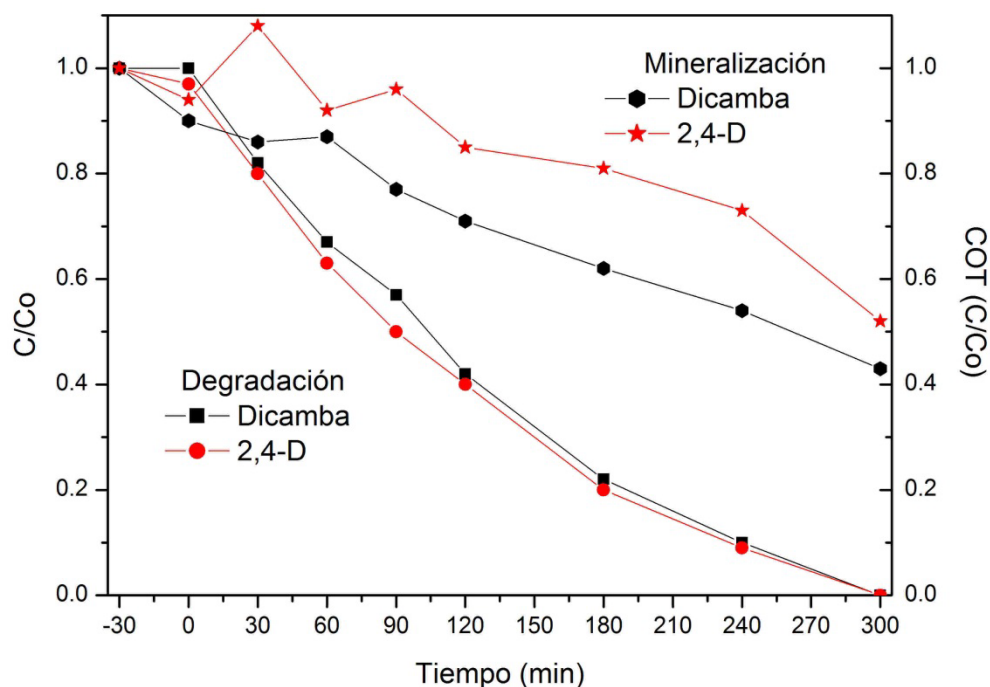


Figura 2.21. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4 D y dicamba (10 mg/L) con el catalizador ZF 0.5%.

Como se puede observar, la actividad fotocatalítica de $ZnO-Fe_2O_3$ fue comparable en la degradación de ambos herbicidas. Sin embargo, la eliminación del carbono orgánico total fue mayor después de 300 min para la degradación de dicamba, 57% en comparación con 44% para la mineralización de 2,4-D. Es importante observar que después de 120 minutos de reacción, el porcentaje de COT para los herbicidas comerciales dicamba y 2,4-D fue de 21% y 13%, respectivamente. Estos resultados

indican una baja velocidad de mineralización para el herbicida comercial que contiene 2,4-D.

Otras diferencias importantes durante la degradación fotocatalítica de estos dos herbicidas se observaron también en el grado de deshalogenación. Es importante tener en cuenta que las formulaciones comerciales contienen generalmente aditivos no identificados en los marbetes de las presentaciones comerciales, por lo tanto, las disoluciones de los herbicidas contenían una concentración inicial de cloruro de 1.35 mg/L. La liberación de los iones cloruro se monitorizó durante todo el proceso, y la concentración de iones Cl^- en la degradación de dicamba alcanzó un valor de 5.7 mg/L, correspondiente a una decloración completa de la molécula. Además, se observó una ligera disminución del pH de la disolución a un valor final cerca de 6.5. Por otro lado, se logró sólo un 70% de decloración durante la degradación de 2,4-D y el pH se mantuvo constante al final de la reacción; este resultado, junto con el grado de mineralización inferior observado para este contaminante, indica que la molécula de 2,4-D es más difícil de mineralizar, debido a las características de su estructura molecular.

La descomposición de dicamba se ve favorecida por la presencia de grupos aceptores de electrones, situados en posiciones *orto* y *para* con respecto a los átomos de cloro, facilitando la deshalogenación de la molécula. En el caso del 2,4-D, grupos aceptores de electrones se encuentran en posición *meta*, lo cual no afecta a la sustitución nucleofílica, sin embargo, el grupo éter (donador de electrones) localizado en la posición 1 del anillo aromático y localizado además en posiciones *orto* y *para* para cada uno de los átomos de cloro, desfavorece la reacción de sustitución, por lo tanto, ocurre un menor grado de mineralización para el 2,4-D durante el tratamiento fotocatalítico.

La degradación de los intermediarios aromáticos por la oxidación del anillo aromático conduce a la formación de compuestos lineales, que pueden evolucionar a ácidos carboxílicos alifáticos, lineales y de cadena corta [100], como ha sido reportada por Kwan y col. [101] en la fotooxidación de 2,4-D (Figura 2.22) y como lo reportado por Egusa y col. [102] (Figura 2.23) en el caso de la degradación de dicamba.

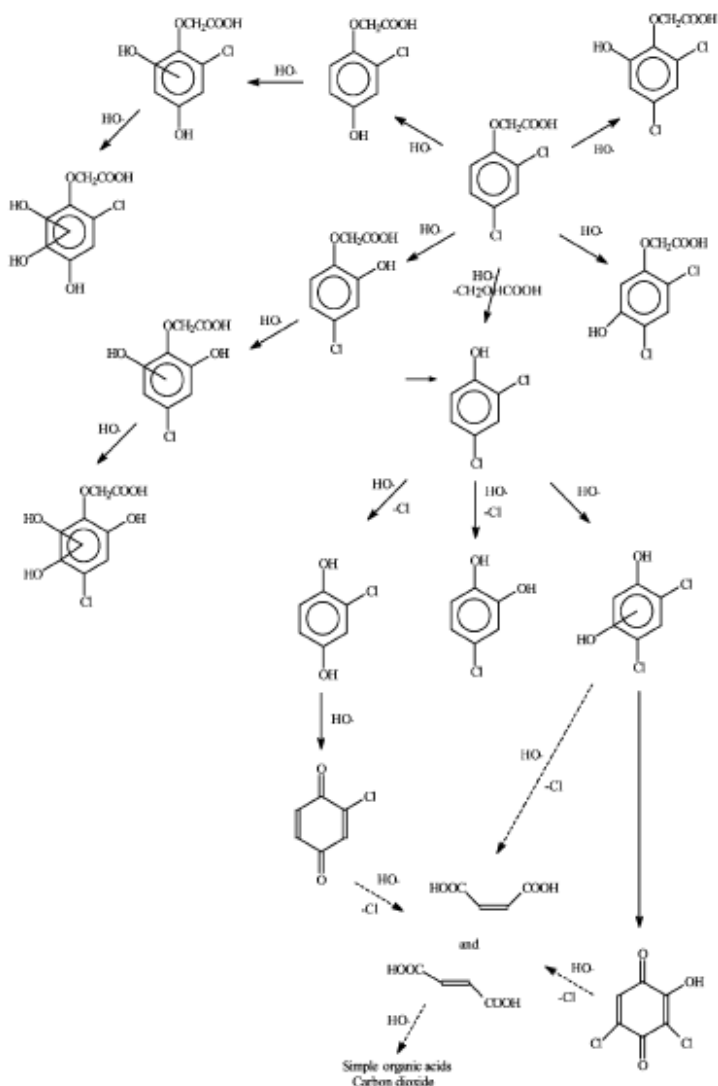


Figura 2.22. Mecanismo propuesto para la degradación de 2,4-D. [101]

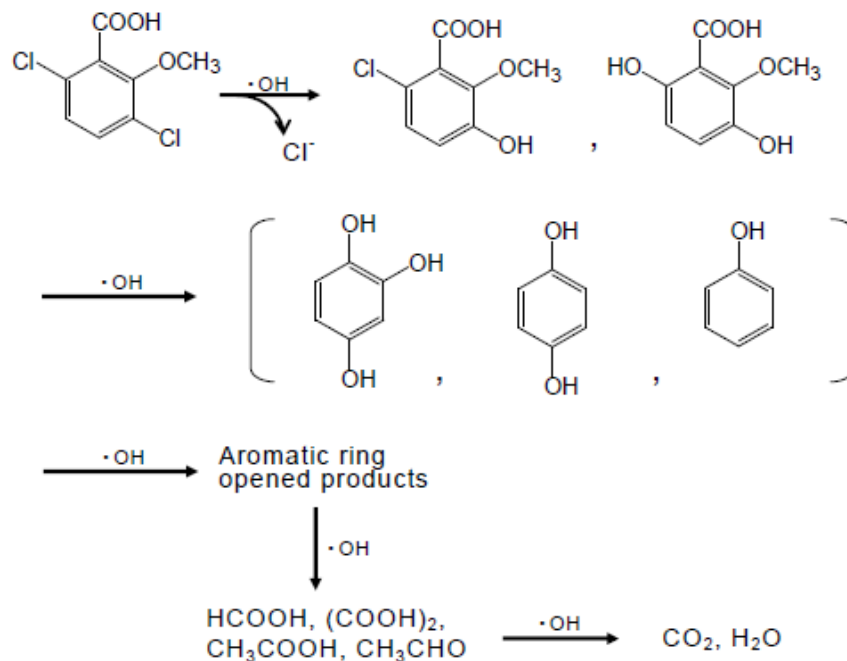


Figura 2.23. Mecanismo propuesto para la degradación de dicamba. [102]

Para confirmar lo anterior, se determinó la concentración de ácidos carboxílicos por cromatografía iónica con detector de conductividad. Los cromatogramas exhibieron picos definidos relacionados al ácido acético ($t_R = 9.4$ min), fórmico ($t_R = 12$ min) y oxálico ($t_R = 26.1$ min) como subproductos durante la degradación fotocatalítica. La formación de estos subproductos está en acuerdo con los reportes previos relacionados con el mecanismo de degradación de dicamba [102] y 2,4-D [103] por fotocatalisis con TiO_2 y procesos de electro-oxidación, respectivamente.

En el caso de la degradación de dicamba, los ácidos carboxílicos acumulados alcanzaron niveles por debajo de 1 mg/L (Figura 2.24). El ácido acético alcanzó una concentración de 0.1 mg/L, mientras que el ácido fórmico se formó después de 30 min de reacción y obteniendo una concentración de 0.2 mg/L. El ácido oxálico fue producido después de 60 min y logra una concentración de 0.7 mg/L al final de la reacción.

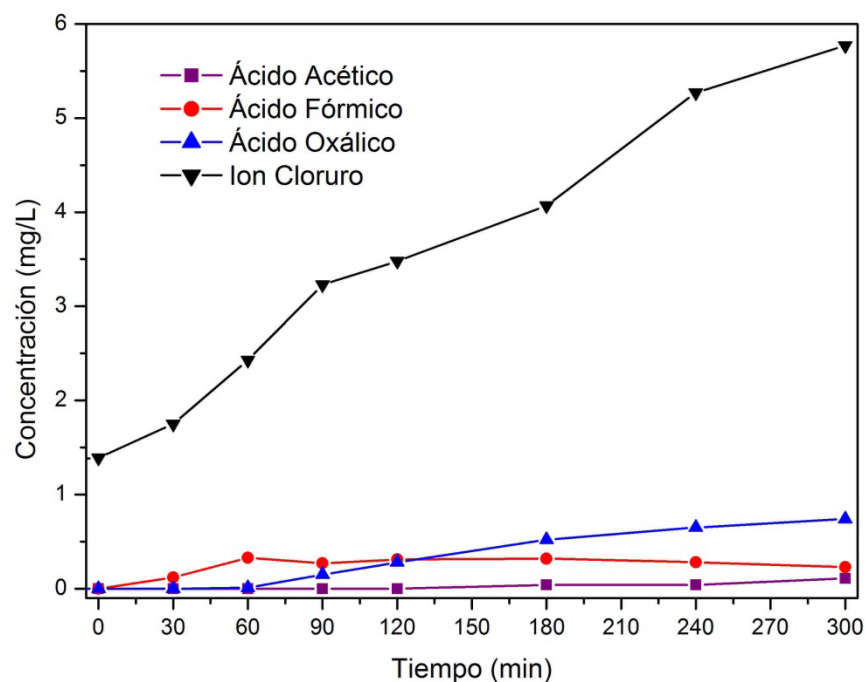


Figura 2.24. Evolución de ácidos carboxílicos y iones cloruro durante la degradación de dicamba (10 mg/L) utilizando 0.5 g/L del catalizador ZnO-Fe₂O₃ al 0.5%.

Por otra parte, durante la degradación del 2,4-D, el ácido acético se incrementó hasta una concentración de 1.5 mg/L, mientras que el ácido fórmico alcanzó una concentración máxima de 0.6 mg/L a 180 min y después disminuyó a una concentración final de 0.47 mg/L. El ácido oxálico se formó después de 120 minutos de reacción, logrando una concentración de 0.95 mg/L (Figura 2.25).

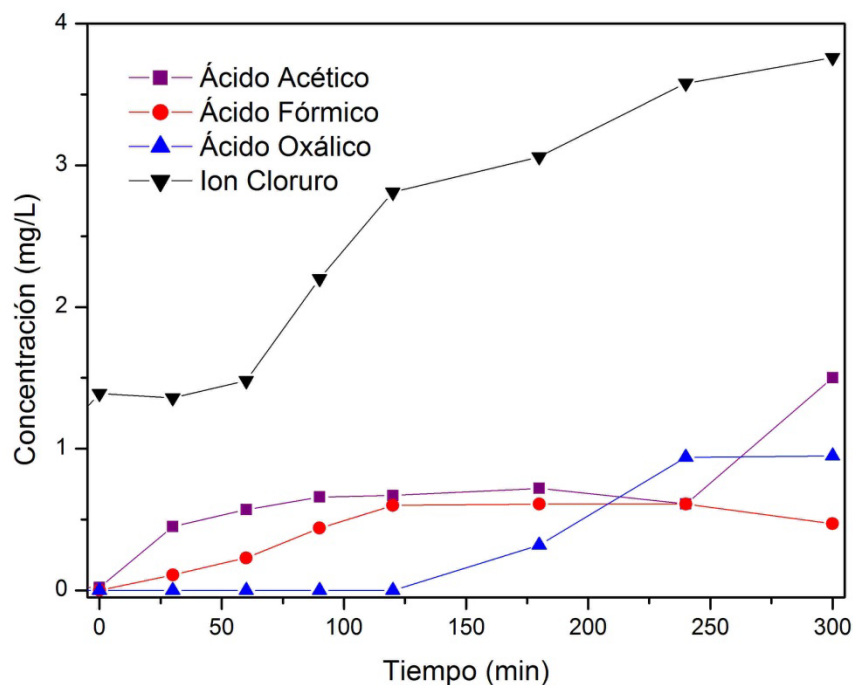


Figura 2.25. Evolución de ácidos carboxílicos y iones cloruro durante la degradación de dicamba (10 mg/L) utilizando 0.5 g/L del catalizador ZnO-Fe₂O₃.

Estos resultados demuestran que el catalizador ZnO-Fe₂O₃ fue activado bajo luz solar simulada y se promovió la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales atacan el anillo aromático, conduciendo a la deshalogenación de compuestos cloroaromáticos. Debido a la alta afinidad electrónica y no específica de los radicales hidroxilos, los productos de degradación son intermediarios hidroxilados o parcialmente oxidados, compuestos dimerizados, dióxido de carbono y ácidos minerales [104]. La reacción adicional de estos productos con la pérdida de iones cloruro forma los ácidos carboxílicos identificados [103]. Sin embargo, la mineralización de compuestos orgánicos por fotocatalisis depende de la estructura química de la molécula, en este caso, ambas moléculas tienen estructuras similares, pero la posición y la naturaleza de los grupos funcionales diferencian el ataque de los radicales hidroxilo.

Posteriormente se comparó la actividad del ZnO-Fe₂O₃ 0.5% con la del ZnO sintetizado por sol-gel sin modificar en la degradación de 2,4-D. Las condiciones de la degradación fueron: pH 9 de la disolución del herbicida, 10 mg/L de concentración de 2,4-D y una cantidad de catalizador de 0.5 g/L (Figura 2.26).

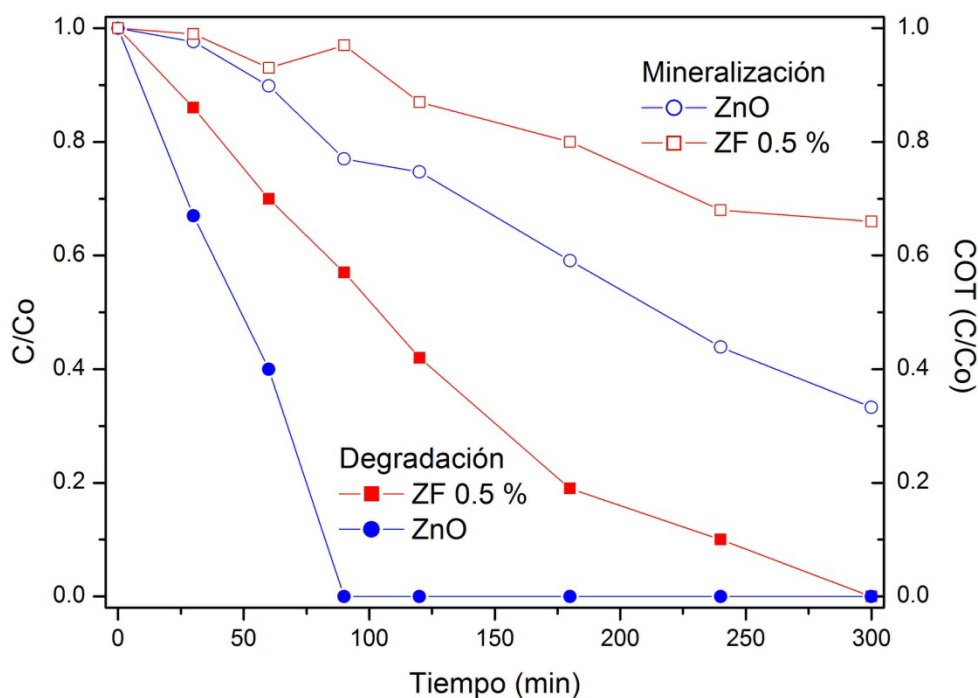


Figura 2.26. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4 D (10 mg/L) con el catalizador ZF 0.5% y ZnO sol-gel.

Como se puede observar en la Figura 2.26, la actividad fotocatalítica del ZnO sin modificar supera a la actividad del óxido mixto con 0.5% de Fe₂O₃, ambos catalizadores logran un 100% de degradación de 2,4-D, sin embargo el ZnO sin modificar alcanza la degradación completa en un tiempo menor (90 min). La mejor actividad del ZnO se puede atribuir a características estructurales del ZnO, derivadas del método de síntesis

sol-gel, como lo son un gran número de grupos hidroxilos ocluidos en la red cristalina que actúan como sitios de adsorción [81].

En la Tabla 2.14 se presentan los resultados del porcentaje de degradación y de mineralización de dicamba y 2,4-D con el ZnO-Fe₂O₃ (0.5%) y de la degradación de 2,4-D utilizando el ZnO sol-gel, así como los parámetros cinéticos correspondientes.

Tabla 2.14. Porcentajes de degradación y mineralización de los herbicidas (10 mg/L) con ZnO-Fe₂O₃ (0.5 g/L) y cinética de la reacción.

	% de degradación	% de mineralización	K (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
Catalizador : ZF 0.5%				
Dicamba (pH 7)	100	57	9.05 x10 ⁻³	76.59
2,4-D (pH 9)	100	44	9.79 x10 ⁻³	70.80
Catalizador : ZnO				
2,4-D (pH 9)	100	67	2.84 x10 ⁻³	24.40

La reacción de degradación de ambos herbicidas se ajusta a un modelo cinético de pseudo primero orden y la velocidad de reacción fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C_0}{C} = -k_{ap} t \quad (2.2)$$

Donde k_{ap} es la constante de velocidad aparente y t es el tiempo de reacción [105].

El tiempo de vida media es el tiempo requerido para que el 50% de la concentración del compuesto se descomponga y está dado por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (2.3)$$

Para cada herbicida, la constante de velocidad de degradación (k) fue calculada de la pendiente obtenida de la gráfica de $\ln (C_0/C)$ en función del tiempo (t).

2.2.4. Pruebas fotocatalíticas con catalizadores ZF 1% y 3% en reactor tipo batch con radiación solar natural.

Considerando nuevamente el análisis estadístico del diseño de experimentos, se observa que a mayores concentraciones de los herbicidas, la actividad fotocatalítica del ZF 0.5% se ve disminuida, aunado a que el ZnO sin modificar presentó mejor actividad que el óxido mixto en la degradación de 10 mg/L de 2,4-D, se realizaron nuevas síntesis, aumentando el porcentaje del óxido de hierro en 1 y 3% (ZF 1% y ZF 3%, nomenclatura utilizada para estos catalizadores) para degradar concentraciones mayores a 20 mg/L.

Se realizó la degradación de acuerdo con el procedimiento mencionado en la sección 2.1.5.2.1 utilizando los catalizadores ZF 1% y ZF 3% y una concentración del herbicida 2,4-D de 50 mg/L (Figura 2.27).

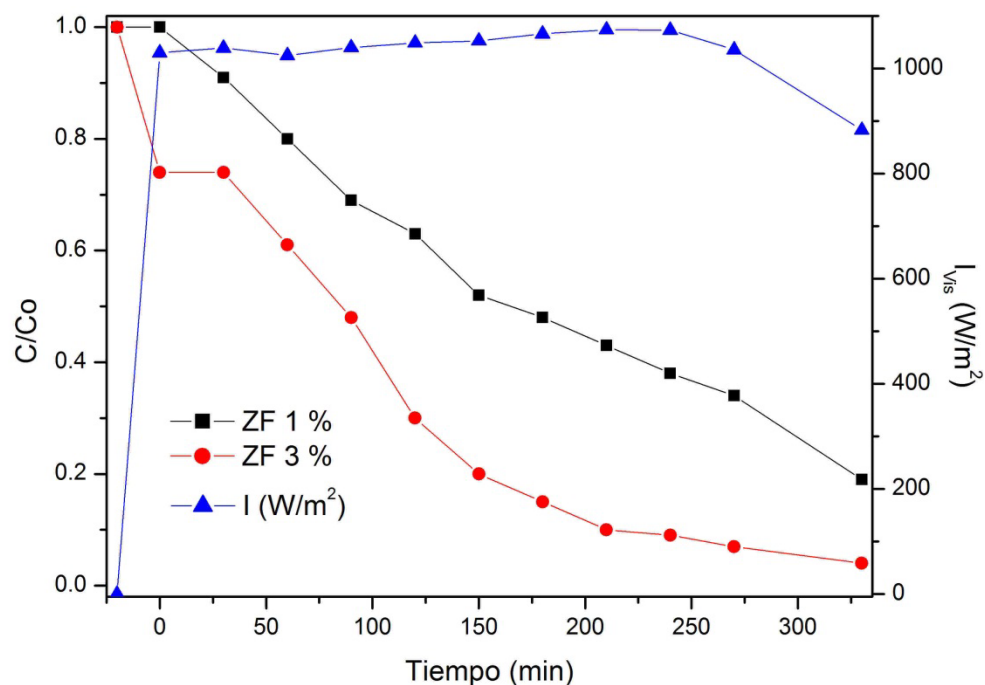


Figura 2.27. Gráfica de degradación de 2,4-D (50 mg/L) con los catalizadores ZF 1 y 3%.

Como se observa en la figura anterior, el catalizador ZF 3% presenta mejor actividad fotocatalítica en comparación con el ZF 1%, logrando porcentajes de degradación de 96 y 81%, respectivamente. Este comportamiento se atribuye principalmente a la diferencia entre áreas superficiales específicas de los fotocatalizadores ZF3% y ZF1%, (20.63 y 4.98 m²/g respectivamente).

En base a estos resultados se utilizó el catalizador ZF 3%, y se trabajó a dos niveles de cantidad de catalizador 0.5 y 1.5 g/L. En la Figura 2.28 se observa que una mayor cantidad de catalizador incrementa considerablemente la eficiencia en la degradación y mineralización del compuesto de interés.

Si bien, en ambos casos se observa una disminución similar en la concentración del contaminante y de COT a t=0, utilizando la relación de catalizador de 1.5g/L se obtuvo

un mejor resultado al lograr el 100% de degradación del 2,4-D y una mineralización del 95% en un periodo de 7 horas; mientras que con una relación de 0.5g/L del catalizador ZF3%, se alcanza el 78% de degradación y un 76% de mineralización en un tiempo de 420 minutos.

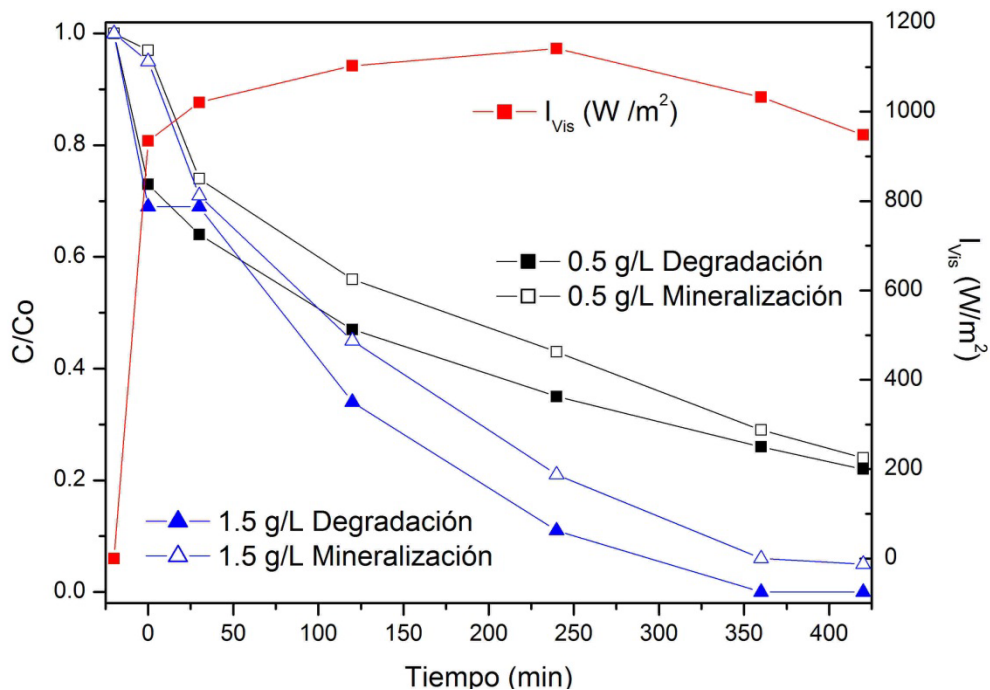


Figura 2.28. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4-D (50 mg/L) con el catalizador ZF 3% (0.5 y 1.5 g/L).

Se realizaron además pruebas de comparación entre este catalizador y el ZnO sol-gel, manteniendo una relación de catalizador de 1 g/L, los resultados se muestran en la Figura 2.29.

Los resultados obtenidos indican que el ZnO sin modificar presenta una actividad semejante a la del óxido mixto en la degradación del ácido 2,4-D, logrado el 100% de degradación en 7 horas. Sin embargo, a pesar de degradar al 2,4-D completamente, no se

obtienen los mismos resultados para el abatimiento del COT, en donde sólo se logra el 78% de remoción con el ZnO sol-gel, mientras que bajo las mismas condiciones, ésta remoción fue mayor con el catalizador ZF 3% logrando 87% de mineralización.

Este comportamiento puede atribuirse por una parte a que el catalizador mixto posee un área superficial mayor, lo cual permite que los radicales hidroxilos generados en la interfaz entre el semiconductor y el seno de la disolución, puedan tener acceso más fácil a las moléculas del contaminante. Otro factor que influye en que la actividad del óxido mixto sea superior a la del ZnO es la disminución de la E_g por el acoplamiento de las bandas entre los semiconductores, lo cual aumenta la eficiencia en la separación de cargas y minimiza la recombinación de los pares fotogenerados.

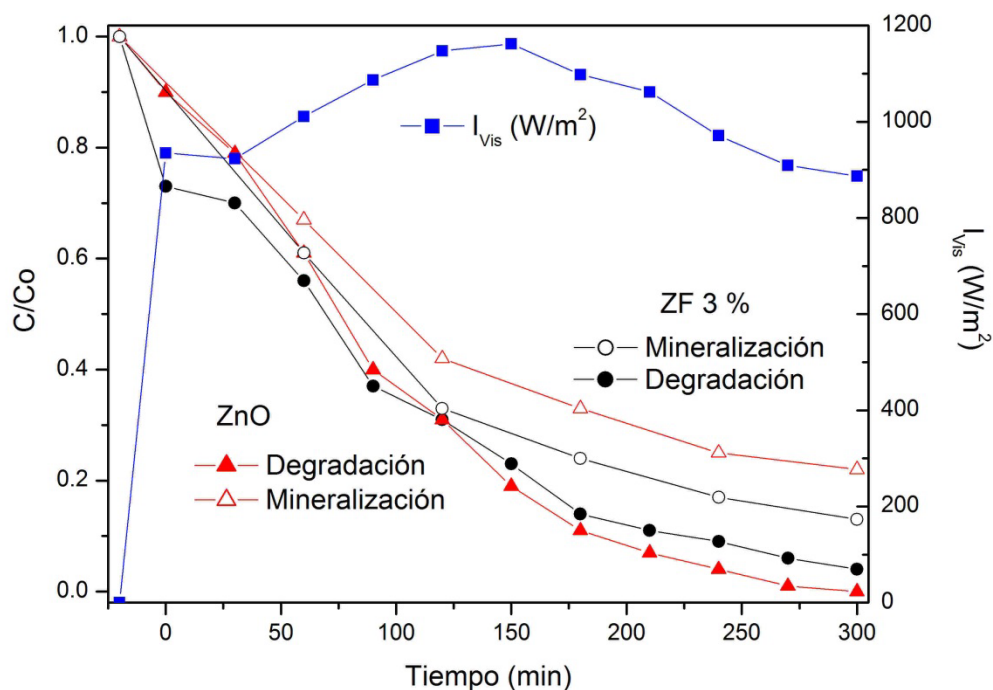


Figura 2.29. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4-D (50 mg/L) con el catalizador ZF 3 % y ZnO (1 g/L).

Es importante señalar que en los experimentos realizados en este apartado se monitoreó solamente la radiación solar instantánea y se llevaron a cabo simultáneamente, a las mismas condiciones para que pudieran ser comparables entre sí; sin embargo, para los experimentos posteriores del capítulo 3 se consideró la energía acumulada Q_{UV} (kJ/L) para establecer comparaciones entre experimentos realizados en diferentes días.

En la Tabla 2.15 se resumen los parámetros cinéticos de las pruebas fotocatalíticas con los catalizadores sintetizados, así como de las condiciones a los cuales se llevó a cabo cada reacción y el tipo de reactor utilizado.

De esta tabla se puede observar que al aumentar la cantidad de Fe_2O_3 en el catalizador, el porcentaje de mineralización se ve favorecido con respecto al ZnO sin modificar y al ZF 0.5%. Es importante destacar que la mineralización implica el rompimiento de enlaces por la descomposición del contaminante de aquí que el catalizador ZF 3% supera al ZnO sin modificar bajo las mismas condiciones (1 g/L).

Tabla 2.15. Parámetros cinéticos de las pruebas fotocatalíticas en la degradación de cada herbicida, usando el catalizador mixto ZnO-Fe₂O₃.

Fotocatalizador	Reactor	Fuente de irradiación	Herbicida	Cant. de catalizador (g/L)	Concentración de Herbicida (mg/L)	% de degradación	% de mineralización	<i>k</i> (min ⁻¹)	<i>t</i> _{1/2} (min)
ZF 0.5%*	Batch	SS**	Dicamba	0.5	10	100	57	9.05x10 ⁻³	76.59
ZF 0.5%*	Batch	SS**	2,4-D	0.5	10	100	44	9.79x10 ⁻³	70.80
ZF 3%	Batch	LSN***	2,4-D	1.5	50	100	95	8x10 ⁻³	86
ZF 3%	Batch	LSN***	2,4-D	0.5	50	78	76	2.8x10 ⁻³	247.55
ZF 3%	Batch	LSN***	2,4-D	1	50	96	87	1.0x10 ⁻⁴	69.31
ZnO	Batch	LSN***	2,4-D	1	50	100	78	1..5E ⁻⁰⁴	44.72

* Mejores condiciones de acuerdo al análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado.

** SS: Simulador Solar

*** Luz Solar Natural

2.3. CONCLUSIONES SOBRE EL PROCESO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO EL ÓXIDO MIXTO COMO CATALIZADOR.

La síntesis de catalizadores ZnO-Fe₂O₃ por el método sol-gel permite la obtención de óxidos mixtos con porcentajes de incorporación de Fe₂O₃ cercanos al 0.5, 1 y 3% de manera homogénea y de tamaño de partícula nanométrica.

La incorporación de 0.5% Fe₂O₃ a la estructura de ZnO, modifica el patrón de difracción de Rayos X de la zincita, debido a la incorporación de iones férrico dentro de la red cristalina, ocasionando además un corrimiento en la banda de absorción de los catalizadores hacia regiones de menor energía, razón por la cual son viables para utilizarlos en la degradación de contaminantes usando luz solar como fuente de radiación.

El análisis textural de los fotocatalizadores sintetizados muestra que una mayor incorporación de hierro favorece el incremento del área superficial específica del sólido.

Por análisis elemental EDAX y por espectroscopia Raman se comprobó la presencia de Fe₂O₃ en la zincita.

Se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación en batch de cada contaminante utilizando ZnO-Fe₂O₃ al 0.5 %, pH de la disolución 7 para dicamba y 9 para 2,4-D, dosificación del catalizador (0.5 g/L en ambos casos) para una concentración de herbicida de 10 mg/L, logrando 100% de degradación en 300 min bajo luz solar simulada.

Como subproductos de reacción tanto en la degradación de dicamba como en la de 2,4-D se cuantificaron los iones cloruros así como los ácidos acético, fórmico y oxálico, coincidiendo de esta manera con lo reportado en literatura con respecto al mecanismo de degradación de los contaminantes.

El semiconductor de ZnO-Fe₂O₃ 3% presenta mejor actividad fotocatalítica, con respecto al ZnO-Fe₂O₃ 1% y al ZnO en la degradación de 50 mg/L del herbicida 2,4-D (500 mL); al lograr una mayor mineralización (90 %) en un reactor tipo batch con luz solar natural

CAPITULO 3

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ZnO-Fe⁰

3.1. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1. Reactivos

3.1.1.1. Síntesis

- Acetato de zinc dihidratado ≥ 90.0 % (Sigma Aldrich).
- Hidróxido de amonio (J.T. Baker).
- Fe⁰ nanométrico comercial (Alfa Aesar 99.99 % pureza).

3.1.1.2. Pruebas fotocatalíticas

- Fortune® (Dicamba).
- Hierbamina® (2,4-D).
- Estándar analítico de 2,4-D (Sigma-Aldrich).
- Estándar analítico de dicamba (Sigma-Aldrich).
- Agua desionizada.

3.1.2. Síntesis de ZnO-Fe⁰

Síntesis del óxido de zinc modificado con hierro cerovalente ZnO-Fe⁰ a partir de acetato de zinc y Fe⁰ nanométrico comercial.

1. Se ajustó el pH a 8.5 con NH₄OH a una solución de 13.5 g acetato de zinc en 250 mL de H₂O.
2. Se agregaron 0.025 gramos de Fe⁰ y se mantuvo en agitación por 3 días.
3. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente en un baño de agua a una temperatura de 70°C.
4. Se homogenizó y pulverizó el polvo obtenido (gel fresco).
5. Se aplicó un tratamiento térmico a 450 °C por 4horas en atmósfera de nitrógeno en un horno tubular Thermolyne 1200°C.

3.1.3. Caracterización de los fotocatalizadores

Se caracterizaron los catalizadores obtenidos mediante:

- Análisis Termogravimétrico y Diferencial.
- Difracción de Rayos X.
- Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa.
- Espectroscopia IR.
- Análisis textural por adsorción de N₂.
- Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a una sonda de análisis elemental EDAX (Energía Dispersiva de Rayos X).
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés)

- Espectroscopia de Absorción atómica.

La descripción de cada técnica se puede encontrar en el Apéndice C.

3.1.4. Pruebas fotocatalíticas con luz solar natural.

Se aplicó un diseño de experimentos factorial fraccionado para la degradación solar de dicamba y de 2,4-D con el catalizador sintetizado ZnO-Fe^o. Las pruebas fotocatalíticas con este catalizador se llevaron a cabo con luz solar natural (batch y CPC).

La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se incluye en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación, mediante una aproximación matemática que permite comparar y combinar experimentos llevados a cabo en diferentes días con diferentes condiciones meteorológicas (presencia de nubes).

Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la solución (V_t), la superficie del reactor iluminada (A_r) y la densidad de la radiación (UV_G = W_{UV}/m²) medida por el radiómetro. Los datos de radiación son registrados cada 10 minutos y de esta manera se puede calcular el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del reactor ($\overline{UV}_{G,n}$) para cada período de tiempo (t) y además calcular la energía acumulada en ese período. Consecuentemente, la cantidad de energía recogida por el reactor (por unidad de volumen) desde el comienzo del experimento hasta que cada muestra es tomada puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3.1)$$

Donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra y $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento [106].

El radiómetro utilizado para medir la irradiación es un equipo Delta Ohm HD 2102.2, con una sonda radiométrica para medir la irradiación en el campo espectral UVA 315-400 nm.

El procedimiento para el seguimiento de la degradación de los herbicidas en el reactor tipo batch se detalló en la sección 2.1.5.2.1 considerando las condiciones de operación del diseño de experimentos planteado (Tabla 2.2).

3.1.4.1. Pruebas fotocatalíticas en reactor solar tipo CPC

Los ensayos fotocatalíticos con el reactor solar tipo CPC se realizaron con los catalizadores $ZnO-Fe_2O_3$ y $ZnO-Fe^0$ ambos con un porcentaje de impureza del 0.5%, una vez que se obtuvieron las mejores condiciones de acuerdo al análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado en la degradación de cada uno de los herbicidas.

El CPC es un colector estático que se compone de 5 reactores tubulares de borosilicato, de los cuales solo se utilizó uno para las pruebas en esta investigación; cada tubo une dos reflectores parabólicos de aluminio altamente anodizado (Figura 3.1). Las características del colector se presentan en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Características del colector solar CPC.

Información general del reactor CPC	
Número total de tubos	1
Longitud por tubo (mm):	1520.00
Longitud expuesta por tubo (mm):	1436.00
Diámetro externo (mm):	49.80
Diámetro interno (mm):	46.20
Espesor de la pared (mm):	2.00
Volumen irradiado por tubo (L):	2.38
Volumen total irradiado (L):	2.38
Área irradiada por tubo (m ²):	0.21
Área total irradiada (m ²):	0.21



Figura 3.1. Colector Parabólico Compuesto.

El procedimiento para las pruebas fotocatalíticas utilizando el reactor CPC se describe a continuación:

- Se prepararon 13 litros de una solución del herbicida de acuerdo a las condiciones establecidas.

- Se añadió el catalizador y se mantuvo en recirculación 30 minutos con el CPC cubierto.
- Una vez transcurrido este tiempo se quitó la cubierta del CPC y se tomó la muestra correspondiente a t=0 (25 mL).
- La frecuencia de muestreo fue de 30 minutos por 5 horas, tomando un volumen de muestra de 25 mL.
- El proceso de degradación se monitoreó por HPLC en fase reversa (Perkin Elmer Series 200) utilizando una columna C18 Phenomenex (250 x 4.60 mm x 5 µm) y detector UV ($\lambda = 229$ nm para 2,4-D y 220 nm para dicamba). La fase móvil fue acetonitrilo: 0.2% (V/V) de ácido acético, pH 3.5 (50:50) y una velocidad de flujo de 1 mL/min para la detección de ambos herbicidas.
- El seguimiento de la disminución del Carbono Orgánico Total (COT) se realizó en un analizador Shimadzu TOC-V_{CSH}.
- Se llevaron a cabo pruebas control en la degradación del herbicida correspondiente:
 - o Solución del Herbicida / luz solar, sin catalizador, para estudiar el grado de fotólisis.
 - o Solución del Herbicida / Catalizador, sin luz, para estudiar el proceso de adsorción.

Con el fin de hacer comparativos los experimentos llevados a cabo en diferentes días, se calculó la energía UV acumulada Q_{UV} (kJ/L) (Ecuación 3.1).

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1. Caracterización de ZnO-Fe⁰ (0.5%)

3.2.1.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencial

El análisis se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, en atmósfera de aire inerte (N₂)

En la Figura 3.2 se muestra el termograma correspondiente al catalizador ZnO-Fe⁰. Se observa una primera pérdida en peso que representa un 5%, asociada a la desorción de agua físicamente adsorbida, representada por el pico endotérmico de la curva de DTA a aproximadamente 50 °C.

La mayor pérdida en peso de aproximadamente un 45% se produce a partir de los 100 °C, y se asocia a la descomposición de grupos acetato residuales, dicho fenómeno se confirma con el pico endotérmico de la curva de DTA aproximadamente a 250 °C.

En la curva de DTA se observa además un pico exotérmico a 325 °C, consecuencia del proceso de cristalización del óxido. De esta manera se pudo establecer el tratamiento térmico al gel fresco obtenido. A partir de esta temperatura se mantiene constante el peso del catalizador.

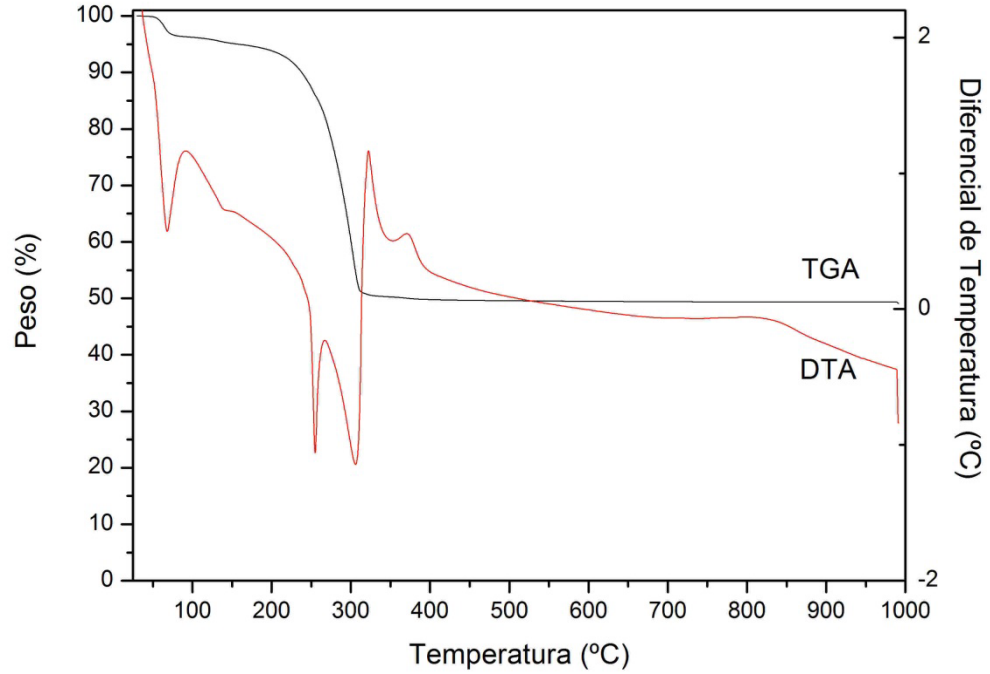


Figura 3.2. Termograma del ZnO-Fe⁰ (0.5%) sintetizado vía sol gel.

3.2.1.2. Difracción de rayos X

En la Figura 3.3 se muestra el difractograma correspondientes al ZnO-Fe⁰, en donde se observan las reflexiones características a la fase cristalina zincita del ZnO [68].

A partir de estos patrones de difracción se calculó el tamaño de cristalito por la ecuación de Scherrer (Ecuación 2 en Apéndice C), obteniéndose un tamaño de 22.6 nm.

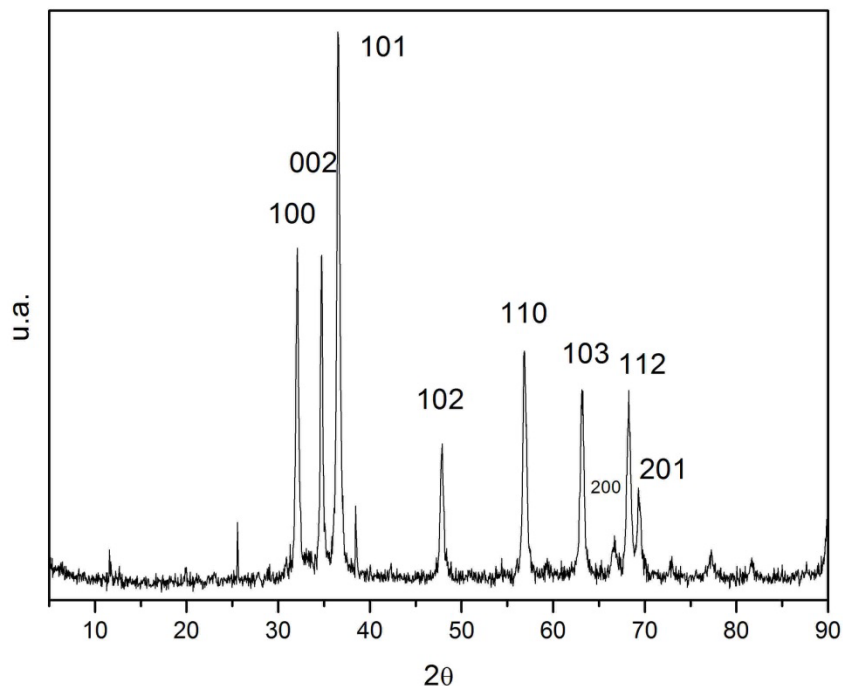


Figura 3.3. Difractograma de ZnO-Fe⁰.

Al hacer la comparación de este catalizador con el ZnO sol-gel (Figura 3.4) en un intervalo de 30 a 40 de 2θ , donde se presentan las señales más intensas de la fase wurzita, se puede observar un desplazamiento hacia valores mayores de 2θ , lo que supone que el Fe⁰ se encuentra dentro de la red del ZnO.

Por su naturaleza, el Fe⁰ es susceptible a ser oxidado en los iones Fe²⁺ y Fe³⁺. Si el Fe se encuentra como Fe²⁺ (0.78Å), cuyo radio iónico es mayor que el de Zn²⁺ (0.74Å), se observarían un desplazamiento a valores menores de 2θ con respecto al ZnO. Por otro lado si el Fe se encuentra como Fe³⁺ (0.68Å), el desplazamiento ocurrirá hacia valores mayores [107] causando deformación en la estructura. De esta manera se comprueba la presencia de iones férrico además del hierro cerovalente, en el catalizador sintetizado.

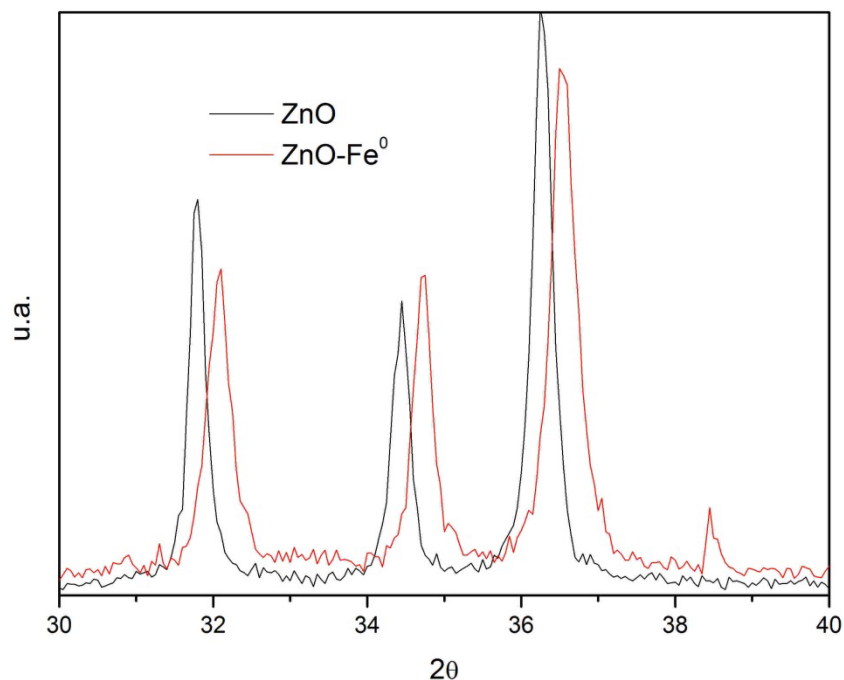


Figura 3.4. Difractogramas de ZnO y ZnO-Fe⁰.

3.2.1.3. Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

El valor de E_g de los sólidos se calculó a partir de la función modificada de Kubelka-Munk y en la Tabla 3.2 se presentan los resultados del ZnO-Fe⁰ en comparación con ZnO sintetizado vía sol-gel.

Tabla 3.2. Valores de E_g de ZnO y ZnO-Fe⁰.

Fotocatalizador	E_g (eV)
ZnO-Fe ⁰	2.79
ZnO sol-gel	3.2

De acuerdo a los valores calculados de E_g , se observa un desplazamiento hacia regiones de menor energía correspondientes a la región del Visible ($\lambda > 400$ nm), lo cual

se deriva en el aprovechamiento de la luz solar para llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas correspondientes. Los espectros se presentan en la Figura 3.5.

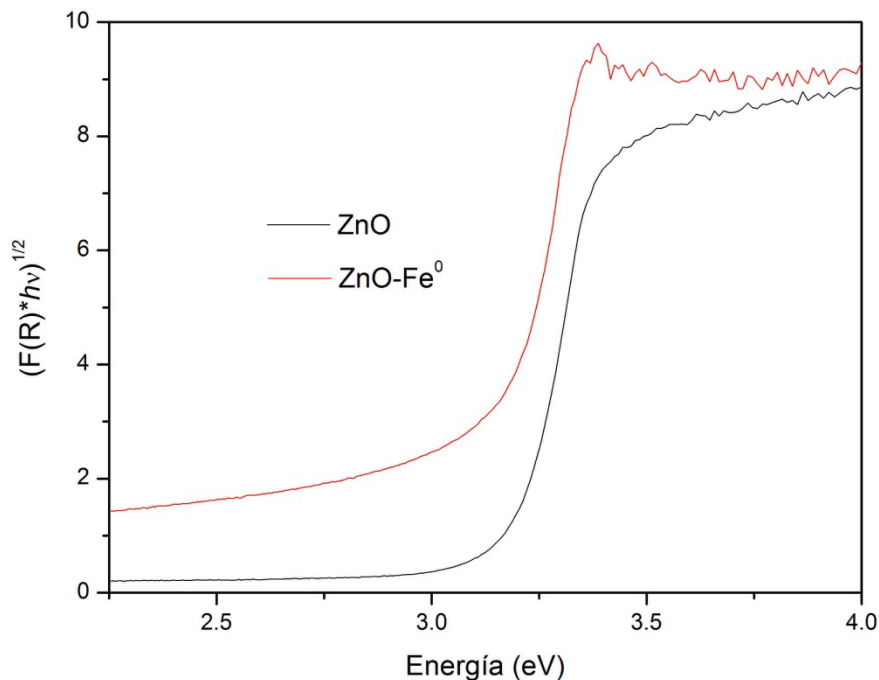


Figura 3.5. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g del catalizador ZnO-Fe⁰.

3.2.1.4. Espectroscopia Infrarroja

La Figura 3.6 muestran los espectros de FTIR del xerogel y del catalizador tratado térmicamente, en los cuales se aprecia la banda característica de los grupos OH⁻ alrededor de los 3200 cm⁻¹ en el gel fresco y desplazándose a regiones de mayor energía (3400 cm⁻¹) en el sólido tratado térmicamente a 450 °C por 4 horas, esto indica que los grupos OH⁻ que permanecen después de tratamiento térmico se encuentran enlazados químicamente en la red cristalina del sólido [81].

En la región comprendida entre los 1400-1600 cm⁻¹ se observan señales correspondientes a las vibraciones producidas por los enlaces C-H de los grupos

residuales de acetato y acetilacetato utilizados como precursores y que se encuentran ocluidos en el sólido [80]. En la región de menor energía ($500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) de la Figura 3.6a), se presentan los picos característicos del precursor acetilacetato [108], sin embargo, existe un solapamiento con las bandas de los grupos acetatos residuales [22]. En el catalizador calcinado estas bandas disminuyen notablemente, sin embargo se alcanzan a observar con baja intensidad, lo cual indica que a pesar del tratamiento térmico aplicado quedan trazas de materia orgánica residual.

En el espectro del ZnO-Fe^0 , a energías comprendidas entre 400 y 600 cm^{-1} puede apreciarse la banda correspondientes a los enlaces metal-oxígeno (M-O), Zn-O (450 cm^{-1}) [82].

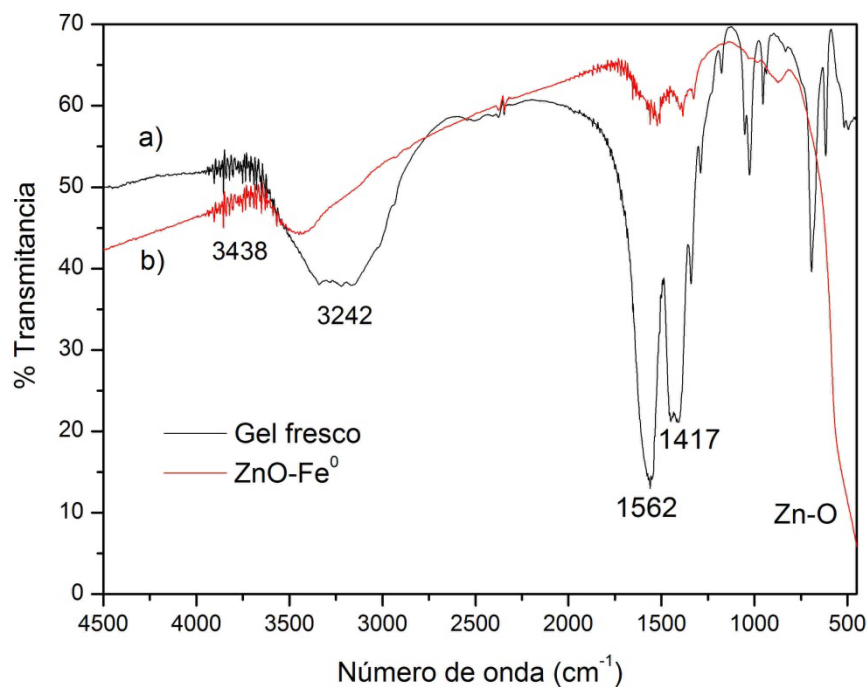


Figura 3.6. Espectros FTIR: a) Gel fresco y b) ZnO-Fe^0 .

3.2.1.5. Análisis textural

El valor del área superficial se calculó para cada fotocatalizador a partir de las isotermas de adsorción de N₂ por el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), mostrado en la Figura 3.7. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados para el ZnO-Fe⁰, así como para ZnO sol-gel.

Tabla 3.3. Valores de área superficial específica de ZnO-Fe⁰ y ZnO sol-gel.

Fotocatalizador	Área Superficial (m ² /g)
ZnO-Fe ⁰	20.88
ZnO sol-gel	18.5

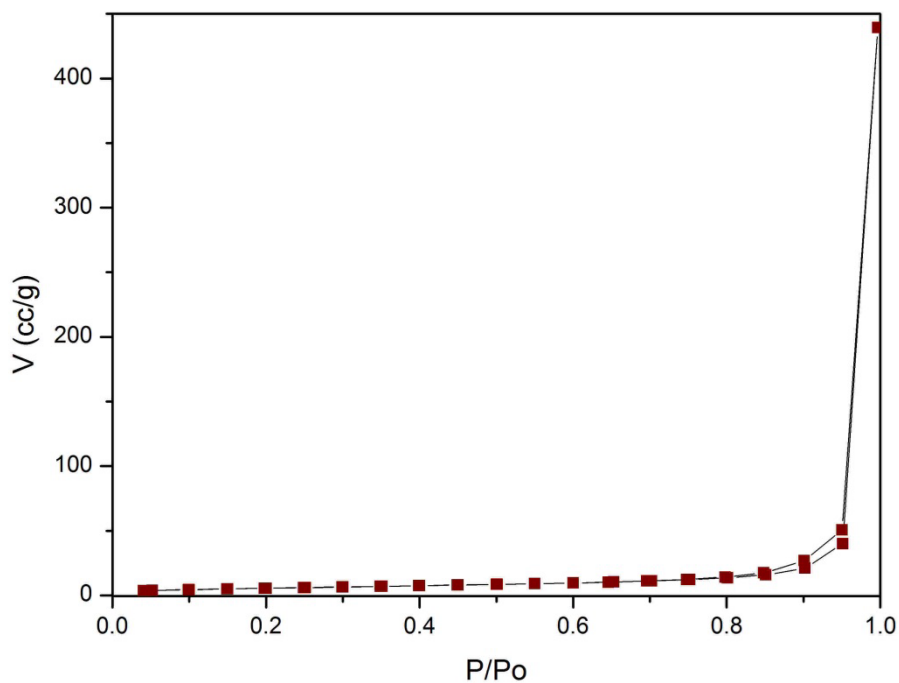


Figura 3.7. Isotherma de Adsorción de N₂ del ZnO-Fe⁰.

La isoterma de adsorción de N₂ obtenida es similar a las presentadas en el capítulo 2 correspondientes al ZnO-Fe₂O₃ y al ZnO, con ausencia de lazo de histéresis, indicando

la presencia de mesoporos y macroporos. El área superficial calculada es mayor al ZnO sol-gel lo que favorece el proceso fotocatalítico, incrementando la capacidad de adsorción y la transferencia de cargas fotogeneradas.

La distribución del tamaño de poro de este catalizador se evaluó empleando el modelo Barrett–Joyner–Halenda (BJH) y la gráfica correspondiente se muestra en la Figura 3.8, donde se puede observar que el tamaño de los poros se distribuye en un intervalo de 1 a 300 nm correspondiente a mesoporos y macroporos.

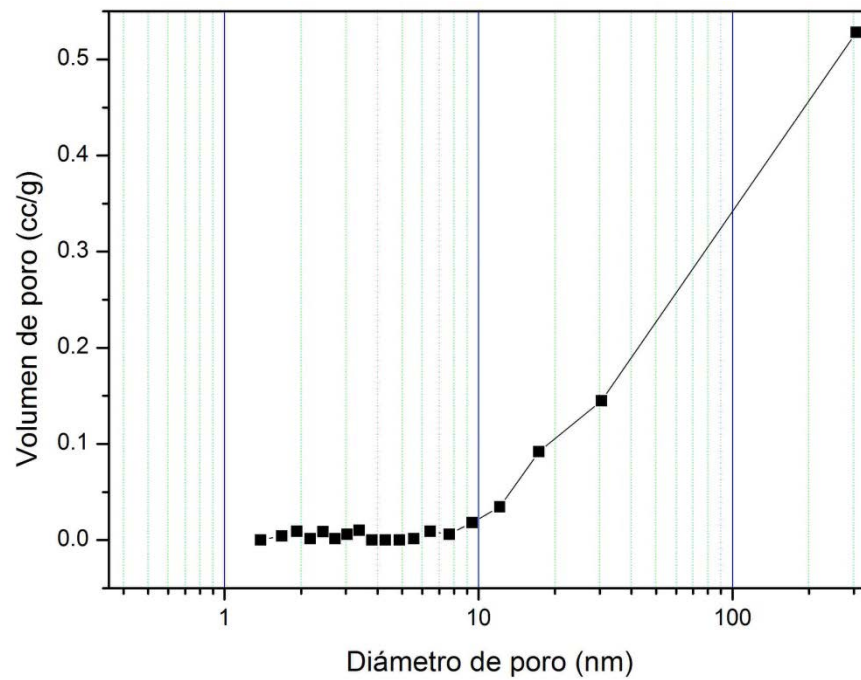


Figura 3.8. Distribución de tamaño de poro de ZnO-Fe⁰.

3.2.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a una sonda de análisis elemental EDAX (Energía Dispersiva de Rayos X)

En la Figura 3.9 se muestra la micrografía obtenida del catalizador ZnO-Fe⁰, se puede observar partículas de diferentes tamaños oscilando entre 30 y 100 nm con morfología irregular, presentándose agregados de estas partículas.

De acuerdo el microanálisis elemental, solo se registran las señales del Zn y el O, mostradas en el espectro EDAX (Figura 3.10), cabe mencionar que por esta técnica no fue posible detectar el Fe, debido principalmente a que esta técnica es superficial y posiblemente el Fe⁰ se encuentra ocluido en la red del ZnO como se demuestra en el difractograma comparativo (Figura 3.3), por tal motivo, se utilizaron otras técnicas analíticas tales como Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y Absorción Atómica.

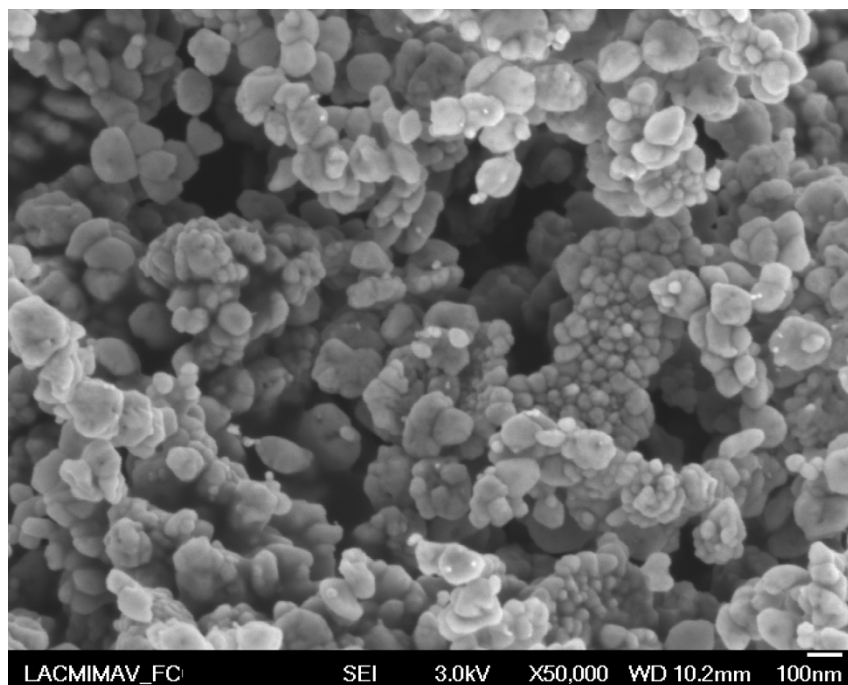


Figura 3.9. Micrografía del fotocatalizador ZnO-Fe⁰.

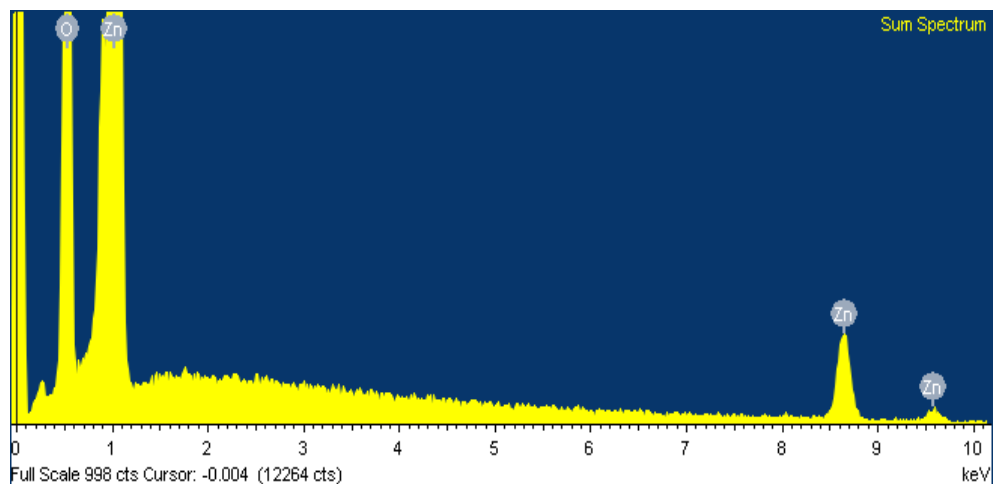


Figura 3.10. Espectro EDAX del catalizador ZnO-Fe⁰.

3.2.1.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 3.11 se presenta el típico espectro XPS de ZnO, observándose los picos característicos del Zn y O. El pico correspondiente a la posición Zn 2p con una energía de enlace de 1022 eV confirma que el Zn existe sólo en su estado oxidado. El pico O1 del espectro O 1s con una energía de enlace de 531 eV, se puede atribuir a los iones O²⁻ en la estructura de la wurzita, correspondiente a los enlaces Zn-O [109, 110]. El pico característico observado alrededor de 705 eV corresponde a Fe 2p del hierro cerovalente confirmando la presencia de trazas de este metal [111].

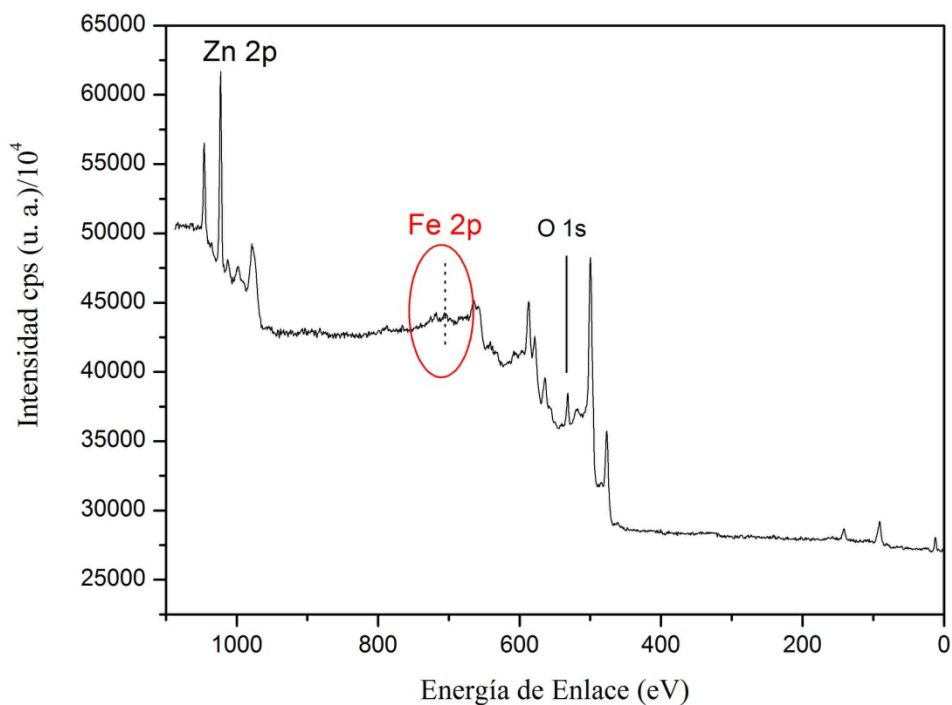


Figura 3.11. Espectro XPS de ZnO-Fe⁰.

3.2.1.8. Espectroscopia de Absorción atómica

Con el fin de confirmar la presencia del Fe⁰ en el material obtenido, se cuantificó este metal mediante la técnica de absorción atómica. El procedimiento seguido se muestra a continuación

- Se realizó una digestión ácida, preparando 50 mL de una mezcla de ácidos: 5 mL de HF, 15 mL de HNO₃ y 5 mL de HCl.
- En un tubo de precipitados, se agregaron 0.06 gramos del material y se añadieron 10 mL de la mezcla de ácidos.
- La digestión se dejó por un período de 3 horas

- Una vez transcurrido este tiempo, la solución obtenida se aforó con la mezcla de ácidos para completar 100 mL.
- Se realiza el análisis en el equipo de Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), Varian, modelo SpectrAA 220FS, con una lámpara de cátodo hueco de hierro PHOTRON operando a λ : 248.3 nm, corriente de lámpara: 5 mA.

Las concentraciones de Fe para llevar a cabo la calibración del instrumento comprendieron el intervalo de 0 a 4 ppm de estándar de Fe. El resultado obtenido de Fe total en la muestra fue de 0.47 %, lo que indica que se incorporó en la red del ZnO, una cantidad de hierro similar a la esperada (0.5 %)

3.2.2. Fotocatálisis heterogénea con luz solar natural

3.2.2.1. Pruebas Fotocatalíticas con ZnO-Fe⁰ (0.5%) en reactor solar tipo batch con luz solar natural

Se llevaron a cabo los experimentos planteados en el diseño de experimentos propuesto (Tabla 2.2) utilizando el ZnO-Fe⁰. En la Figura 3.12 se presentan las gráficas correspondientes a la actividad fotocatalítica del ZnO-Fe⁰ (en función de la radiación UV solar acumulada) en la degradación de 2,4-D y dicamba cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Considerando la degradación en función del tiempo de reacción (5 horas), en todos los experimentos se logra una completa degradación de cada uno de los herbicidas, así como porcentajes de mineralización de más del 70 % en todos los casos.

Tabla 3.4. Porcentajes de degradación y mineralización de los herbicidas con ZnO-Fe⁰.

Exp.	Condiciones	Porcentaje de degradación (300 min)		Porcentaje de mineralización (300 min)	
		Dicamba	2,4-D	Dicamba	2,4-D
1	pH 7; 20 mg/L herb; 0.5 g/L cat	100	100	72.8	72.7
2	pH 9; 20 mg/L herb; 1.5 g/L cat	100	100	73.9	76.9
3	pH 9; 5 mg/L herb; 0.5 g/L cat	100	100	73.1	79.8
4	pH 7; 5 mg/L herb; 1.5 g/L cat	100	100	75.2	75.4

La reacción de degradación de ambos herbicidas se ajusta a un modelo cinético de pseudo primero orden y la velocidad de reacción fue calculada utilizando la Ecuación 2.2, el tiempo de vida media fue obtenido mediante la Ecuación 2.3, descritas en el capítulo 2. Los parámetros cinéticos correspondientes se muestran en la Tabla 3.5, donde se puede observar que de manera general en los primero 30 minutos de reacción ya se ha consumido el 50 % de la concentración de cada herbicida.

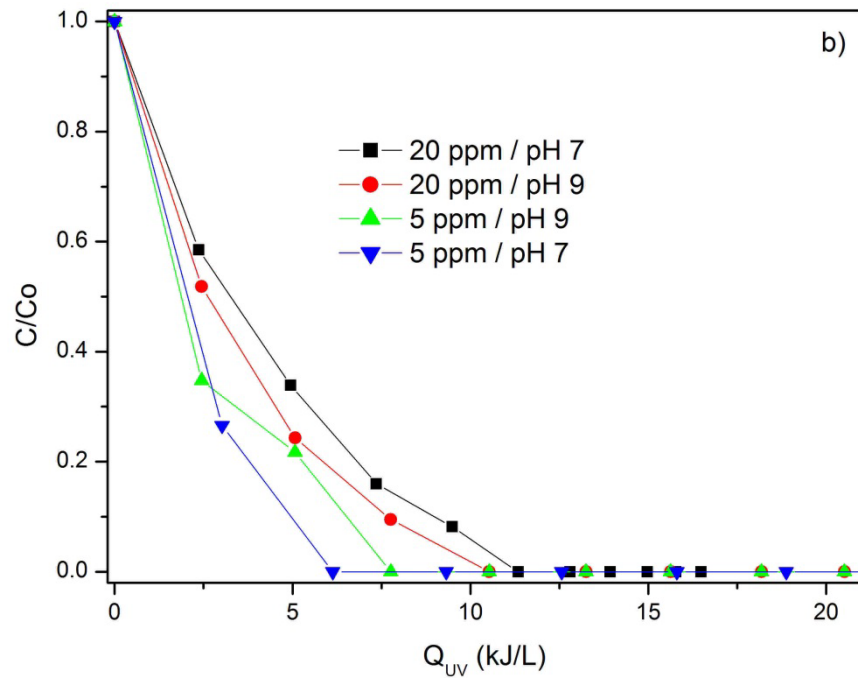
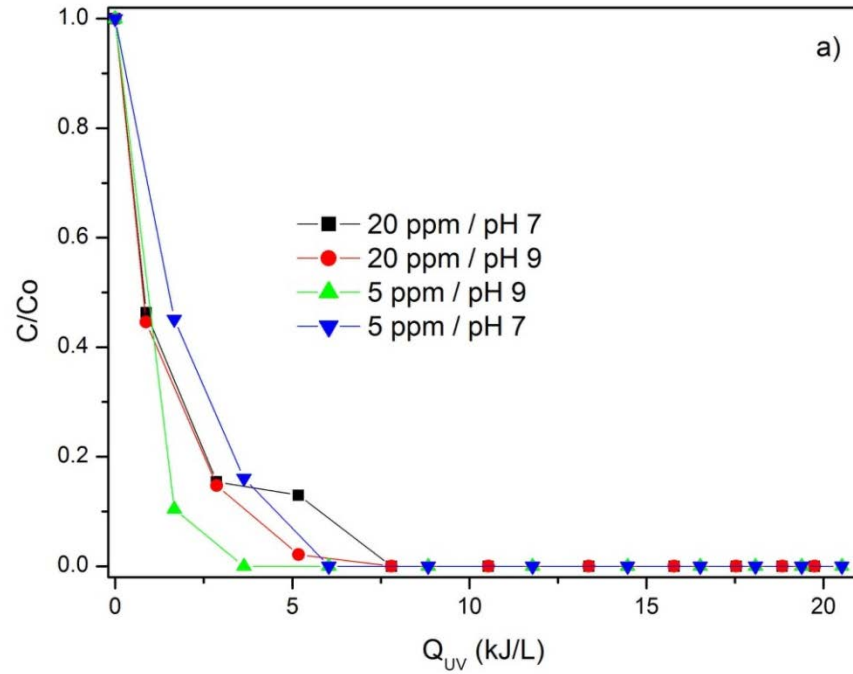


Figura 3.12. Concentración vs Q_{UV} (kJ/L) a) 2,4-D, b) Dicamba con $ZnO-Fe^0$.

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos de la reacción de degradación de los herbicidas con ZnO-Fe⁰.

Exp.	Condiciones	2,4-D		Dicamba	
		k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
1	pH 7; 20 mg/L herb; 0.5 g/L cat	2.4x10 ⁻²	28.8	2.1x10 ⁻²	33.0
2	pH 9; 20 mg/L herb; 1.5 g/L cat	4.2x10 ⁻²	16.3	2.6x10 ⁻²	26.7
3	pH 9; 5 mg/L herb; 0.5 g/L cat	7.5x10⁻²	9.2	2.5x10 ⁻²	27.7
4	pH 7; 5 mg/L herb; 1.5 g/L cat	3.1x10 ⁻²	22.7	4.4x10 ⁻²	15.8

En la degradación de cada uno de los herbicidas con el catalizador ZnO-Fe⁰, para ambas concentraciones, se observa un comportamiento similar, presentando una velocidad de reacción mayor en la degradación de 2,4-D. Correia, *et al.* [112], proponen que al utilizar el Fe⁰ en la degradación de este herbicida ocurre un efecto sinérgico al oxidarse este metal en presencia del oxígeno disuelto y la posterior formación de H₂O₂, para dar paso a la generación de los radicales •OH, este mecanismo aunado a la producción de estos radicales derivado de la fotocatalisis heterogénea, se logra hacer más eficiente la degradación de los contaminantes. En la degradación de dicamba, en presencia de la impureza de Fe⁰ en la matriz del ZnO, ocurre un proceso similar [113].

3.2.2.2. Análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado con el catalizador ZnO-Fe⁰

Para el caso del ZnO-Fe⁰, las funciones de deseabilidad reportan que los óptimos para el porcentaje de degradación y de mineralización de 2,4-D para un radiación solar UV acumulada promedio de 6.3 kJ/L (tiempo de reacción aproximada de 80 min) se obtienen con una concentración de catalizador de 1.5 g/L, concentración inicial de contaminante 13.50 mg/L y pH 9, obteniéndose así porcentajes de degradación y de mineralización de 100 y 49.5%, respectivamente. La deseabilidad en este punto es de 0.7032 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 0.999 y a la mineralización de 0.495 (Figura 3.13).

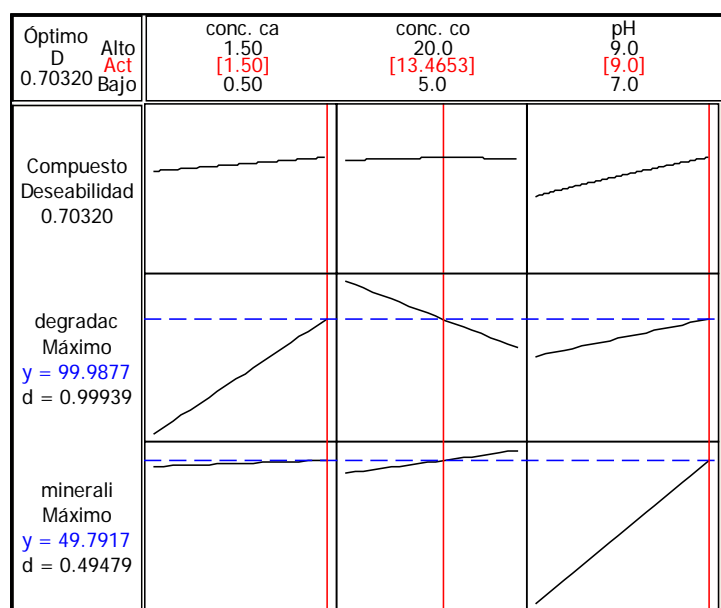


Figura 3.13. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en 2,4-D usando como catalizador el ZnO-Fe⁰.

Por otro lado, las funciones de deseabilidad reportan que los óptimos para el porcentaje de degradación y de mineralización de dicamba para un radiación solar UV acumulada promedio de 6.3 kJ/L (tiempo de reacción aproximada de 80 min) se obtienen con una concentración de catalizador de 1.5 g/L, concentración inicial de contaminante 5 mg/L y pH 9, obteniéndose así porcentajes de degradación y de mineralización de 97 y 47.5%, respectivamente. La deseabilidad en este punto es de 0.7283 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 0.9097 y a la mineralización de 0.58731 (Figura 3.14).

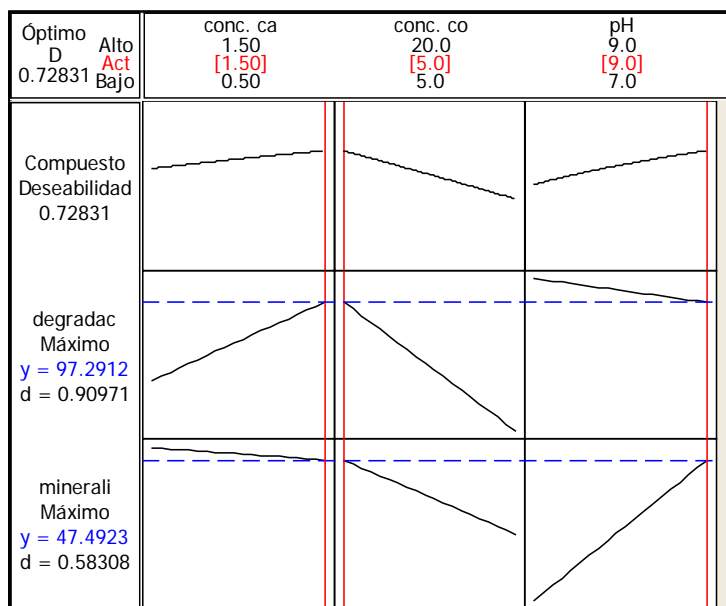


Figura 3.14. Gráfica de función de deseabilidad compuesta (D) para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización en dicamba usando como catalizador el ZnO-Fe^0 .

Se pudo observar que la cantidad de catalizador y concentración del contaminante (pendiente del gráfico de función de deseabilidad para mineralización) no mostraron un efecto tan significativo en la respuesta de 2,4-D empleando este material fotocatalítico.

Sin embargo para la mineralización de dicamba si se vio afectada por la concentración inicial del contaminante. Por lo que para la degradación de 2,4-D y dicamba con ZnO-Fe⁰ se pueden emplear 0.5 g/L de catalizador, haciendo más económico el proceso, sin que la eficiencia del proceso se vea disminuida.

A partir del modelo descrito se estimó el porcentaje de degradación y mineralización para concentraciones iniciales de 2,4-D y dicamba comprendidas entre 5 y 20 mg/L, de tal forma que si se lleva a cabo la degradación solar de 10 mg/L de 2,4-D, se predice un porcentaje de descomposición y de mineralización de 96.17 y 48.93% en 6.3 kJ/L, (tiempo de reacción aproximada de 80 min) empleando una cantidad de catalizador de 0.5 g/L y ajustando a 9 el pH de la solución. La deseabilidad en este punto es de 0,6187 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 0.8087 y a la mineralización de 0.4037. Para el caso de dicamba la degradación de 10 mg/L, se predice un porcentaje de descomposición y de mineralización del 83.46 y 46.62% en 6.3 kJ/L, (tiempo de reacción aproximada de 80 min) empleando una cantidad de catalizador de 0.5 g/L y ajustando a 9 el pH de la solución. La deseabilidad en este punto es de 0,4946 sobre un máximo de 1, y las correspondientes a la degradación de 0.4487 y a la mineralización de 0.5542.

De tal manera, que se realizaron las pruebas de degradación de cada herbicida de acuerdo al análisis anterior (Tabla 3.6):

Tabla 3.6. Condiciones óptimas para la degradación de los herbicidas.

Variables	Dicamba	2,4-D
Concentración (mg/L)	10	10
pH	7	9
Masa de catalizador (g/L)	0.5	0.5

En la Figura 3.15 se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica del ZnO-Fe⁰ a las condiciones establecidas para la degradación de dicamba y 2,4 D, así como la remoción del carbono orgánico total (COT) en cada caso, donde se puede observar que en ambos ensayos se logró 100% de degradación en un tiempo de reacción de 120 min en ambos casos, con un valor de energía acumulada de 10.5 kJ/L en el caso de dicamba y 8.7 kJ/L en la degradación de 2,4-D. En cuanto al abatimiento del COT, al cabo de 5 horas de reacción se obtuvieron porcentajes de mineralización de dicamba y 2,4-D de 61 y 65 % respectivamente.

Se puede observar además, que a pesar de que se logró una completa degradación en el mismo tiempo de reacción, la velocidad de degradación del 2,4-D es mayor en comparación con el dicamba (4.01×10^{-2} y $1.77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivamente), requiriendo además una cantidad menor de energía, a su vez reflejándose en un tiempo de vida media menor de 17 min con respecto a 39 min en la oxidación de dicamba.

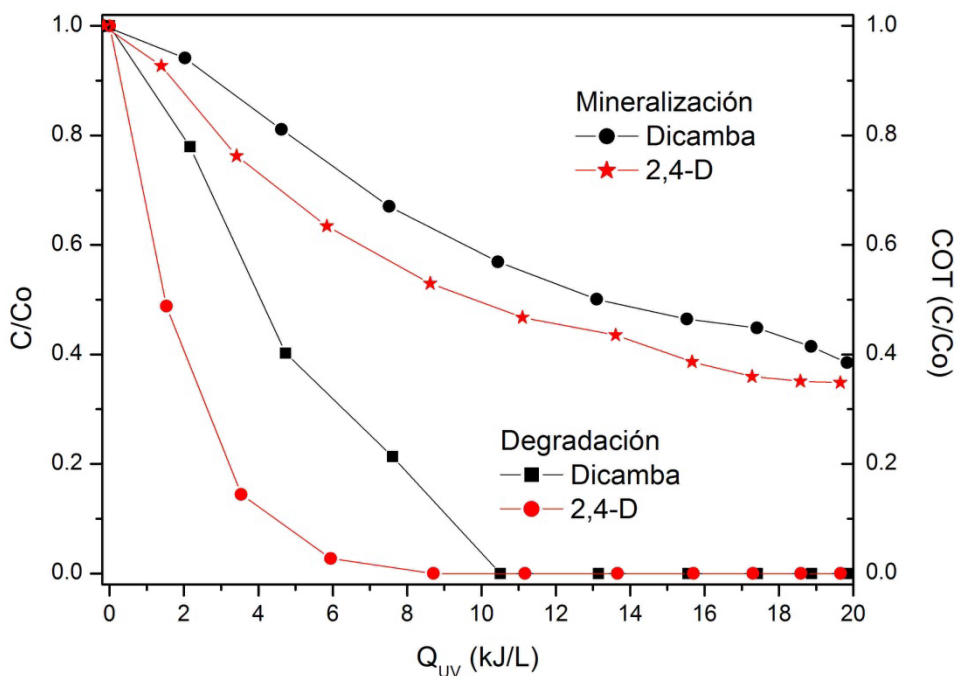


Figura 3.15. Gráfica de COT vs tiempo en la degradación de 2,4 D y dicamba (10 mg/L) con el catalizador Zn-Fe⁰.

A pesar de que la fuente de radiación para llevar a cabo los experimentos con el óxido mixto (simulador solar con radiación UV constante de 30 W/m²) y el ZnO-Fe⁰ (luz solar natural) fue diferente, se puede hacer una comparación de los porcentajes de degradación considerando la energía UV acumulada en cada caso (kJ/L).

En la Tabla 3.7 se muestra dicha comparación considerando una energía UV acumulada de 6.3 kJ/L para todos los experimentos, donde se puede observar que la actividad fotocatalítica del catalizador ZnO-Fe⁰ supera considerablemente la actividad del óxido mixto.

Tabla 3.7. Porcentajes de degradación de 2,4-D y dicamba utilizando los catalizadores ZnO-Fe₂O₃ (0.5 %) y ZnO-Fe⁰ (0.5 %) con una energía acumulada Q_{UV}=6.3 kJ/L

Exp.	Condiciones	ZnO-Fe ₂ O ₃		ZnO-Fe ⁰	
		Dicamba	2,4-D	Dicamba	2,4-D
1	pH 7; 20 mg/L herb; 0.5 g/L cat	20	24	76	92.6
2	pH 9; 20 mg/L herb; 1.5 g/L cat	16	23	82.5	99
3	pH 9; 5 mg/L herb; 0.5 g/L cat	23	41	88	100
4	pH 7; 5 mg/L herb; 1.5 g/L cat	34	60	100	100

Una de las principales características que aumentan la eficiencia del ZnO-Fe⁰ es el desplazamiento de la E_g a regiones de menor energía, con respecto al óxido mixto, cuyos valores son de 2.79 y 2.98 eV respectivamente. Además que el ZnO-Fe⁰ posee un área superficial específica mayor (20.88 m²/g) en comparación con la del ZnO-Fe₂O₃ (13.9 m²/g) lo cual favorece el proceso fotocatalítico reflejándose en un mayor porcentaje de degradación del contaminante.

Otro aspecto que hay que considerar es el grado de hidroxilación de los catalizadores tratados térmicamente; según los análisis FTIR de ambos catalizadores (ZnO-Fe₂O₃ 0.5 % y ZnO-Fe⁰ 0.5 %) mostrados en las Figuras 2.16 y 3.6 respectivamente, este grado de hidroxilación es mayor en el ZnO-Fe⁰, mismo que es importante en la actividad fotocatalítica de un material ya que ha sido demostrado que éstos actúan como sitios activos o centros de adsorción [21].

3.2.2.3. Pruebas fotocatalíticas en el reactor solar tipo CPC

Una vez establecidas las mejores condiciones para llevar a cabo la degradación de cada herbicida con los catalizadores sintetizados, se realizó la degradación de dicamba en el reactor solar tipo CPC (concentración del herbicida: 10mg/L, 0.5 g/L de catalizador y pH 7) con cada uno de los semiconductores modificados; los resultados en función de la energía UV acumulada se muestran en la Figura 3.16:

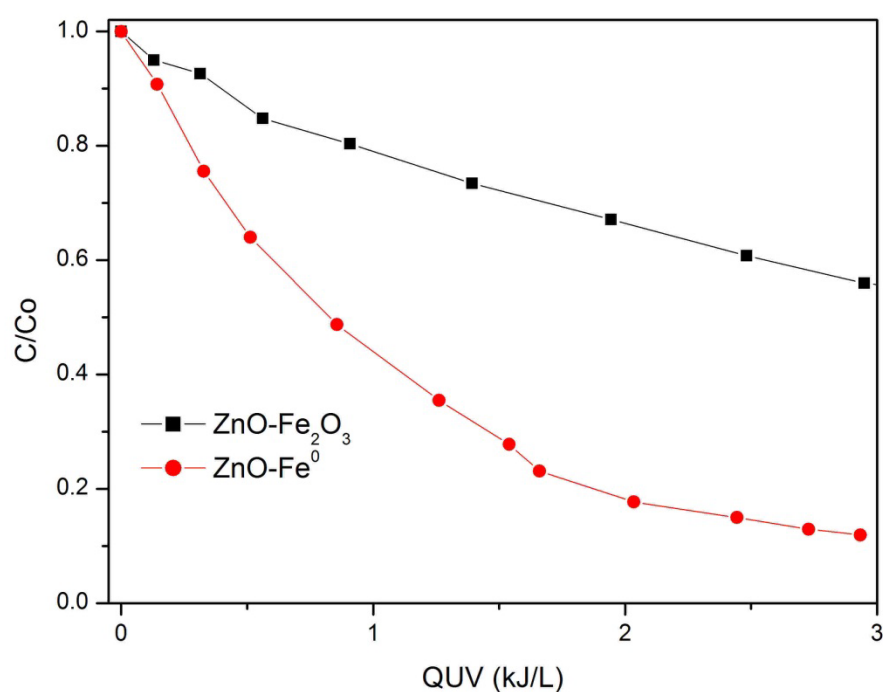


Figura 3.16. Gráfica de degradación de dicamba a pH 7 (10 mg/L) con los catalizadores ZnO-Fe₂O₃ (0.5 %), ZnO-Fe⁰ (0.5 %).

En la Tabla 3.8 se muestran los porcentajes de degradación de dicamba con cada catalizador, así como los parámetros cinéticos calculados, a una energía UV acumulada aproximada de 3kJ/L.

Tabla 3.8. Porcentajes de degradación de dicamba utilizando los catalizadores ZnO-Fe₂O₃ (0.5 %) y ZnO-Fe⁰ (0.5 %) con una energía acumulada $Q_{UV} \approx 3$ kJ/L

Catalizador	Q_{UV} (kJ/L)	Porcentaje de degradación	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
ZnO-Fe ₂ O ₃	2.95	44	2.5×10^3	277
ZnO-Fe ⁰	2.93	88	7.1×10^3	98

La actividad fotocatalítica de los semiconductores modificados se ve favorecida al utilizar el reactor tipo CPC con respecto al reactor tipo batch a nivel laboratorio (condiciones de operación: 500 mL del contaminante de concentración 10 mg/L, pH 7 y 0.5 g/L de catalizador), cuyos porcentajes de degradación de dicamba con una energía UV acumulada de 3 kJ/L fueron de 16 y 34 % con los catalizadores ZnO-Fe₂O₃ (0.5 % y ZnO-Fe⁰ (0.5 %) respectivamente. Una de las principales razones de este comportamiento en el reactor tipo CPC es que gracias al diseño particular del reflector, prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto la directa como la difusa) es reflejada hacia el reactor. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar [53,114].

3.3. CONCLUSIONES SOBRE EL PROCESO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO EL ZnO MODIFICADO CON Fe⁰.

La síntesis del catalizador ZnO-Fe⁰ por el método sol-gel permite la obtención de ZnO con porcentajes de incorporación de Fe⁰ cercanos al esperado (0.5%), comprobándose por medio de la técnica de absorción atómica, mientras que por XPS se lograron detectar trazas del hierro cerovalente.

La incorporación de Fe⁰ a la estructura de ZnO modifica el patrón de difracción de Rayos X de la wurzita, comprobándose la presencia de iones Fe³⁺ en el catalizador.

Las impurezas en la red del ZnO ocasionan un corrimiento en la banda de absorción del catalizador hacia regiones de menor energía (2.79 eV), razón por la cual son viables para utilizarlos en la degradación de contaminantes usando luz solar como fuente de radiación.

El análisis textural de los fotocatalizadores sintetizados muestra que la incorporación de 0.5 % de Fe cerovalente en la matriz del ZnO favorece el incremento del área superficial específica del sólido.

Se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación en batch con luz solar natural de cada contaminante utilizando este catalizador, pH de la disolución 7 para dicamba y 9 para 2,4-D, dosificación del catalizador (0.5 g/L en ambos casos) para una concentración de herbicida de 10 mg/L, logrando 100% de degradación bajo luz solar natural, alcanzando además porcentajes de mineralización superiores al 70 % en todos los experimentos del diseño de experimentos planteado.

Con respecto al uso de reactores solares, la actividad fotocatalítica del ZnO-Fe⁰ se vio favorecida al utilizar el reactor tipo CPC con respecto al reactor tipo batch, alcanzando un porcentaje de degradación del 88 % con respecto al 34 % logrado en reactor batch a las mismas condiciones de operación, con una energía UV acumulada Q_{UV} de aproximadamente 3 kJ/L en ambos casos.

CONCLUSIONES GENERALES

Se logró la síntesis de los catalizadores ZnO-Fe₂O₃ y ZnO-Fe⁰ con un porcentaje de incorporación del 0.5 % en ambos casos, utilizando el método sol-gel.

Los resultados de la caracterización de los materiales modificados muestran que ambos fotocatalizadores poseen una mayor área superficial con respecto al ZnO sin modificar, además de que se observa un desplazamiento de la E_g hacia regiones de menor energía.

Se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación en batch de cada contaminante utilizando ZnO-Fe₂O₃ (0.5 %) y ZnO-Fe⁰ (0.5 %).

En el caso de la degradación de los herbicidas utilizando ZnO-Fe₂O₃, se cuantificaron los iones cloruros así como los ácidos acético, fórmico y oxálico como subproductos de reacción, coincidiendo de esta manera con lo reportado en literatura con respecto al mecanismo de degradación de los contaminantes.

La actividad fotocatalítica del catalizador ZnO-Fe⁰ supera considerablemente la actividad del óxido mixto.

Usando como reacción modelo la degradación de dicamba para evaluar la actividad de los catalizadores en el reactor solar tipo CPC, se lograron porcentajes de degradación

mayores con respecto a las obtenidas en reactor tipo batch a nivel laboratorio al usar tanto el óxido mixto como el ZnO-Fe^0 atribuyéndose principalmente al diseño de su superficie reflectante, donde casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor.

APÉNDICES

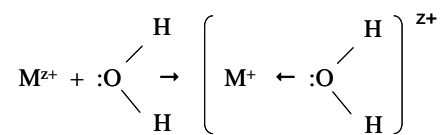
APÉNDICE A
MÉTODO SOL-GEL

1. Precursores inorgánicos:

1.1. Hidrólisis

Una de las formas más simples para preparar geles podría ser de las soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Cuando las sales son disueltas en agua, los cationes metálicos M son solvatados por las moléculas de agua:



Para cationes de metales de transición, la transferencia de carga ocurre de los orbitales σ de la molécula de agua a los orbitales d vacíos del metal, esto ocasiona una carga parcial sobre los hidrógenos, incrementando la acidez del agua [65].

Esta transferencia electrónica debilita los enlaces del O-H, y conducen al siguiente equilibrio:



Este equilibrio depende principalmente de la carga, z^+ , del catión y del pH de la disolución, como se muestra en la Figura A.1. Para un catión, tenemos un intervalo de pH en el cual los ligandos acuo, hidroxilo y oxo son comunes para el ion central [115].

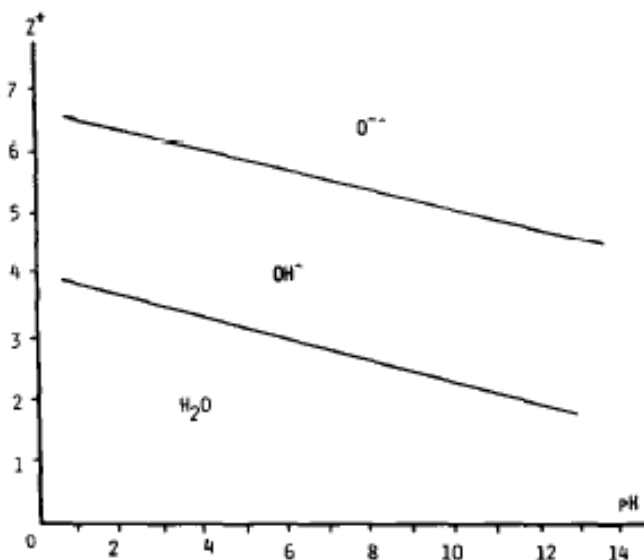


Figura A.1. Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.

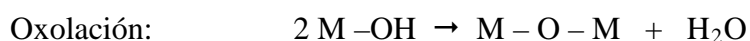
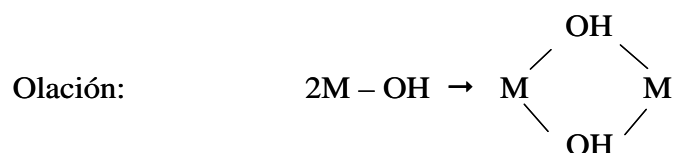
Los enlaces $M-OH_2$ se observan generalmente para los cationes de baja valencia ($z < 4$) en medio ácido, como por ejemplo el complejo $Fe(H_2O)_6^{2+}$, mientras que los enlaces $M-O$ ocurren para los cationes de alta valencia ($z > 5$) (WO_4^{2-}) en medio básico. En un pH intermedio son formados los enlaces $M-OH$ [66].

En general, la hidrólisis se facilita con el incremento en la densidad de carga del metal, el número de iones metálicos coordinados a ligandos puente hidroxilo y oxo, y el

número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis es inhibida conforme el número de ligandos hidroxilo coordinados al metal se incrementa [65].

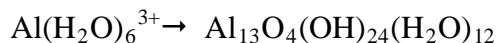
1.2. Hidrólisis

Una de las principales propiedades de los ligandos hidroxilo es que dan lugar a reacciones de condensación como las siguientes [66]:

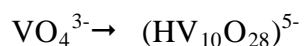


La olación es un proceso de condensación donde se forman hidroxilos puente entre 2 centros metálicos. La oxolación es una reacción de condensación donde se forman ligandos oxo tipo puente entre 2 centros metálicos [65].

Los policationes pueden ser obtenidos incrementando el pH de la disolución acuosa de iones de baja valencia, tal como Al^{3+} [116]:



Los polianiones pueden ser obtenidos decreciendo el pH de la disolución acuosa de iones de alta valencia, tal como V^{5+} [117]:



Durante estos procesos de policondensación, la carga total del poli-ion, por el átomo metálico, disminuye progresivamente y pasa a través de un punto de la carga cero que corresponde al pH en el cual ocurre la precipitación del óxido [115].

Las soluciones o los geles coloidales estables pueden ser obtenidos si el pH se guarda cerca del punto de la carga cero. Las especies condensadas entonces siguen cargadas levemente y las repulsiones electrostáticas previenen otras colisiones y la floculación [118].

2. Precursores metal-orgánicos

Los alcóxidos de metales de transición, $M(OR)_z$, especialmente aquellos de metales d^0 (Ti, Zr, Fe, etc.) presentan gran reactividad debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos que estabilizan al metal en su estado de oxidación más grande y hacen que el metal sea susceptible a un ataque nucleofílico.

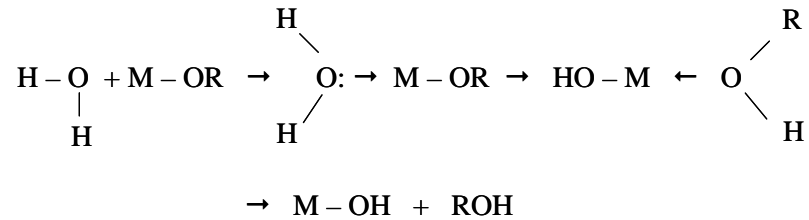
Son sistemas con una gran reactividad química resultante de la baja electronegatividad del metal y su habilidad para exhibir varios estados de coordinación, permitiendo que la expansión de la coordinación ocurra espontáneamente debido a la reacción con agua u otro reactivo nucleofílico [65].

2.1 Mecanismos de hidrólisis y condensación

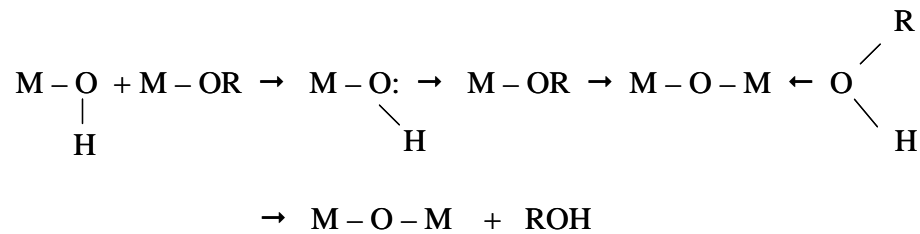
Para metales coordinativamente saturados, en ausencia de catalizador, la hidrólisis y la condensación ocurren por medio de sustitución nucleofílica (S_N) involucrando adición nucleofílica (A_N) seguida por transferencia de protones desde la molécula atacante a un

alcoxi o un ligando hidroxilo dentro del estado de transición y remoción de especies protonadas como el alcohol (alcoxlación) o agua (oxolación):

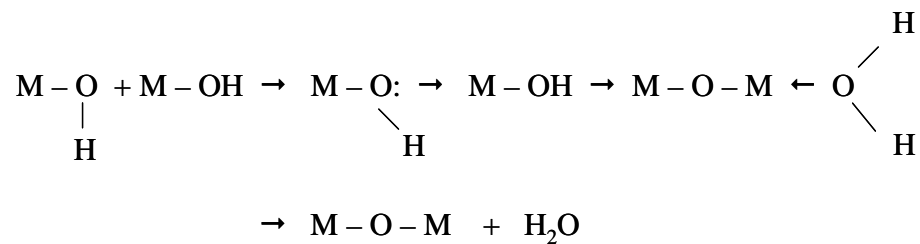
- Hidrólisis:



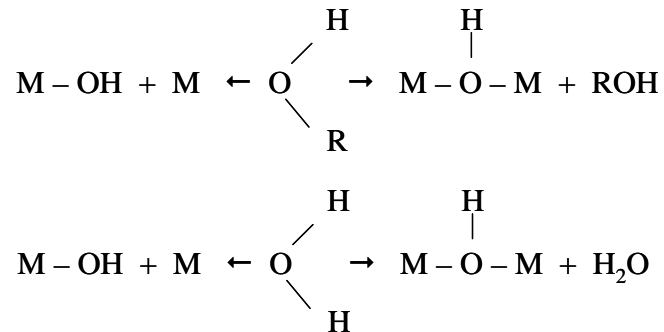
- Formación del alcohol (alcoxlación):



- Formación de agua (oxolación):



Cuando $N - z > 0$, la condensación puede ocurrir por olación:

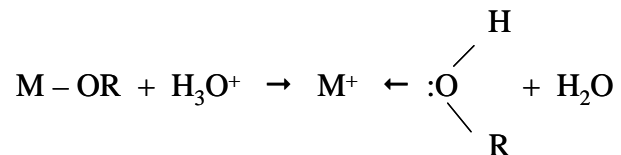


La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación son gobernadas por la fuerza del nucleófilo, la electrofilicidad del metal, y la carga parcial y la estabilidad del grupo saliente. Además, estas reacciones son sensibles al pH de reacción, temperatura de reflujo, concentración de agua, tiempo de reacción y naturaleza del solvente [65].

2.2 Papel del catalizador

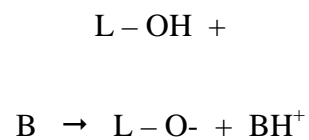
Ácidos y bases influyen en la velocidad de hidrólisis y condensación y en la estructura del producto condensado.

Los ácidos sirven para protonar los grupos alcoxi cargados negativamente, mejorando la cinética de reacción por la producción de buenos grupos salientes:



Y eliminando el requerimiento por transferencia del protón dentro del estado de transición. La hidrólisis se completa cuando se le añade suficiente agua.

Las condiciones alcalinas producen fuertes nucleófilos vía desprotonación de ligandos hidroxilo:



Donde L = M o H y B = OH⁻ o NH₃

En medio básico se favorece la condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación [65].

APÉNDICE B

MÉTODO ANALÍTICO PARA EL SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS

Se implementó el método analítico para el seguimiento de la degradación de cada uno de los herbicidas:

- Se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis del contaminante y se determinó la longitud de onda de máxima absorción.
- Se establecieron los parámetros para llevar a cabo el seguimiento de la degradación del herbicida por HPLC.
- Se prepararon las curvas de calibración de acuerdo a los parámetros analíticos para cada herbicida, en un intervalo de concentraciones de 1–30 mg/L para cada caso.

1.1 Desarrollo del método analítico para el seguimiento de la degradación de dicamba y de 2,4-D

En la Figura B.1 se muestran los espectros UV-Vis de los herbicidas y los máximos de absorción correspondientes a cada uno de los analitos de estudio. Dichos espectros de absorción fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis modelo Cary 50 de Varian.

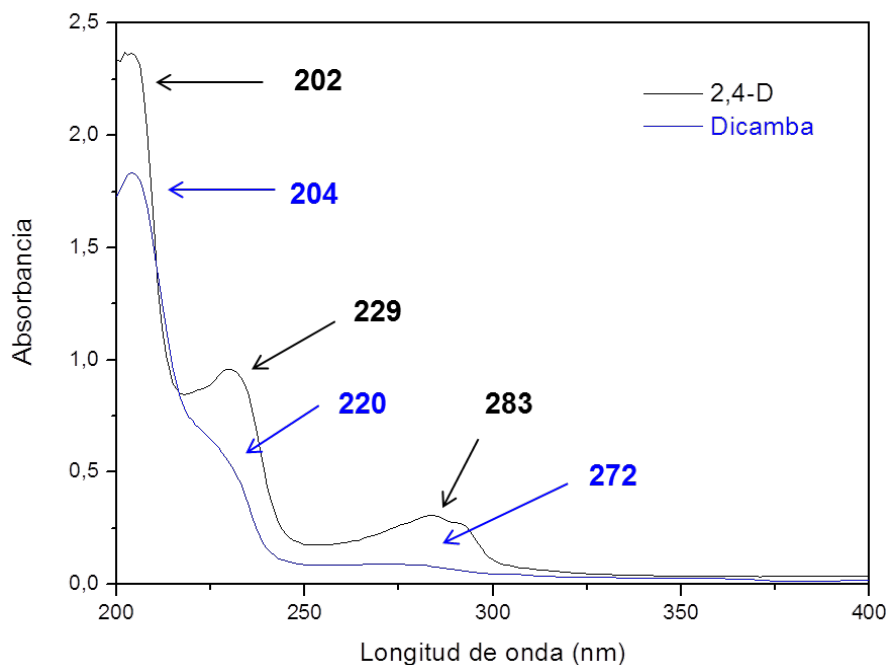


Figura B.1. Espectros de absorción UV-Vis para dicamba y 2,4-D, a una concentración de 20 mg/L y 10 mg/L, respectivamente.

Las longitudes de onda seleccionadas para el análisis de cada herbicida fueron: 220 nm para el dicamba y 229 nm para el 2,4-D, ya que alrededor de 200 nm se pueden presentar absorbancias de tipo aditivas debido a sustancias (ácidos orgánicos de bajo peso molecular) que interfieren con la medición del contaminante problema y a longitudes de onda mayores a las seleccionadas la intensidad de la señal presenta baja sensibilidad para el seguimiento de la degradación fotocatalítica.

Las longitudes de onda seleccionadas por espectrofotometría UV-Vis fueron utilizadas para el seguimiento en la etapa de degradación fotocatalítica a través de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). El procedimiento cromatográfico se llevó a cabo en un equipo Agilent Technologies serie 1100, con detector espectrofotométrico UV-Vis, equipado con una columna de fase reversa de tipo C18.

Los parámetros cromatográficos establecidos para el seguimiento de la degradación fotocatalítica de dicamba y 2,4-D, se presentan en la Tabla B.1.

Tabla B.1. Parámetros establecidos para el análisis en HPLC de dicamba y 2,4-D

	Dicamba	2,4 D
Tiempo de retención (min)	4.4	5
Flujo (mL/min)	0.5	0.7
Columna	C 18	C 18
Fase móvil	ACN:Ácido Acético 0.2% pH 3.5, (25:75)	ACN:Ácido Acético 0.2% pH 3.5, (35:65)
Detector	UV	UV
Longitud de onda (nm)	220	229

Las curvas de calibración obtenidas en base al área del pico cromatográfico para los herbicidas de estudio, se presentan a continuación en la Figura B.2.

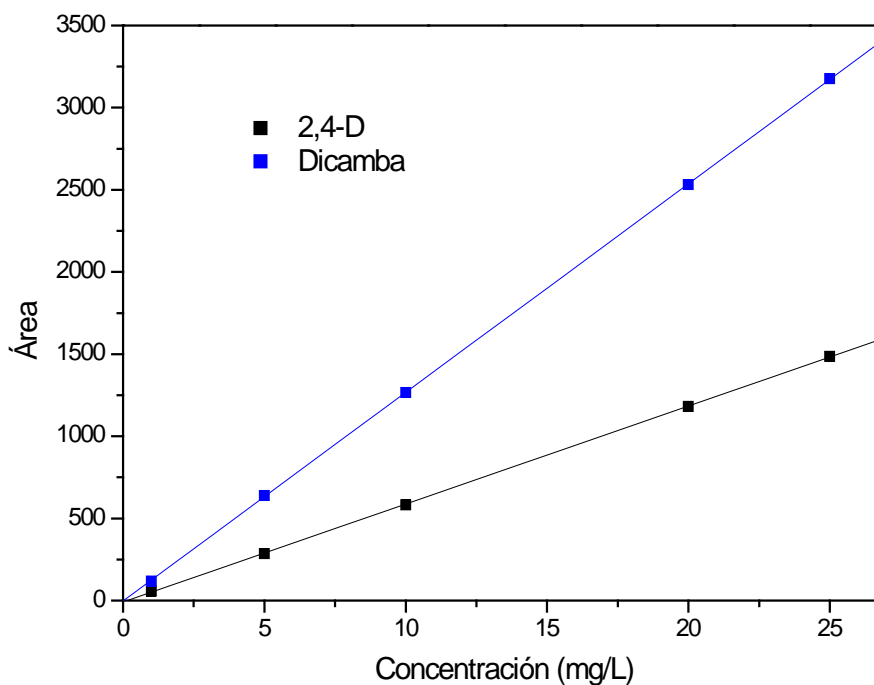


Figura B.2. Curva de calibración para dicamba y 2,4-D obtenidas por HPLC.

En la Tabla B.2 se muestran los parámetros analíticos obtenidos en el desarrollo del método analítico cromatográfico, se presenta el rango de trabajo, la ecuación de la recta con sus respectivos intervalos de confianza y el coeficiente de correlación (R^2) correspondiente. Los porcentajes de la desviación estándar relativa (% d.s.r) se calcularon para dos niveles de concentración (1 y 25 mg/L), observando en todos los casos, porcentajes menores al 5%, con lo que se puede concluir que ambas curvas de calibración tienen una buena reproducibilidad. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) se determinaron de acuerdo a la IUPAC [119] y para ambos analitos los valores LOQ obtenidos son similares entre si.

Tabla B.2. Parámetros analíticos obtenidos por HPLC.

Parámetro	Dicamba	2,4-D
Rango de trabajo	1 - 25 mg/L	1 - 25 mg/L
Ecuación	$y = 127.03 \pm 1.52 (x) - 3.59 \pm 14.3$	$y = 59.64 \pm 0.46(x) - 9.53 \pm 9.8$
Coefficiente de correlación (R^2)	0.9999	0.9999
% d.s.r	1 mg/L = 3.97	1 mg/L = 3.16
	25 mg/L = 0.72	25 mg/L = 0.42
LOD	0.11 mg/L	0.09 mg/L
LOQ	0.37 mg/L	0.30 mg/L

n = 3, $\alpha = 0.05$

APÉNDICE C

TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Espectroscopia de Infrarrojo

Tanto a los geles frescos, como a los sólidos tratados térmicamente, se les realizaron estudios de Espectroscopia Infrarroja, con el fin de registrar las banda vibracionales correspondientes a la materia orgánica residual, así como también el proceso de deshidroxilación, en el infrarrojo medio e identificar las bandas correspondientes a los enlaces metal-oxígeno por debajo de 600 cm^{-1} (en sólidos calcinados).

Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Paragon 1000 PC, y se realizaron con el siguiente procedimiento:

Preparación de pastillas:

- En un mortero de ágata, se mezcló la muestra a analizar con KBr previamente secado a 120 °C por 12 horas.
- Se introdujo la mezcla en un dado y posteriormente éste se colocó en una prensa (Carver Model, Hydraulic Unit) aplicándole una presión de 7 toneladas/cm^2 , se dejaron transcurrir aproximadamente 3 minutos y se retiró el dado de la prensa.

- Se colocó la pastilla en el portamuestra del espectrofotómetro y se analizó en un rango de 4500 a 450 cm^{-1} , correspondiente al infrarrojo medio.

Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante la caracterización por esta técnica podemos obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido que se estudia, a través de los espectros de absorción.

Los espectros de los sólidos en polvo se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis Nicolet, Evolution 300 PC con una esfera de integración Praying Mantis y el material de referencia utilizado fue sulfato de bario, en un intervalo de 250 – 550 nm. En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que permite conocer la energía de banda prohibida de los semiconductores.

La energía de banda prohibida (E_g) de los sólidos sintetizados se calculó mediante la función Kubelka-Munk basada en la siguiente ecuación:

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

Donde R es la reflectancia, y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción (α).

Una modificación de la función de Kubelka-Munk se puede obtener multiplicando F(R) por $h\nu$ utilizando el coeficiente correspondiente (n) asociado con la transición

electrónica de la siguiente manera: $(F(R) * h\nu)^n$ [120]. Para ZnO, $n = 1/2$, porque presenta una banda de transición directa.

En el gráfico obtenido, se extrapola la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, el valor de energía obtenido corresponde a la E_g del material.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las muestras se registraron utilizando un instrumento LabRAM HR Micro-Raman acoplado a un micro Olympus B X41 HORIBA Jobin Yvon a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda de excitación de 632 nm.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Difracción de Rayos X

Una vez realizado el tratamiento térmico correspondiente, cada una de las muestras se analizaron por Difracción de Rayos X en polvos en un Difractómetro Siemens D500, para identificar la fase cristalina formada, en un intervalo de 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05° .

En esta técnica, cuando un haz de rayos X incide contra una superficie de un cristal, difracta en un ángulo 2θ y una porción de átomos del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales, dando origen a un patrón de difracción.

Del patrón de difracción de Rayos X se estimó el promedio de tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde D es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de mitad de la altura del pico de difracción de la wurzita (101) y k es un coeficiente igual a 0.89 [121,122].

Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a una sonda de análisis elemental

EDAX (Energía Dispersiva de Rayos X)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas nanométricas y micrométricas; además de tener la capacidad de obtener imágenes tridimensionales de superficies en un amplio rango de materiales. El análisis por EDAX identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución.

Las micrografías se realizaron en un equipo JEOL JSM6510-LV Alto y bajo vacío.

Análisis textural por adsorción de N₂

El análisis textural permite determinar características físicas de los fotocatalizadores, como el área superficial y la distribución del tamaño de poros principalmente, las cuales influyen en gran medida en las propiedades de los sólidos sintetizados. El área superficial específica se determinó mediante el método Brauner-Emmet-Teller (BET) a partir de las isothermas de adsorción con N₂ obtenidas en un equipo Quantachrome Autosorb-1. La distribución del tamaño de poros se calculó empleando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Espectroscopia de Absorción Atómica

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos. Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, hierro, oro, plomo, entre otros.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra. La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno.

En la presente investigación se analizó la concentración de hierro total en el catalizador ZnO-Fe⁰ utilizando un espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA),

Varian, modelo SpectrAA 220FS, con una lámpara de cátodo hueco de hierro PHOTRON operando a λ : 248.3 nm, corriente de lámpara: 5 mA.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He.

XPS es una técnica no destructiva que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie así como sobre su estado de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación). Se pueden llevar a cabo también estudios de distribución de elementos en función de la profundidad de la muestra, de manera destructiva (depth profile, que alcanza mayor profundidad) o no destructiva (XPS con resolución angular).

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura E_B , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - e\phi \quad (3)$$

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

El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los

niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. En adición, la ecuación (3) indica que cualquier cambio en las E_{Bs} se reflejará en las E_{Kin} , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química.

REFERENCIAS

-
- [1] Situación epidemiológica de las intoxicaciones agudas por plaguicidas en Centroamérica, 1992-2000, Boletín Epidemiológico/OPS, Vol. 23, N. 3, 1 - 4, 2002.
- [2] A.L. Arce, C.G. Calderón, A.C. Tomasini, Fundamentos técnicos para el muestreo y análisis de aguas residuales, Serie Autodidáctica de Medición de la Calidad del Agua, ISBN 968-7417-82-X.
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147, 1–59, 2009.
- [4] La problemática de los agroquímicos y sus envases, su incidencia en la salud de los trabajadores, la población expuesta y el ambiente, Estudio Colaborativo Multicéntrico, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable: OPS: AAMMA, ISBN 978-987-96256-7-5, 2007.
- [5] Intoxicación aguda por plaguicidas: propuesta de instrumento de clasificación, <http://www.who.int/bulletin/volumes/86/3/07-041814-ab/es/>, última consulta, 1 de octubre de 2013, 23:00 horas.
- [6] Instituto Nacional de Ecología. Características físico-químicas de los plaguicidas y su comportamiento en el ambiente. <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas>, última consulta, 1 de octubre de 2013, 23:00 horas.
- [7] E. Brillas, M.A. Baños, J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochimica Acta*, 48, 1697-1705, 2003.
- [8] A. Bianco-Prevot, D. Fabbri, E. Pramauro, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, Continuous monitoring of photocatalytic treatments by flow injection. Degradation of dicamba in aqueous TiO₂ Dispersions, *Chemosphere*, 44, 249-255, 2001.
- [9] S.P. Kamble, S.P. Deosarkar, S.B. Sawant, J.A. Moulijn, V.G. Pangarkar, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using concentrated solar radiation: Batch and continuous operation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 8178-8187, 2004.
- [10] L. Candela, S. Fabregat, M. Solé, R.L. Rodríguez-Pacheco, Estudios cinéticos de transporte del herbicida 2,4-D en columnas de laboratorio, Estudios de la Zona No Saturada del Suelo, Vol. VI, 105-110, 2003.

-
- [11] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- [12] Nuevo León: Agenda de Innovación Agroindustrial, SAGARPA, Estado de Nuevo León, Fundación PRODUCE Nuevo León, 30-31, 2008.
- [13] Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLASFEST), Usos, Catálogo de Plaguicidas, p. 7 y 151, 2004.
- [14] Base de datos de industrias de herbicidas
http://www.terralia.com/agroquimicos_de_mexico/index.php?proceso=registro&numero=640, última consulta, 1 de octubre de 2013, 23:10 horas.
- [15] M.I. Litter, Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares, *Solar Safe Water*, 5, 73-90, 2005.
- [16] F. Galindo, R. Gómez, M. Aguilar, Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ sol-gel catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 119-125, 2008.
- [17] W. Chu, C.C. Wong, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO_2 suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water Research*, 38, 1037-1043, 2004.
- [18] X. Doménech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, 3-26, 2001.
- [19] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, B112, 269-278, 2004.
- [20] V. Rodríguez, A. Moreno, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez, Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxide catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193, 266-270, 2008.
- [21] A. Hernández, L. Maya, E. Sánchez, E. Sánchez-Mora, Sol-Gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 42, 71-78, 2007.
- [22] L. Maya, A. Hernández, Síntesis sol-gel y evaluación de las propiedades fotocatalíticas de ZnO modificado con Fe_2O_3 y con ftalocianina de cobre II, Tesis de Maestría, 2008.
- [23] S. Chiron, A. Fernández-Alba, A. Rodríguez, E. García-Calvo, Pesticide chemical oxidation: State of the art, *Water Research*, 34 (2), 366-377, 2000.
- [24] S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez, C.A. Estrada Gasca, E.R. Bandala, Degradación de plaguicidas, en Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, 269-284, 2001.
- [25] Dicamba, <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/dicamba.pdf>, última consulta, 1 de octubre de 2013, 22:20 horas.
- [26] A. Ghauch, Degradation of benomyl, picloram and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder, *Chemosphere*, 43, 1109-1117, 2001.
- [27] C. Gibb, T. Satapanajaru, S.D. Comfort, P.J. Shea, Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron, *Chemosphere*, 54, 841-848, 2004.

-
- [28] Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLASFEST), Hojas de Datos, Catálogo de Plaguicidas, p. 3, 2004.
- [29] J. Peller, O. Wiest, P.V. Kamat, Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 10925-10933, 2004.
- [30] J. Burbano, I. Cruz, J. Colina-Márquez, A. López-Vásquez, F. Machuca, Evaluation of zinc oxide-based photocatalytic degradation of a commercial pesticide, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11(1), 49-55, 2008.
- [31] L. Sánchez, J. Peral, X. Domenech, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by in situ photogenerated fenton reagent, *Electrochimica Acta*, 41 (13), 191-1985, 1996.
- [32] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, G. Navarro, Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1303-1310, 2009.
- [33] A.T. Shawaqfeh, F.A. Al Momani, Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy, *Solar Energy*, 84, 1157-1165, 2010.
- [34] F. Mazille, T. Schoettl, N. Klammerth, S. Malato, C. Pulgarin, Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH, *Water Research*, 44, 3029-3028, 2010.
- [35] M. Sadeghi, W. Liu, T.G. Zhang, P. Stravropoulos, B. Levy, Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: Oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt/TiO₂ and cofumed TiO₂-Fe₂O₃, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 19466-19474, 1996.
- [36] S. Sakthivel, S.U. Geissen, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, A. Vogelpohl, Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: α -Fe₂O₃, WO₃ and CdS deposited on ZnO, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 283-293, 2002.
- [37] C. Huang, W.P. Hsieh, J.R. Pan, S.M. Chang, Characteristic of an innovative TiO₂/Fe⁰ composite for treatment of azo dye, *Separation and Purification Technology*, 58, 152-158, 2007.
- [38] W.P. Hsieh, J.R. Pan, C. Huang, Y.C. Su, Y.J. Juang, Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contaminants in water by incorporating TiO₂ with zero-valent iron, *Science of the Total Environment*, 408, 672-679, 2010.
- [39] L.F. Garcés Giraldo, E.A. Mejía Franco, J.J. Santamaría Arango, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Revista Lasallista de Investigación*, 1 (1), 83-92, 2002.
- [40] H. Chin, P. Elefsinios, N. Singhal, Biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using acidogenic anaerobic sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Engineering Science*, 4, 57-63, 2005.
- [41] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999.

-
- [42] M. Pera-Titus, V. García Molina, M. A. Baños Jaime, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256, 2004.
- [43] A. M. Peiró Muñoz, Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: Eliminación de contaminantes fenólicos - preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves. Tesis doctoral, Unidad de Química Física, Universidad Autónoma de Barcelona, España, 2003.
- [44] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358), 37-38, 1972.
- [45] A.J. Bard, Design of semiconductor photoelectrothermal systems for solar energy conversion, *Journal of Physical Chemistry*, 86, 172-177, 1982.
- [46] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications, BKC Tokyo, 1999.
- [47] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous phase photocatalysis: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696, 2004.
- [48] J. Muschaweck, W. Spirkel, A. Timinger, N. Benz, M. Dörfler, M. Gut, E. Kose, Optimized reflectors for non-tracking solar collectors with tubular absorbers, *Solar Energy*, 68, 151-159, 2000.
- [49] J.A. Ajona, A. Vidal, The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results, *Solar Energy*, 68, 109-120, 2000.
- [50] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15, 2002.
- [51] S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez, M.I. Maldonado Rubio, P. Fernández Ibáñez, D. Alarcón Padilla, M. Collares Pereira, J. Farinha Mendes, J. Correia de Oliveira, Engineering of solar photocatalytic collectors, *Solar Energy*, 77, 513-524, 2004.
- [52] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73, 75-78, 1993.
- [53] J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sánchez, A.I. Cardona, Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, 243-266, 2001.
- [54] J. Rodríguez, R.J. Candal, J. Solís, W. Estrada, M.A. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Solar Safe Water*, 9, 135-152, 2005.
- [55] R. Delgado-Balderas, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, M.T. Garza-González, U.J. López-Chuken, A. Hernández-Ramírez, Photocatalytic reduction of Cr(VI) from agricultural soil column leachates using zinc oxide under UV light irradiation, *Environmental Technology*, 33, 2673-2680, 2012.
- [56] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349, 2012.

-
- [57] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂. Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679, 1994.
- [58] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry of semiconductor colloids. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 6632-6635, 1987.
- [59] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chemicals Reviews*, 93, 341-357, 1993.
- [60] P.K. Surolia, J. Rajesh, V. Raksh, Effect of anions on the photocatalytic activity of Fe(III) salts impregnated TiO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research ASAP article*, 6196-6230, 2007.
- [61] Y.C. Chong, J Zhang, F. Chen, M. Anpo, D. He, Preparation, photocatalytic activity and mechanism of nano-TiO₂ co-doped with nitrogen and Iron (III), *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 10618-10623, 2007.
- [62] K. Vinodgopal, X. Hua, R.L. Dahlgren, A.G. Lappin, L.K. Patterson, P.V. Kamat, Photochemistry of Ru(Bpy)₂(Dcbpy)²⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ surfaces - an insight into the mechanism of photosensitization, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 10883-10889, 1995.
- [63] S.P. Mukherjee, Sol-gel processes in glass science and technology, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, 477-488, 1980.
- [64] H. Dislich, Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57, 371-388, 1983.
- [65] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science, San Diego, Academic Press, 1990.
- [66] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip-coating, *Thin Solid Films*, 201, 97-108, 1994.
- [67] J. Livage, M. Henry, C. Sánchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259-342, 1988.
- [68] JPCDS 36-1451, H. McMurdie, Powder diffraction, 1, 76, 1986.
- [69] D. S. García Zaleta, Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol-gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2009.
- [70] M. Ibisate Muñoz, Cristales fotónicos basados en ópalo, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- [71] N. Serpone, E. Pellizzetti, Photocatalysis fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 1989.
- [72] P. Pradhan, J.C. Alonso, M. Bizarro, Photocatalytic performance of ZnO: Al films under different light sources, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012, Article ID 780462, 7 pages, doi:10.1155/2012/780462.
- [73] A.A. Firooz, R.A. Mirzaie, F. Kamrani, A.A. Khodadadi, The effect of different Fe₂O₃/ZnO nanocomposites on optical properties, Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4), 203-204, 2012.
- [74] E. Sánchez-Mora, E. Gómez-Barojas, J.M. Gracia-Jiménez, R. Silva-González, F. Perez-Rodríguez, Synthesis and characterization of Fe₂O₃-TiO₂ thin films grown by the sol-gel method, *Physica Status Solidi (C)*, 1, S116-S120, 2004.
- [75] Y. Shaogui, Q. Xie, L. Xinyong, L. Yazı, C. Shuo, C. Guo Hua, Preparation, characterization and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline Fe₂O₃/TiO₂,

-
- ZnO/TiO₂, and Fe₂O₃/ZnO/TiO₂ composite film electrodes towards pentachlorophenol degradation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 659 – 664, 2004.
- [76] R.A. Mirzaie, F. Kamrani, A.A. Firooz, A.A. Khodadadi, Effect of α -Fe₂O₃ addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures, *Materials Chemistry and Physics*, 133, 311–316, 2012.
- [77] S. M. Salaken, E. Farzana, J. Podder, Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Semiconductors*, 34 (7), DOI: 10.1088/1674-4926/34/7/073003
- [78] X. Chen, Z. Zhou, K. Wang, X. Fan, S. Hu, Y. Wang, Y. Huang, Ferromagnetism in Fe-doped tetra-needle like ZnO whiskers, *Materials Research Bulletin*, 44, 799–802, 2009.
- [79] B.A. Sava, T. Vişan, Raman and FTIR studies of some sol-gel based glasses in the ZnO-TiO₂-SiO₂ system, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 69 1, 11–24, 2007.
- [80] T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gómez, FTIR and UV-Visible (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of titana sol-gel, *Materials Chemistry and Physics*, 32, 141-152, 1992.
- [81] A. Hernández, L. Torres-Martínez, T. López, Synthesis of Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol-gel at basic conditions, *Materials Letters*, 54, 62–69, 2002.
- [82] J. Ferraro; Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds, Plenum Press, New York, 72-74, 1971.
- [83] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 93, 126–134, 2004.
- [84] R. Plugaru, A. Dinescu, F. Comanescu, M. Purica, S. Mihaiu, E. Vasile, N. Plugaru, Spectroscopy and ab initio studies of optical transitions in nanostructured ZnO.
- [85] C. Bi, L. Pan, M. Xu, J. Yin, Z. Guo, L. Qin, H. Zhu, J.Q. Xiao, Raman spectroscopy of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals, *Chemical Physics Letters*, 481, 220–223, 2009.
- [86] N. Romcevic, R. Kostic, M. Romcevic, B. Hadzic, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, Raman scattering from ZnO(Fe) nanoparticles, *Acta Physica Polonica A*, 114, 1323–1328, 2008.
- [87] N.D. Phu, D.T. Ngo, L.H. Hoang, N.H. Luong, N.H. Hai, Crystallization process and magnetic properties of amorphous iron oxide nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 345002, doi:10.1088/0022-3727/44/34/345002, 2011.
- [88] A.G. Nasibulin, S. Rackauskas, H. Jiang, Y. Tian, P.R. Mudimela, S.D. Shandakov, L. Nasibulina, J. Sainio, E.I. Kauppinen, Simple and rapid synthesis of α -Fe₂O₃ nanowires under ambient conditions, *Nano Research*, 2, 373-379, 2009.
- [89] A. Duret, M. Gratzel, Visible light-induced water oxidation on mesoscopic α -Fe₂O₃ films made by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 17184-17191, 2005.
- [90] M.V. Reddy, T. Yu, C.H. Sow, Z.X. Shen, C.T. Lim, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, α -Fe₂O₃ nanoflakes as an anode material for Li-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 17, 2792–2799, 2007.

-
- [91] G. Wang, Y. Ling, D.A. Wheeler, K.E.N. George, K. Horsley, C. Heske, J.Z. Zhang, Y. Li, Facile synthesis of highly photoactive α -Fe₂O₃-based films for water oxidation, *Nano Letters*, 11, 3503–3509, 2011.
- [92] C. Tomlin, *The pesticide manual: A world compendium*. 10th ed. (Incorporating the Agrochemicals handbook). British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry, Thornton Heath, UK, 1994.
- [93] L.E. Vera Ávila, J.L. Meraz Lira, P. Padilla Cortés, Metodología en línea para la determinación de trazas de los herbicidas, 2,4-D y 2,4-DB en agua, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 13 (2), 63-71, 1997.
- [94] D. Shao, X. Wang, Q. Fan, Photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 243-248, 2009.
- [95] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (1), 154-160, 2009.
- [96] U. Ibrahim Gaya, A. Halim Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12, 2008.
- [97] H. Gutiérrez Pulido, R. de Vara Salazar, Segunda Edición, Mc. Graw Hill, México, 2008.
- [98] J. Espinoza, T. García, M. Acosta, Evaluación de los factores que inciden en el comportamiento reológico de una suspensión de esmalte para baldosas, 26 *Revista Ingeniería UC*, 13 (1), 26-35, 2006.
- [99] S.L. Akhnazarova, V.V. Kafarov, *Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering*, MIR, Moscú, Rusia (1982).
- [100] C. Ramírez, A. Saldaña, B. Hernández, R. Acero, R. Guerra, S. Garcia-Segura, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 571–579, 2013.
- [101] C.Y. Kwan, W. Chu, A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation, *Water Research*, 38, 4213–4221, 2004.
- [102] K. Egusa, S. Kaneco, Y. Kawamoto, H. Katsumata, T. Suzuki. K. Ohta, Solar photocatalytic degradation of Dicamba in aqueous solution and its mechanism, *Bunseki Kagaku*, 60 1, 345–351, 2011.
- [103] M.A. Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 475–482, 2000.
- [104] M. Klare, J. Scheen, K. Vogelsang, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert, Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO₂- and Pt/TiO₂-assisted photocatalysis, *Chemosphere*, 41 (3), 353–362, 2000.
- [105] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, G. Navarro, Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1303–1310, 2009.

-
- [106] Isabel Oller Alberola, Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica, Tesis Doctoral, 2008.
- [107] P. Dhiman, J. Chand, A. Kumar, R.K. Kotnala, K.M. Batoo, M. Singh, Synthesis and characterization of novel Fe@ZnO nanosystem, *Journal of alloys and compounds*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.015>
- [108] P.A. Stabnikov, N.V. Pervukhina, I.A. Baidina, L.A. Sheludyakova, S.V. Borisov, On the symmetry of iron(III) tris-acetylacetonate crystals, *Journal of Structural Chemistry*, 48 (1), 186–192, 2007.
- [109] Y. Caglar, Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 560, 181–188, 2013.
- [110] W. Chen, J. Wang, M. Wang, Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol–gel method, *Vacuum*, 81, 894–898, 2007.
- [111] Y.P. Sun, X.Q. Li, W.X. Zhang, H.P. Wang, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308, 60–66. 2007.
- [112] A. Correia de Velosa, R.F. Pupo Nogueira, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions, *Journal of Environmental Management*, 121, 72–79, 2013.
- [113] K.H. Lee, T.H. Kim, J.E. Kim, Oxidative Degradation of the Herbicide Dicamba Induced by Zerovalent Iron, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 27 (1), 86-91, 2008.
- [114] J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, C.A. Estrada Gasca, E.R. Bandala, S. Gelover, T. Leal, Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, 51-76, 2001.
- [115] C.F. Baes, R.E. Mesmer, The hydrolysis of cations, Wiley, New York, 1976.
- [116] G. Johanson, On the crystal structure of some basic aluminium salts, *Acta Chemica Scandinavica*, 14, 771-773, 1960.
- [117] D.L. Kepert, The early transition metals, Academic Press, New York, London, 1972.
- [118] J. Livage, Better ceramics through chemistry, North-Holland, New York, Elsevier, 125, 1984.
- [119] Detection and quantification capabilities, http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha18sec437.pdf, última consulta, 1 de octubre de 2013, 23:30 horas.
- [120] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: A comparative study, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 61, 1–7, 2012.
- [121] N.A. Ramos-Delgado, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzman-Mar, M.A. Gracia-Pinilla, A. Hernández-Ramírez, Synthesis by sol–gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide, *Catalysis Today*, article in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.011>.

-
- [122] K. Lv, J. Li, X. Qing, W. Li, Q. Chen, Synthesis and photo-degradation application of WO_3/TiO_2 hollow spheres, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 329–335, 2011.