



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

ELIMINACIÓN DE DIURÓN EN MEDIO ACUOSO POR
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, UTILIZANDO $\text{TiO}_2\text{-P25}$
IMPREGNADO CON Sm, Eu Y Gd; BAJO LUZ UV Y SOLAR

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

L. Q. JUAN CARLOS AREVALO PÉREZ

ASESORES:

DR. RAÚL GERMÁN BAUTISTA MARGULIS

DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES

VILLAHERMOSA, TABASCO MARZO 2012

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DIVISION ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



MARZO 13 DE 2012

**C. JUAN CARLOS AREVALO PEREZ
PAS. DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E**

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales titulado: **"ELIMINACIÓN DE DIURÓN EN MEDIO ACUOSO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, UTILIZANDO TiO₂-P25 IMPREGNADO CON Sm, Eu Y Gd; BAJO LUZ UV Y SOLAR"**, asesorado por el Dr. Raúl German Bautista Margulis, sobre el cual sustentará su Examen de Grado, cuyo jurado está integrado por la Dra. Erika Escalante Espinosa, M. en C. Durvel de la Cruz Romero, Dr. Raúl German Bautista Margulis, Dr. José Roberto Hernández Barajas, Dra. Dora María Frías Márquez

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

M. EN C. ROSA MARTHA PADRON LOPEZ
DIRECTORA



C.c.p.- Expediente del Alumno.
C.c.p.- Archivo



KM. 0.5 CARR. VILLAHERMOSA-CÁRDENAS ENTRONQUE A BOSQUES DE SALOYA

Tel. y Fax (01-993) 3-54-43-08 y Tel. 3-58-15-79 E-mail: dirección.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despijirro de agua y ayuda a conservar los bosques

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de Maestría denominado: **“ELIMINACIÓN DE DIURÓN EN MEDIO ACUOSO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, UTILIZANDO TiO_2 -P25 IMPREGNADO CON Sm, Eu Y Gd; BAJO LUZ UV Y SOLAR”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco el día trece de marzo del año 2012.

AUTORIZO



JUAN CARLOS AREVALO PEREZ

Eliminación de diurón en medio acuoso por fotocatalisis heterogénea, utilizando TiO₂-P25 impregnado con Sm, Eu y Gd; bajo luz UV y solar.

INFORME DE ORIGINALIDAD

14%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	www.ujat.mx Internet	1748 palabras — 7%
2	www.tdx.cat Internet	322 palabras — 1%
3	www.psa.es Internet	213 palabras — 1%
4	www.scribd.com Internet	98 palabras — < 1%
5	repositorio.unicauca.edu.co:8080 Internet	92 palabras — < 1%
6	vdocuments.mx Internet	86 palabras — < 1%
7	repositorio.uni.edu.pe Internet	73 palabras — < 1%
8	docplayer.es Internet	71 palabras — < 1%
9	eprints.uanl.mx Internet	66 palabras — < 1%

10	consultor-ti.com.mx Internet	58 palabras — < 1%
11	rdcb.cbg.ipn.mx Internet	47 palabras — < 1%
12	w3.ual.es Internet	47 palabras — < 1%
13	www.rasc.es Internet	47 palabras — < 1%
14	www.dspace.espol.edu.ec Internet	41 palabras — < 1%
15	www.omicsonline.org Internet	41 palabras — < 1%
16	hdl.handle.net Internet	34 palabras — < 1%
17	ri.ues.edu.sv Internet	34 palabras — < 1%
18	riull.ull.es Internet	34 palabras — < 1%
19	burjcdigital.urjc.es Internet	28 palabras — < 1%
20	Rodriguez Farinas, Nuria. "Determinacion de compuestos de interes farmacologico en fluidos biologicos por tecnicas electroforeticas y electroquimicas", Proquest, 20111109 ProQuest	24 palabras — < 1%

21	oa.upm.es Internet	18 palabras — < 1%
22	tesis.ipn.mx Internet	18 palabras — < 1%
23	core.ac.uk Internet	17 palabras — < 1%
24	toxamb.wordpress.com Internet	16 palabras — < 1%

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 16 PALABRAS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice

1.	Introducción	1
2.	Justificación	3
3.	Marco Teórico.....	4
3.1.-	Técnicas para el tratamiento de aguas residuales.....	4
3.2.-	Origen y fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea con TiO ₂	6
3.3.-	El Dióxido de titanio: el fotocatalizador ideal	8
3.4.-	Mecanismos de oxidación y reducción fotocatalítica de especies absorbidas en el TiO ₂	12
3.5.-	Parámetros que afectan al proceso fotocatalítico heterogéneo.....	13
4.	Antecedentes.....	16
4.1.-	Métodos de síntesis para catalizadores modificados con impurezas; efecto en el óxido de titanio para fotocatalisis heterogénea	17
4.2.-	Modificación del TiO ₂ con impurezas metálicas y no metálicas	18
4.3.-	Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂ para la oxidación de plaguicidas.....	23
4.4.-	Diurón: Características fisicoquímicas y degradación por procesos de oxidación avanzada.....	24
5.	Objetivos.....	27
5.1.-	Objetivo General:	27
5.2.-	Objetivos Específicos:.....	27
6.	Metodología experimental.....	28
6.1.-	Obtención del TiO ₂ -P25 impregnado con Sm, Eu y Gd	28
6.2.-	Caracterización de los materiales fotocatalíticos	29
6.2.1.-	Caracterización por fisisorción de nitrógeno usando el método BET.....	29
6.2.2.-	Difracción de rayos X.....	29
6.2.3.-	Espectroscopía UV-Vis. con reflectancia difusa	30
6.3.-	Planeación experimental para determinar la eficiencia de los catalizadores	30

6.4.- Consideraciones tomadas en el sistema de reacción, para desarrollar las unidades experimentales del diseño experimental multifactorial	32
6.5.- Cuantificación de los iones impregnados en el TiO ₂ -P25 y la adsorción física del Diurón sobre los catalizadores.	33
6.6.- Determinación del % de Oxidación y del % de Mineralización del Diurón	35
6.7.- Determinación de la cinética de reacción.....	36
7. Resultados	37
7.1.- Caracterización de los catalizadores por fisisorción de N ₂ usando el método BET .	37
7.2.- Caracterización por difracción de rayos X.....	39
7.3.- Caracterización por espectroscopía UV-Vis. con reflectancia difusa.....	42
7.4.- Determinación de los iones impregnados en el TiO ₂ -P25 y del equilibrio de adsorción sobre los catalizadores.	44
7.5.- Determinación de la Oxidación del Diurón por espectroscopia UV-Vis. y Carbono Orgánico Total	47
7.6.- Evaluación Fotocatalítica.....	48
7.6.1.- Efecto de los factores en la eficiencia de los catalizadores	48
7.6.2.- Evaluación cinética de los tratamientos planteados en el diseño experimental	54
7.6.3.- Sugerencias al estudio.....	60
8. Conclusiones.....	61
9. Anexos	63
10. Bibliografía.....	68

Índice de Tablas

Tabla 1.- Clasificación de los Proceso de Oxidación Avanzadas (POA's).....	5
Tabla 2.- Características fisicoquímicas del TiO ₂ -P25.....	12
Tabla 3.- Fotocatalizadores de TiO ₂ -P25 impregnados con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5% en peso, calcinados a 500°C	29
Tabla 4.- Factores en el diseño experimental para determinar la eficiencia de los catalizadores, en la eliminación del Diurón por fotocátalisis heterogénea.....	31
Tabla 5.- Distribución del diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado utilizado para evaluar la eliminación del Diurón.....	31
Tabla 6.- Resultados obtenidos del Área superficial, Promedio de diámetro de poros y Volumen total de poros para los catalizadores, determinados por Fisorción de N ₂ usando el método BET.....	37
Tabla 7.- Resultados obtenidos de los tamaños promedios de granos o partículas para cada fase cristalina en los catalizadores y los % de fases cristalinas presentes en las muestras.....	41
Tabla 8.- Valores de las energías de banda prohibida y de las longitudes de onda de activación, para cada uno de los catalizadores analizados	44
Tabla 9.- Representación del diseño experimental con la distribución de los factores y sus niveles, detallando los valores de k, t _{1/2} y la pseudo constante cinética de mineralización para cada tratamiento.....	50
Tabla 10.- Datos calculados para sintetizar los TiO ₂ -P25 dopados.....	63
Tabla 11.- Datos obtenidos de las lecturas de absorbancia medida a 248 nm para cada uno de los estándares preparados por quintuplicado para realizar la curva de calibración	66

Índice de Figuras

Figura 1.- Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de semiconductor tras la excitación electrónica.....	7
Figura 2.- Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.....	9
Figura 3.- Estructuras cristalinas del TiO ₂ . (a) Rutilo y (b) Anatasa.....	10
Figura 4.- Reactor fotocatalítico utilizado en las reacciones planteadas por el diseño experimental (b), y las adecuaciones realizada cuando se utilizó bajo iluminación solar (a) y UV (c).....	33

Índice de Gráficas

Gráfica 1.- Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores.....	9
Gráfica 2.- Isotermas de adsorción-desorción del TiO ₂ -P25 puro e impregnado con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5% en peso; calcinados a 500°C.....	38
Gráfica 3.- Difractogramas del TiO ₂ -P25 y de las muestras impregnadas con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5% calcinados a 500°C. Angulo de difracción de 20° a 70° en la escala 2 Teta.....	40
Gráfica 4.- Espectros UV-Vis. del TiO ₂ -P25 puro e impregnado con los metales Eu, Sm y Gd a 0.3% y 0.5% de metal dopante, calcinados a 500°C. Barrido de medición de los 200 a los 500 nm.....	43
Gráfica 5.- Conversión de los catalizadores después de 120 minutos de reacción con la solución de Diurón en ausencia de luz, para establecer el tiempo necesario de adsorción física en los catalizadores utilizados en el estudio.....	45
Gráfica 6.- Espectro de infrarrojo obtenido de una muestra de Diurón puro en estado sólido, para identificar las bandas características de los grupos funcionales del Diurón....	46
Gráfica 7.- Espectros de infrarrojo de cada uno de los catalizadores usados en las reacciones fotocatalíticas, indicando las bandas características del TiO ₂ -P25.....	46
Gráfica 8.- Porcentajes de mineralización y oxidación del Diurón a 40 mgL ⁻¹ , para las reacciones bajo luz UV y luz solar durante 300 minutos.....	49

Gráfica 9.- Distribución de las medias (\pm error estándar) de los tipos de iluminación utilizados en la oxidación del Diurón..... 50

Gráfica 10.- Interacción entre el tipo de iluminación y el % de metal impregnado al determinar el % de oxidación del Diurón. Cambios de magnitud indican un efecto estadístico..... 51

Gráfica 11.- Distribución de las medias (\pm error estándar) de los tipos de iluminación utilizados en la mineralización del Diurón 51

Gráfica 12.- Distribución de las medias (\pm error estándar) de los tipos de metal impregnados en el P25 utilizados en la mineralización del Diurón. Letras desiguales indican diferencias estadísticamente significativas 52

Gráfica 13.- Media de los % de mineralización y oxidación del Diurón a 40 mgL^{-1} , para las reacciones con $\text{TiO}_2\text{-P25}$ puro bajo luz UV y luz solar durante 300 minutos 53

Gráfica 14.- Comparación de líneas de regresión para los datos de concentración de los 14 tratamientos con respecto al tiempo, datos obtenidos de variable de respuesta % de oxidación..... 55

Gráfica 15.- Comparación de líneas de regresión para los datos de mineralización de los 14 tratamientos con respecto al tiempo de reacción 57

Gráfica 16.- Curva de calibración realizada con las lecturas promedio de absorbancia a 248 nm para cada estándar de 0 a 40 mgL^{-1} de Diurón 67

Gráfica 17.- Distribución de los residuales alrededor del cero de las dos variables de respuesta, para determinar los criterios de la estadística paramétrica 67

Agradecimientos

Este trabajo muestra la culminación del esfuerzo realizado por el grupo de investigación encabezado por el Dr. José Gilberto Torres Torres, quién gracias a su liderazgo, enseñanzas, paciencia y dedicación ha logrado despertar el interés de nuevas generaciones en la investigación científica en esta universidad. Los retos afrontados en el desarrollo de esta investigación no fueron fáciles, requirieron el apoyo externo para lograrlos. La beca 31831 otorgada a un servidor, por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en el Padrón Nacional de Posgrados de Calidad, fue uno de los pilares que sustentaron tal esfuerzo. Sin embargo mi alma mater también colaboró fuertemente por las facilidades otorgadas para realizar estancias de investigación y presentaciones en eventos de talla internacional. Las instalaciones de los laboratorios de catálisis y fisicoquímica de materiales de la División Académica de Ciencias Básicas fueron el hogar donde se inició, desarrolló y culminó esta tesis.

Sin duda alguna, el respaldo de la Dra. Gloria del Ángel Montes de la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa) fue muy importante, debido a que una parte medular de este proyecto no se hubiese realizado por las disposiciones otorgadas para el uso de los equipos analíticos que están a su resguardo.

El Dr. Raúl Germán Bautista Margulis fue el encargado de abrirme las puertas para realizar este proyecto en el posgrado de la División Académica de Ciencias Biológicas, su asesoría manifestó un gran sustento para el desarrollo del mismo.

El comité tutorial asignado para la revisión del proyecto estuvo formado por la Dra. Erika Espinosa Escalante, C. a Dr. Durvel de la Cruz Romero, Dr. Raúl Germán Bautista Margulis, Dra. Dora María Frías Márquez y por el Dr. José Roberto Hernández Barajas, quienes tuvieron participación muy significativa, ya que sin sus correcciones, consejos, comentarios y sugerencias para no se hubiera concluido este trabajo.

La participación especial del Dr. Wilfrido Miguel Contreras Sánchez fue relevante, debido a que sus asesorías en el campo de la estadística complementaron los estudios para implementar el diseño experimental y el contraste múltiple de líneas de regresión.

De manera general agradezco a dios, por darme el don de la vida y la capacidad de elegir sabiamente, a todas las personas que directa o indirectamente participaron en la colaboración de la investigación y a quienes que con su amistad y afecto me brindaron su apoyo incondicional. A todos los mencionados muchas gracias.

Dedicatorias

Al ser querido que más apoyo me ha dado en el transcurso de mi vida, le dedico este trabajo que con tanto esfuerzo y dedicación he ofrecido. Por ser la mujer que ha sacrificado su vida, para poder brindarme educación y lecciones de vida para ser un gran ser humano, esa, esa persona eres tu mamá.

Del mismo modo, al aparecer en mi vida Erika Gómez García me ha llenado de dicha y felicidad, sobre todo ahora que me ha dado la oportunidad de ser padre y entrar en una nueva etapa en mi desarrollo como ser humano.

1. Introducción

La mayor parte de la superficie de nuestro planeta está cubierta por agua, el 97% de ésta es marina y no está disponible para el consumo humano. No obstante, el % de agua restante es agua dulce, del cual el 70% se encuentra congelada en los glaciares, quedando solamente un 30% disponible en el relieve para ser utilizado por los seres vivos.

Sin embargo, en la actualidad se ha acelerado la demanda de este vital líquido para satisfacer necesidades de consumo y su aplicación en las actividades económicas, generando problemas sociales y económicos. El aumento poblacional y el rápido crecimiento de la industria han sido los factores que mayor demanda requieren de este líquido. Por lo tanto, generan elevadas cantidades de aguas residuales. Estos residuos, contienen altas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los metales pesados y sus respectivas sales disueltas son los compuestos inorgánicos que mayor afectación causan. Mientras que, los hidrocarburos, compuestos orgánicos halogenados, ácidos carboxílicos, compuestos orgánicos policíclicos y sustancias orgánicas sintéticas son los principales compuestos orgánicos contaminantes en el agua.

Los residuos acuosos industriales son vertidos de manera desmedida a sistemas acuáticos cercanos, generando problemas sanitarios de diversa índole en los seres vivos. Dada esta problemática mundial, se ha generado un gran interés para remediar esta situación. Por ello, algunos gobiernos han legislado normas que regulan y castigan este tipo de acciones contaminantes. Estos hechos, han dirigido a la comunidad científica a desarrollar nuevos conocimientos para obtener tecnologías innovadoras, aplicadas al tratamiento de aguas altamente contaminadas. Estos avances, se han hecho posible crear los procesos de oxidación avanzadas (POA's), que tienen por finalidad producir radicales Hidróxilos (OH^*) altamente reactivos, que poseen un potencial de oxidación (2.8 V) necesario para oxidar cualquier tipo de compuesto orgánico presente en el agua. El POA que mayor aplicación tiene en el tratamiento de aguas contaminadas, es la "fotocatálisis heterogénea" debido, a las ventajas técnicas que posee sobre algunos procesos biológicos y químicos en la reutilización de aguas residuales industriales. Condiciones suaves de reacción, bajo consumo energético y disminución de la toxicidad de los compuestos contaminantes, son algunas de las mejoras que proporciona este proceso, esto si se compara con los tratamientos biológicos, los cuales son ineficaces en la eliminación de compuestos orgánicos halogenados y en la disminución de la toxicidad debido a la presencia de contaminantes polifenólicos; además estos tratamientos son sensibles a parámetros de operación como el pH, temperatura y toxicidad, mismos que inhiben la actividad microbiológica.

Por otra parte, la fotocatalisis heterogénea es capaz de oxidar en medio acuoso una gran variedad de compuestos químicos contaminantes, pero a bajas concentraciones. Por esta razón, es utilizado como un método alternativo y/o auxiliar para erradicar compuestos organoclorados, que dadas sus propiedades fisicoquímicas tienen una mayor persistencia en el medio ambiente, baja biodegradación y son difíciles de eliminar por los métodos convencionales.

En este proceso, la generación de radicales OH^* se lleva a cabo tanto en el interior y el exterior de las partículas de sólido semiconductor. El semiconductor más utilizado para estos fines es el dióxido de titanio (TiO_2), en medio acuoso es capaz de generar radicales OH^* cuando es irradiado con luz de energía suficiente que sobrepase la energía de banda prohibida ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) del TiO_2 .

Se ha reportado, que la estructura cristalina "anatasa" del TiO_2 , tiene mayor actividad catalítica que la estructura "rutilo", pero la combinación de ambas fases cristalinas, mejora las propiedades electrónicas y la actividad fotocatalítica del TiO_2 , esto se manifiesta en el " $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ". El mejoramiento de las propiedades estructurales y electrónicas del TiO_2 , se ha logrado modificando los métodos de síntesis, insertado impurezas metálicas y no metálicas en el TiO_2 y/o elaborando óxidos mixtos semiconductores.

Este trabajo, se desarrolló para analizar las modificaciones realizadas a un material semiconductor de origen comercial como el $\text{TiO}_2\text{-P25}$. El efecto de estas modificaciones, se reflejó en la actividad fotocatalítica al utilizar luz ultravioleta y luz sola como fuentes de iluminación. La modificación de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, consistió en depositar superficialmente impurezas metálicas de Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} a dos diferentes cantidades, a 500°C . El contaminante organoclorado utilizado, para determinar la actividad de los fotocatalizadores fue el "Diurón".

2. Justificación

En nuestro país es alarmante el uso desmedido que tiene los plaguicidas para aumentar las producciones agrícolas, esto no ha sido controlado por las autoridades dadas las problemáticas económicas y sociales que esto conlleva. Aunque, en México se han establecido normas que regulan la distribución, transporte y control de los residuos de los plaguicidas utilizados, no existe actualización sobre esto y se permite el uso de plaguicidas altamente tóxicos y poco biodegradables prohibidos en otros países. Algunos plaguicidas usados actualmente sin regulación son el 2,4-D, Paratión y el Diurón. Por sus características, resultan tener una lenta biodegradación, solubilidad media o baja con el agua y alta toxicidad para el medio ambiente. Por tales razones, son denominados como compuestos orgánicos persistentes y son difíciles de remover por tratamientos convencionales. El uso de estos compuestos en zonas agrícolas tanto alejadas como cercanas a la población urbana, representa un riesgo latente para los cuerpos acuáticos cercanos y los sistemas de drenajes, debido a que la utilización de estos plaguicidas se lleva a cabo en medio acuoso y pueden ser arrastrados por los escurrimientos pluviales.

Con la presencia de estos compuestos disueltos en cuerpos acuáticos, se genera un peligro para la biodiversidad del medio, ya que éstos suministran la materia prima para el tratamiento de potabilización del agua para consumo humano. No obstante, en la mayoría de las plantas potabilizadoras de nuestro país, no se tiene la tecnología adecuada para erradicar este tipo de compuestos por métodos sofisticados y costosos como la ósmosis inversa. Normalmente el tratamiento de potabilización en nuestro país consiste solamente en tres etapas: retención de material flotante y en suspensión de las partículas con mayor tamaño; degradar el material disuelto o en estado coloidal mediante procesos de oxidación por metabolismo microbiano y la desinfección el agua por cloración. Por tales razones, esto representa un riesgo de intoxicación para los seres humanos que requieren el uso del agua potable para sus necesidades básicas. En esta investigación, se ofrece un proceso alternativo y auxiliar (fotocatálisis heterogénea) para la descontaminación del agua, erradicando compuestos orgánicos persistentes, debido a que por este proceso se logra oxidar y mineralizar un amplio rango de contaminantes orgánicos presentes en el agua, sin generar subproductos secundarios con mayor toxicidad que el compuesto original. Por lo tanto, la aportación de este trabajo va dirigida a sintetizar y utilizar sólidos semiconductores activos con luz solar para utilizar este recurso renovable como fuente de iluminación, con el objetivo de disminuir costos de operación y aprovechar esta inagotable fuente de energía.

3. Marco Teórico

3.1.- Técnicas para el tratamiento de aguas residuales

Los tratamientos utilizados para el control de aguas residuales tienen como objetivo eliminar contaminantes del efluente, de tal forma, que se cumpla con la normatividad regida por los organismos competentes. Existen compuestos químicos contaminantes, que están en desuso debido a su alta toxicidad como contaminantes en cuerpos acuáticos naturales. La problemática del tratamiento de efluentes contaminados, se puede resolver de varias maneras. Reciclando el agua, luego de eliminar los contaminantes por diversas técnicas, intercambiando residuos entre industrias que necesiten materias primas, minimizando efluentes o no producirlos, concentrándolos y trasladándolos a una planta de tratamiento de residuos (Eckenfelder, 1989).

Actualmente hay una gran variedad de procesos tecnológicos aplicados al tratamiento de aguas contaminadas. Estos se dividen en tres grandes grupos: Físicos, Biológicos y Químicos. Los diferentes procesos que actualmente existen se clasifican en los siguientes grupos (Cheremisinoff, 1995); (Henze y col., 2000); (Wilderer y Wuertz, 2002):

- Tratamientos naturales: requieren condiciones de contaminación específica, útiles para aguas residuales urbanas.
- Tratamientos primarios: procesos que separan por medios físicos o químicos partículas en suspensión o disueltas en el agua a tratar.
- Tratamientos secundarios: procesos biológicos (aerobios y anaerobios) que requieren microorganismos para degradar la materia orgánica biodegradable.
- Tratamientos terciarios: procesos que eliminan contaminantes que los procesos anteriores no pudieron. Eliminan contaminantes industriales específicos y en ocasiones se caracterizan por las condiciones severas de presión y temperatura dada la complejidad de los contaminantes a tratar.

Hoy en día, las aguas residuales urbanas solo son tratadas con los procesos primarios y secundarios, lo cual ha demostrado ser muy positivo, pero no son lo suficientemente efectivos con contaminantes orgánicos persistentes. Debido a su difícil remoción, alta estabilidad y dificultad para ser mineralizados totalmente. Por la estricta normatividad en muchos países, la tendencia se está inclinando a utilizar cada vez más tratamientos terciarios para remediar esta situación. Los procesos de oxidación avanzada (POA's) forman parte de estos tratamientos, los cuales están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes (Andreozzi y col., 1999). Los más efectivos son aquellos que producen radicales hidróxilos (OH^*), especie muy oxidante con un potencial de oxidación de 2.8 V. Éstos poseen alta energía y son capaces de oxidar compuestos orgánicos,

generando radicales orgánicos libres que reaccionan con el oxígeno formando un peroxi-radical, produciendo una serie de reacciones de degradación oxidativas, que conducen a la mineralización de los contaminantes. Igualmente los radicales OH* atacan a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno (Chiron y col., 2002); (Goswami y Balke, 1996); (Serpone y Emiline, 2002).

La ventaja que presentan los POA's se debe a su capacidad para mineralizar los contaminantes orgánicos, hasta dióxido de carbono (CO₂), iones como cloruros, nitratos entre otros. La reactividad de estos procesos no es selectiva, lo que es de gran importancia a la hora de evitar la presencia de subproductos altamente tóxicos procedentes del contaminante original. Esto, si puede generarse con otros métodos que no logran la completa oxidación. No obstante, los principales inconvenientes son los costos económicos y alto consumo energético. Estos procesos pueden dividirse en dos grandes grupos: fotoquímicos y no fotoquímicos, como lo muestra la Tabla 1.

Tabla 1.- Clasificación de los Proceso de Oxidación Avanzadas (POA's)

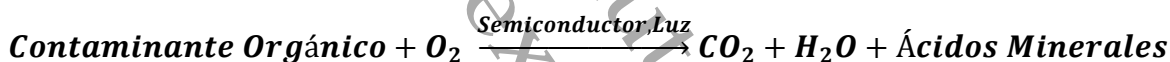
No fotoquímicos:	Fotoquímicos
•Hierro cerovalente	•Fotólisis directa
•O ₃ /OH ⁻	•Procesos sensibilizados por colorantes
•O ₃ /H ₂ O ₂	•Fotólisis Uv del agua
•Fenton y relacionadas	•Uv/H ₂ O ₂
•Oxidación electroquímica	•Uv/O ₃
•Radiólisis γ y con haces de electrones	•Foto-Fenton y relacionadas
•Plasma no térmico	• <u>Fotocatálisis heterogénea</u>
•Sonólisis y descarga electrohidráulica	
•Oxidación en agua sub/y supercrítica	

Entre los POA's fotoquímicos, la Fotocatálisis Heterogénea y la Fotorreacción de Fenton (fotocatálisis homogénea) son las que mayor interés y éxito han tenido para sus aplicaciones en el tratamiento de agua residuales. Son procesos capaces de aprovechar la radiación de la luz solar para producir radicales OH* capaces de oxidar hasta mineralizar una amplia gama de contaminantes orgánicos; la versatilidad de éstos permite que sean empleadas con mezclas complejas de contaminantes (Bahnmann y col., 1993); (Zhang y col., 2001).

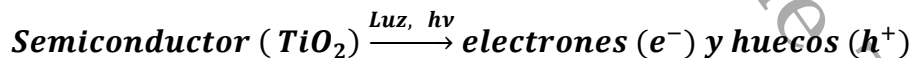
3.2.- Origen y fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂

Fotocatálisis se define como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador. Tanto la luz, como el catalizador son necesarios y producen una aceleración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible (catalizador). Cuando hablamos de fotocatálisis heterogénea, se requiere la utilización de un semiconductor que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas, donde el catalizador debe poder ser reutilizado después de la reacción sin sufrir cambio alguno (Mills y Le hunte, 1997).

El origen de este término, se dio a conocer en los años 30 del siglo pasado y posteriormente en 1973, Fujishima y Honda lo introdujeron en el descubrimiento de la separación catalítica de la molécula del agua a través de procesos electroquímicos usando electrodos de TiO₂ y platino. Esto hace referencia a una reacción fotocatalítica que involucra la absorción de luz por parte de un fotocatalizador (semiconductor activado por fotones) (Braslavsky y Houk, 1988). Las foto-reacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido). La fotocatálisis permite la degradación y mineralización de gran variedad de compuestos orgánicos según la siguiente ecuación química:



La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco (e⁻, h⁺) en las partículas del semiconductor. Esta se lleva a cabo, cuando un fotón con energía (hv) que iguala o supera la energía de salto de banda del semiconductor o la Energía de Banda Prohibida (E_g) incidente sobre ésta, entonces se promueve que un electrón (e⁻), de la banda de valencia (VB) se traslade hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco (h⁺) en esta última banda (BC). La ecuación química presentada abajo esquematiza la formación de dichos pares e⁻, h⁺ (Hoffmann y col., 1995):



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (huecos) que han dejado en la banda de valencia, como lo representa la Figura 1.

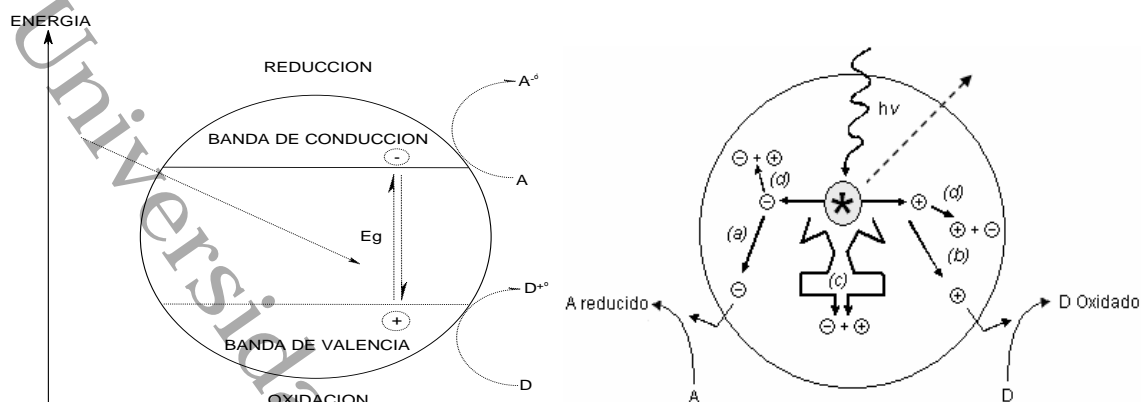
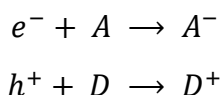


Figura 1.- Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de semiconductor tras la excitación electrónica

En la superficie del semiconductor, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones (regularmente Oxígeno) (a) y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un dador de electrones (Molécula Orgánica) (b). La recombinación puede tener lugar en el interior de la partícula (c) o en la superficie (d) (Fig. 1) (Fujishima y col., 2000).

Los pares hueco-electrón (h^+ , e^-) fotogenerados, deben migrar o trasladarse hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos como lo indican la Figura 1. Ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o disolventes (A y D) (Serpone y Khairutdinov, 1996), en el transcurso de su corto tiempo de vida media (dada su inestabilidad), después los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (C y D). La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles de energía (E_g) del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

Los electrones reducen a un aceptor de electrones A adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada), como se muestra en el camino (a) de la Figura 1 (Fox y Dulay, 1993). Al mismo tiempo, los huecos aceptan un electrón de una especie D dadora de electrones, de manera que esta especie se oxida (en el camino (b), las reacciones de los pares fotogenerados son las siguientes:



La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- , mientras que, la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical D^+ . Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa. En competición, con el proceso de transferencia electrónica interfacial, se encuentra la recombinación electrón-hueco. Esta recombinación puede ocurrir en el interior de la partícula del semiconductor (camino c) como en su superficie (camino d), y va acompañada de liberación de calor (Figura 1). Debe señalarse, que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor (Fox y Dulay, 1993).

3.3.- El Dióxido de titanio: el fotocatalizador ideal

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son los óxidos inorgánicos, en los cuales los átomos forman una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos van más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica de los semiconductores se esquematiza en la Figura 2. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos "permitidos"; cada uno de intervalos es una "banda de energía prohibida (E_g)". En la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la E_g son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas, bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) (Bilme y col., 2001); (Sanchez y col., 1998).

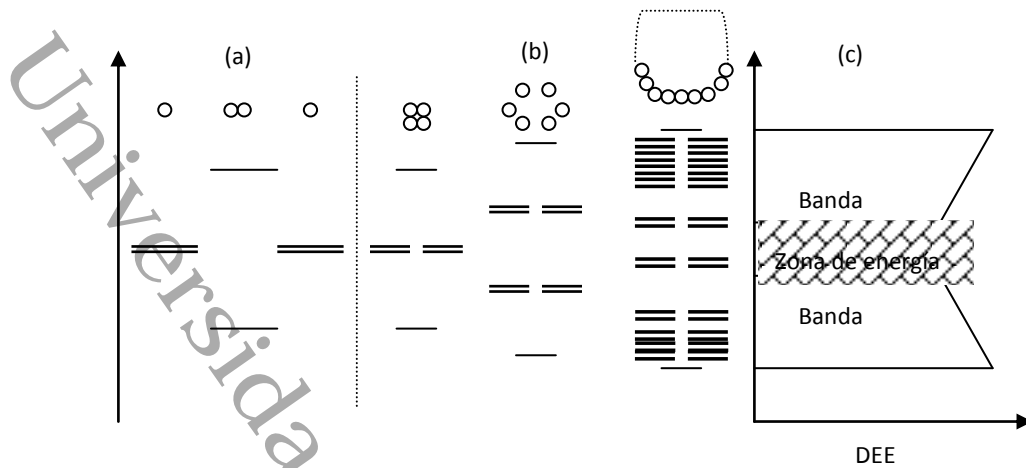
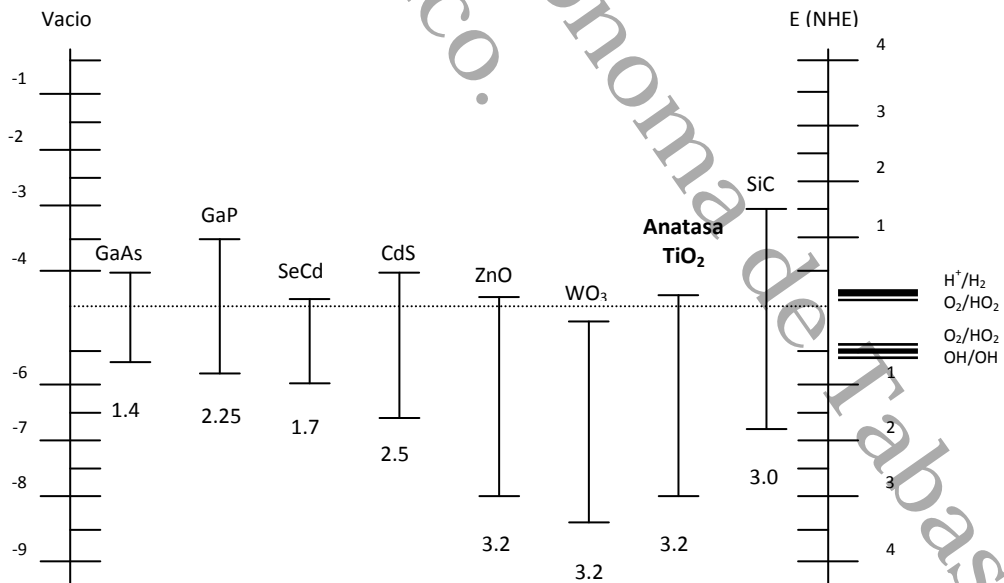


Figura 2.- Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos

Los semiconductores que pueden ser usados como fotocatalizadores aparte del TiO_2 son: WO_3 , CdSe , ZnO , y CdS , entre otros. Para éstos, se muestran los potenciales de banda en electrolito acuoso a $\text{pH}=1$ en la Gráfica 1. Sin embargo, el más utilizado para aplicaciones ambientales, entre otras es el TiO_2 , debido a que es biológica y químicamente inerte, económico, resistente a la corrosión química y la fotocorrosión. Puede oxidar generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación, además no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, también puede ser reutilizado durante largo tiempo) (Kisch y Macyk, 1999).



Gráfica 1.- Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores

Como se observa en la Gráfica 1, existen compuestos orgánicos que tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , por este motivo pueden ser fácilmente oxidados por el TiO_2 . Mientras que, son pocos los compuestos que poseen un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO_2 y por lo tanto, que puedan reducirse. Igualmente, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ ($\text{OH}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material, lo cual es de gran importancia e interés en el TiO_2 , debido a que brinda estabilidad bajo iluminación y en presencia de ácidos y bases fuertes.

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de los 400 nm (Alberici y Jardim, 1993).

La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo (Linsebigler y col., 1995). Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa y es la más utilizada para aplicaciones de descontaminación ambiental (Hoffmann y col., 1995).

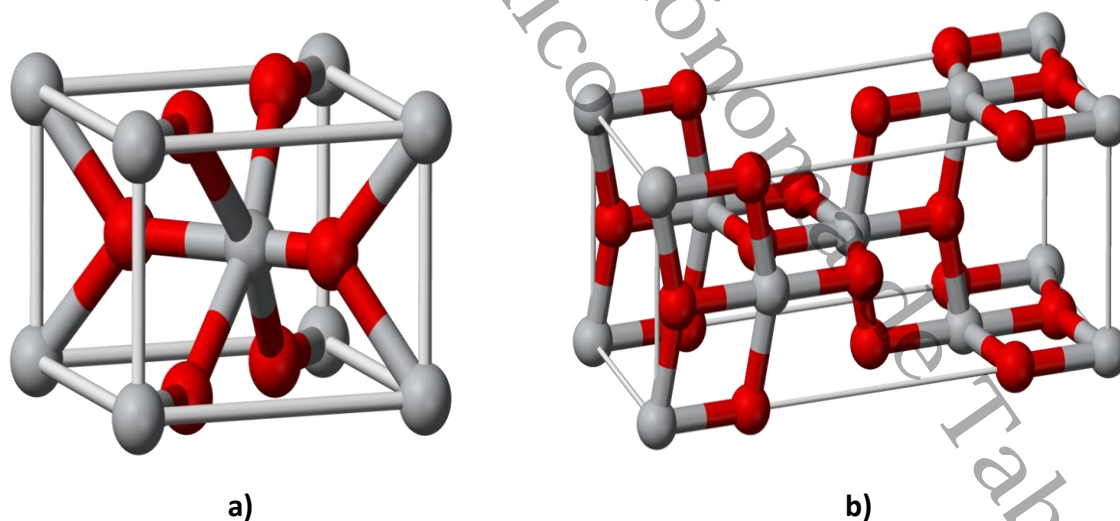
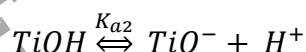
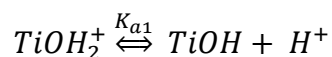


Figura 3.- Estructuras cristalinas del TiO_2 . (a) Rutilo y (b) Anatasa

Las estructuras cristalinas del TiO_2 más conocidas son la anatasa y el rutilo. En la Figura 3, se presentan ambas estructuras cristalinas y pueden definirse como cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez

octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices), mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice) (Ettlinger, 1999). Como consecuencia de estas diferencias, en las estructuras de red el rutilo y la anatasa se tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónicamente diferentes.

La superficie del TiO_2 es anfótera, el principal grupo funcional anfótero es el titanol ($TiOH$), donde los grupos hidróxilo de la superficie del TiO_2 presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



Donde, K_{a1} es la constante de acidez de la primera disociación ácida y K_{a2} es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH en el punto de carga cero (zero point charge), pH_{zpc} , viene dado por la mitad de la suma de los dos pKa superficiales (Fujishima y col., 2000):

$$pH_{zpc} = 1/2 (Pka_1 + Pka_2)$$

Cuando se analizan las estructuras cristalinas del TiO_2 , se observa que el rutilo posee menor fotoactividad que la anatasa, a pesar de que las dos formas de TiO_2 son termodinámicamente capaces de reducir el O_2 , pero la menor fotoactividad del rutilo se asigna a su menor capacidad de adsorber O_2 , lo cual conduce a una mayor velocidad de recombinación electrón hueco, y por lo tanto, un déficit en el rendimiento del catalizador (Fox y Dulay, 1993).

El TiO_2 es un sólido blanco con un peso molecular de 79.9 gmol^{-1} con punto de fusión 1830°C y punto de ebullición 2500°C . Es un semiconductor extrínseco tipo "p" que se comporta como conductor o como aislante dependiendo del campo eléctrico en el que se encuentre, posee tres estructuras cristalinas: Brokita (tetragonal), Anatasa (octaédrica) y Rutilo (ortorrómbica). Tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, estabilidad química y no toxicidad (Kisch y Macyk, 1999).

Por sus propiedades, este semiconductor puede dispersarse en forma de coloide y ser separado fácilmente del medio acuoso. La forma comercial más utilizada en fotocatalisis heterogénea es el TiO_2 -P25. Éste se sintetiza, a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio o del sulfato de titanio en fase gas en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a los 1200°C (Degussa, 1990).

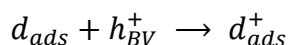
El P25 está compuesto por una mezcla de las estructuras cristalinas (anatasa 80% y rutilo 20%). Posee una elevada fotoreactividad debida a la presencia de ambas estructuras, que promueven la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación. También contiene pocas cantidades de otros óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, y HCl). Es un material que contiene cristales con un tamaño medio de partícula de 21nm, que forma agregados de un diámetro aproximado de 0.1µm; el diámetro medio de partícula oscila entre los 30nm (Degussa, 1990); en general la mayoría de las características físicas del P25 se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2.- Características fisicoquímicas del TiO₂-P25

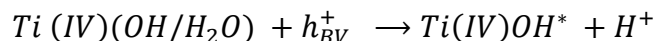
TiO ₂ -P25	
Característica	Valor
Energía de Banda Prohibida (E_g)	3.2eV
Longitud de onda correspondiente	387nm
Densidad	3.5grml ⁻¹
Constante dieléctrica	10
Área BET	50 ± 15 m ² gr ⁻¹
Índice de refracción (anatasa/rutilo)	3.7 / 2.5-3
Tamaño medio de partícula	25-40nm
Mezcla anatasa/rutilo	80%-20%
Densidad de estados extrínsecos	5 X 10 ¹⁹ cm ⁻³ . Temperatura ambiente
Densidad superficial de grupos OH ⁻	10 ¹² -10 ¹⁵ cm ⁻²

3.4.- Mecanismos de oxidación y reducción fotocatalítica de especies absorbidas en el TiO₂

Muchos de los intermediarios que se forman a lo largo de la mineralización total de los substratos orgánicos presentes en suspensiones acuosas de TiO₂ son polihidroxilados. Kormann y col., (1991); Hoffmann y col.,(1995); Nosaka y col., (1998) y Ollis, (2000), señalan que existen dos mecanismos de oxidación. En el primero, se menciona que los huecos fotogenerados podrían oxidar fácilmente a los compuestos adsorbidos en la superficie del semiconductor de acuerdo con la siguiente reacción:



En el Segundo mecanismo, los huecos podrían oxidar primero al agua adsorbida o a los grupos hidroxilo, para formar el radical Ti (IV)-OH:



A continuación, el radical hidroxilo oxidaría un compuesto adsorbido en la superficie del semiconductor y se generarían intermediarios hidroxilados, que evolucionarían hacia los productos finales de la mineralización. También, se ha encontrado que se generan radicales hidroxilo e hidróperóxido en soluciones acuosas de TiO_2 iluminando. Se ha visto, que la captura de un hueco en forma de un radical OH^* en la superficie del TiO_2 tiene lugar con una velocidad de $6.0 \times 10^{11} \text{ Mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Este radical OH^* enlazado a la superficie, es químicamente equivalente a un hueco capturado en la superficie (Lawless y col, 1991).

Investigaciones, sugieren que el radical hidroxilo es la principal especie oxidante en el TiO_2 fotoactivado, basándose en el hecho de que los intermediarios de reacción observados son típicamente hidroxilados (Serpone y Khairutdinov, 1996).

Con la reducción, la mayoría de los experimentos y aplicaciones de la fotocatalisis el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor actúa como aceptor primario de los electrones fotogenerados en la banda de conducción (Bilmes y col., 2001). Se considera que esta reacción, es el paso limitante de la velocidad cuando se trabaja con TiO_2 . El papel esencial del O_2 molecular y del agua se reconoció por primera vez hace una década, cuando se vio que a menudo, la actividad fotocatalítica se ve suprimida casi de manera total en ausencia de oxígeno (Andreozzi y col., 1999). En medio acuoso equilibrado con aire, el O_2 preabsorbido se reduce para dar lugar al anión radical superóxido O_2^- que continúa reduciéndose para dar lugar al dianión Peróxido O_2^{2-} (Fox y Dulay, 1993). Alternativamente, una secuencia de protonación-reducción-protonación genera H_2O_2 que puede contribuir a la degradación de dadores de electrones orgánicos e inorgánicos, actuando como aceptor directo de electrones o bien como una fuente indirecta de radicales hidroxilo por escisión homolítica en la superficie del fotosensibilizador (Hoffmann y col., 1995).

3.5.- Parámetros que afectan al proceso fotocatalítico heterogéneo

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se ve afectada puntualmente por parámetros como el oxígeno disuelto, pH del medio, concentración del catalizador, concentración inicial del sustrato, intensidad de radiación luminosa y por la temperatura (Blanco y Malato, 2003). Estos parámetros afectan de manera particular el uso del TiO_2 . El conocimiento de las afectaciones de éstos permite controlar los mecanismos del proceso hasta donde sea posible.

Pocos contaminantes orgánicos, son capaces de absorber radiación en un amplio rango de longitudes de onda, y por lo regular, absorben longitudes de onda cortas, debido a esto la fotodegradación es lenta y débil (Tomlin, 1994), si se compara con la degradación fotocatalítica (Blanco y Malato, 2003). Es de importancia desarrollar la degradación en ausencia del catalizador para comparar las actividades catalíticas y atribuir la parte que le corresponde a la acción del catalizador. También es trascendente desarrollar sistemas cerrados de reacción a temperatura constante, para no tener efectos de pérdidas del producto a degradar por efectos de evaporación o termólisis.

Oxígeno disuelto: La fotomineralización no se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, por que el oxígeno no compite con las moléculas contaminantes durante la absorción en el TiO_2 , ya que los lugares superficiales donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción son distintos (Gerischer y Heller, 1992); (Pelizzetti y col., 1991). El oxígeno es altamente electrofílico, capta electrones liberados tras la separación de pares electrón-hueco y evita su recombinación, produciendo el radical superóxido (O_2^*) (Pelizzetti y col., 1991). La concentración de oxígeno disuelto afecta las velocidades de degradación, lo cual es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno en la atmosfera en contacto con el agua, pero un exceso del mismo produce problemas de transferencia de masa (Malato, 1999).

pH del medio: Afecta directamente al TiO_2 , debido a que los iones determinantes del potencial del semiconductor son los iones hidrógeno e hidroxilo (H^+ y OH^-), por lo que, un cambio en el pH induce modificaciones en la carga eléctrica superficial y en el estado de agregación de las partículas de TiO_2 , dado que su punto de carga zero (PCZ) es 7, los valores de pH inferiores producirán partículas con carga positiva y a valores de pH superiores se formaran partículas con carga negativa. También, el tamaño de las partículas del catalizador depende de este parámetro, a pH alejados del PZC se forman agregados medios de tamaño en nm; y a pH cercanos o nulos al PZC no existe carga superficial y se forman agregados del tamaño de micras, esto es de vital importancia ya que genera ventajas para poder separar el catalizador de la reacción acuosa mediante filtración y sedimentación (Watts y col., 1995).

Concentración del catalizador: La velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de catalizador usado. No obstante, por arriba de la concentración de 1 gL^{-1} , la velocidad de reacción es independiente de la masa del catalizador, claro que todo depende de las condiciones del reactor. Cuando se rebasa el límite anterior la turbidez de la suspensión solo permite que la radiación penetre una distancia inferior a la profundidad del reactor. Por lo que, cierta cantidad del catalizador en el interior del fotorreactor queda sin iluminar y no se efectúa la acción del catalizador. Si la concentración del catalizador es

menor que el límite, cierta proporción de la radiación incidente saldrá del fotorreactor sin ser absorbidas por las partículas del catalizador (Blanco y Malato, 2003).

Concentración inicial del sustrato: En los tratamientos con fotocatalisis heterogénea, la cantidad de moléculas absorbidas en la superficie del catalizador tiende a ser cada vez menor. Esto se explica, porque la velocidad de reacción está dada por la ley de Langmuir-Hinshelwood, la cual expresa un gráfico que indica la saturación de la superficie de la partícula del catalizador, por las moléculas del contaminante cuando se está en concentración elevada y cuando se linealiza esta ecuación, se obtiene un gráfico en el cual se puede conocer la constante de velocidad y la constante de adsorción en el catalizador (Al-Ekabi y Serpone, 1998).

Radiación incidente: La velocidad de reacción depende en forma lineal de la intensidad de la radiación. A medida, que aumenta la intensidad, la dependencia cambia a la raíz cuadrada de la intensidad y si sigue aumentando llega hasta un punto en el que la velocidad de reacción se hace constante, independientemente de la cantidad de fotones que entran en el reactor (Hermann, 1999) esto puede deberse a lo siguiente:

- -Defecto de las moléculas captadoras de electrones (O_2).
- -Las moléculas contaminantes y/o intermediarios saturan los sitios activos superficiales del catalizador.
- -Las moléculas no sean absorbidas por el catalizador para ser oxidadas.

La mayoría de estos problemas pueden solucionarse si se diseña una excelente superficie del catalizador, si se aumenta la presión parcial del oxígeno o si se agregan captadores de electrones como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$).

Temperatura: A temperaturas menores de $20^\circ C$ y superiores de $70^\circ C$, la actividad del proceso fotocatalítico disminuye para diferentes tipos de reacciones. Esto se explica, con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, una disminución de la temperatura favorece la adsorción, lo cual es exotérmico (Hermann, 1999). Pero esto, favorece la adsorción de los productos finales de reacción que bloquean la actividad del catalizador. Lo contrario, sucede cuando la temperatura sobrepasa los $80^\circ C$, la adsorción se ve desfavorecida. Por lo que, se ha establecido el rango de temperatura óptimo para este proceso, que va de los $20^\circ C$ a los $80^\circ C$ (Blanco y Malato, 2003); (Hermann, 1999).

4. Antecedentes

Cuando se utiliza TiO_2 se requiere de irradiación UV inferior a 387 nm, la cual es la correspondiente a la energía del ancho de banda del TiO_2 ($E_g=3.2$ eV) para generar pares electrón-hueco en las bandas de conducción y de valencia. En medio acuoso y en presencia de O_2 se generan los radicales OH^* encargados de oxidar las moléculas contaminantes. Por tales hechos, las primeras investigaciones realizadas en fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , requirieron el uso de iluminación externa por medio de lámparas que emitieran luz UV para incrementar el rendimiento de la oxidación fotocatalítica (Fox y Dulay, 1993).

Se ha descrito que el TiO_2 absorbe luz UV de onda larga proveniente de la luz solar, aunque en una menor proporción (Hockberger, 2002). De acuerdo a la composición de la luz solar, esta se divide en cinco regiones de acuerdo al orden creciente de la longitud de onda:

- Ultravioleta C onda corta (UVC) de 100 a 280 nm
- Ultravioleta B onda media (UVB) de 280 a 315 nm
- Ultravioleta A onda larga (UVA) de 315 a 400 nm
- Visible de 400 a 700 nm
- Infrarrojo de 700 a 10^6 nm ó 1 mm

En 1976, se realizó la primera publicación acerca de este proceso (Carey y col.,1976). Entre los años 1976 y 1985, pocos investigadores se interesaron en el tema por no establecerse una aplicación establecida. Posteriormente, de 1985 hasta los primeros años de la década de los 90, sobresalen en la comunidad científica los problemas de contaminación en el medio ambiente y se plantea la aplicación de este proceso en el tratamiento de aguas contaminadas. Por los resultados obtenidos, se llegó a considerar a este proceso como un método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. Para mediados y finales de los 90, sobresalen la existencia de resultados contradictorios con los estudios de investigación básicos y sus aplicaciones en el proceso, destacan las limitaciones de generar gran cantidad de radicales OH^* y lentitud en la degradación total. También, se reportaron buenos resultados, unos negativos y otros dudosos al aplicar el proceso en sistemas a gran escala, estas contradicciones reflejaron confusiones generalizadas. Ya para inicio de este siglo hasta la actualidad, se reflejó un aspecto conservador y realista de las posibilidades de aplicar este proceso a situaciones a las cuales requiera el contaminante a degradar, dejando a un lado la idea de globalizar esta técnica para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, mas sin embargo, se han identificado aplicaciones específicas y concisas para las cuales este proceso es viable (Red-CYTED, 2001).

Esta tecnología aplicada con luz solar inició en los años 80 del siglo pasado, utilizando principalmente diseños y sistemas para procesos térmicos de baja y media temperatura. Posteriormente, se modificaron para concentrar mejor la luz solar a través de colectores solares, y así fue, como el National Renewable Energy Laboratory (NREL) en Estados Unidos, inició sus estudios de fotocátalisis solar donde desarrollaron el primer sistema solar para experimentos de tratamiento de aguas contaminadas. Del mismo modo, desarrollaron este proceso los laboratorios Livermore en California EU. Para los años 90's el centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas (CIEMAT) inició sus investigaciones en esta área, instalando una plataforma solar en Almería España para desarrollar esta tecnología y aplicarla a nivel industrial.

Actualmente se ha avanzado mucho en el campo de la fotocátalisis heterogénea con luz solar, complementado los aspectos de colección, concentración y reflexión de la luz solar, con la modificación e inserción de impurezas en la superficie del óxido semiconductor usado como catalizador, para hacer que estos materiales tengan una respuesta favorable en la región visible y sean más activo bajo irradiación solar.

4.1.- Métodos de síntesis para catalizadores modificados con impurezas; efecto en el óxido de titanio para fotocátalisis heterogénea

La IUPAC clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grupos:

Deposición.- Consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.

Precipitación.- Se usa para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Es coprecipitación cuando los iones del componente activo y del soporte, están en disolución y precipitan en conjunto.

Eliminación selectiva.- Consiste en la reacción de un precursor con un reactante que disuelve selectivamente parte del precursor dejando el agente activo.

Uno de los métodos que actualmente tiene más aplicaciones, para sintetizar y/o modificar óxidos metálicos y otros materiales sólidos es el método sol-gel (eliminación selectiva), por su diversidad permite insertar de manera rápida y eficiente porciones de impurezas metálicas y no metálicas en la red interna del sólido a sintetizar. Este método, por sus características permite sintetizar catalizadores con aplicaciones fotocatalíticas, como en el caso del TiO_2 , también éste permite modificar al TiO_2 insertando en su interior iones metálicos y/o no metálicos, que tienen un efecto importante en la absorción de luz a regiones de luz de menor energía (Han y col., 2009). Aunque el método sol-gel, es el que mayor aplicación tiene en la actualidad para sintetizar catalizadores para fotocátalisis heterogénea, también existen otros métodos por los cuales se pueden obtener materiales

fotocatalíticos como: el método de impregnación, el método de precipitación y el método de transformación hidrotérmica. De los anteriores, destaca el método de impregnación (deposición) que a diferencia del método sol-gel, éste permite introducir en la superficie del cualquier soporte catalítico impurezas metálicas modificando considerablemente la superficie del material impregnado (Blanco y Linarte, 1976). Este método, se utiliza usualmente en la industria para producir fases activas en la superficie de un soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de poros del soporte, se puede mencionar si es impregnación normal o por humedad incipiente. Esta última, emplea un soporte seco al que se le añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros (IUPAC, 1985).

4.2.- Modificación del TiO_2 con impurezas metálicas y no metálicas

El aprovechamiento de la luz solar para procesos fotocatalíticos con TiO_2 , se basa principalmente en aumentar la generación y captación de pares electrón-hueco, y disminuir su recombinación electrónica. Las rutas más convenientes para favorecer este aprovechamiento son la optimización de la velocidad de reacción entre los electrones y huecos, considerando que la captura de los electrones por los oxidantes es más lenta que la captura de huecos por los reductores. Por estas condiciones, es conveniente agregar compuestos captadores de electrones al proceso. La otra alternativa, se realiza modificando la estructura y composición del TiO_2 , como insertando en el TiO_2 iones metálicos, no metálicos y/o compuestos capaces de transferir carga al semiconductor (Blanco y col., 2000).

A finales de los años 80, se iniciaron a llevar a cabo investigaciones dedicadas principalmente al estudio, composición y modificación del TiO_2 , con el objetivo de obtener un sólido fotocatalítico que tuviera una respuesta espectral tanto en la región UV y Visible. Para realizar este cometido, el TiO_2 se ha modificado en su estructura interna como externa, agregando impurezas metálicas y no metálicas (dopado).

Las modificaciones realizadas al TiO_2 , se han desarrollado con impurezas no metálicas, tales como el nitrógeno (Sato, 1986), boro (Zhao y col., 2004), carbono (Khan y col., 2002), flúor (Li y col., 2005) y azufre (Yang y col., 2005); estas impurezas, mejoran la absorción de luz hacia regiones de menor energía del espectro electromagnético. Entre estos no metales, el N utilizado como dopante en el TiO_2 reflejó una alta actividad catalítica bajo luz UV en la degradación de varios compuestos orgánicos contaminantes. En 1980, se realizaron las primeras investigaciones con el N empleado como dopante (Sato, 1986), mucho tiempo después, Asahi y col., (2001) continuaron estas investigaciones con otros

iones aniónicos como el C, N y S. Se encontró que solo el N, fue capaz de disminuir la energía de banda prohibida (E_g) del TiO_2 , causado por el desplazamiento de la banda de valencia. Según Livraghi y col., (2005), la absorción de luz visible en presencia del N como dopante, se debe a la excitación de los electrones del N localizados en el ancho de banda (los límites entre la banda de valencia y la banda de conducción). Por otra parte, Yu y col., (2007), mostraron que utilizando el N como dopante, posee la capacidad de remover diferentes moléculas contaminantes bajo luz UV y luz visible. Sin embargo, la mayor actividad fotocatalítica se reportó cuando se utilizó luz UV.

El B utilizado como dopante en el TiO_2 , se ha aplicado en la fotodegradación del fenol bajo luz UV y luz visible. Bajo ambos tipos luz, éste no metal refleja una actividad catalítica menor, que la demostrada por el TiO_2 puro, generando un proceso de inhibición en la actividad catalítica (Zaleska y col., 2008). Lo anterior, indica que la utilización de iones aniónicos como dopantes, no favorece el incremento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 , excepto para el caso del N, con el cual si existen posibilidades de mejorar la captación de luz correspondiente a la región UV-Visible, esto proporciona evidencias para poder realizar fotocatalisis heterogénea bajo luz solar.

Por otra parte, los metales de transición se han utilizado para modificar el TiO_2 con el objetivo de reducir el efecto más perjudicial en el proceso fotocatalítico: la recombinación electrón-hueco; y con lo mismo, mejorar la absorción óptica de luz en la región visible. Asahi y col., (2001), evaluaron 21 metales de transición como dopantes en el TiO_2 , y encontraron que, cuando se utilizaban los iones: Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} , con un contenido entre el 0.1-0.5% en peso, se incrementaba la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la oxidación del cloroformo usando luz UV.

No obstante, Wilke y Breuer, (1999) estudiaron el efecto como dopantes de otros iones metálicos como el Cr^{3+} y Mo^{3+} . Sus resultados, muestran la degradación de Rodamina B bajo luz UV, encontraron que ambos iones no aumentan la actividad fotocatalítica de la titania. Para ambos iones, la actividad disminuye a bajas concentraciones de dopantes, aunque el Mo^{3+} aumentó su actividad a altas concentraciones, pero aun así no superó la actividad mostrada por la titania pura. Recientemente un estudio realizado por Fan y col., (2008), reveló que el Cr^{3+} como dopante mejoró mínimamente la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la oxidación de acetaldehído bajo luz visible. Este aumento, lo reportan usando un contenido entre el 0.1 y 0.5% de Cr^{3+} . Pero bajo luz UV, se presenta el efecto contrario, las muestras dopadas presentaron menor actividad. Es claro notar, que el Cr^{3+} , puede ser utilizando en reacciones bajo luz visible, pero sus rendimientos son bajos, y considerando el gasto necesario para introducir este ion en el TiO_2 , esto no es viable, debido a que el TiO_2 puro presenta rendimientos cercanos. El Zn como dopante en el TiO_2 , manifiesta un comportamiento similar al caso anterior descrito, Liu y col., (2005), evaluaron la

fotodegradación catalítica de Rodamina B bajo luz UV, pero la modificación que realizaron al método de preparación de sus catalizadores aumentó la actividad catalítica y el dopado con Zn^{2+} superó en actividad al TiO_2 puro. Lo anterior, indica que las modificaciones realizadas al método de síntesis afectan significativamente a la actividad fotocatalítica. El comportamiento del Cu como dopante usando luz UV ha sido reportado por Xin y col., (2008), demostraron que a bajas concentraciones, aumenta ligeramente la actividad fotocatalítica, pero a concentraciones mayores, el TiO_2 se ve perjudicado en su actividad fotocatalítica, debido al exceso de vacancias de oxígeno y a las especies de Cu que actúan como centros de recombinación electro-hueco fotoinducidos que disminuyen la actividad fotocatalítica.

Metales nobles como el Pt, también se han utilizado como dopante en la titania, con este metal se incrementa la actividad fotocatalítica tanto bajo luz visible como en luz UV. Huan y col., (2008) reportaron este incremento, pero esto solo hasta un determinada cantidad de Pt, ya que al sobre pasar el 1.5% en peso, se presentó un efecto perjudicial en la titania. Del mismo modo, Li y col., (2001) reportaron el uso de un óxido metálico (WO_x) como dopante, determinaron la cantidad optima de WO_x (3%) para incrementar la actividad en la titania, la disminución o aumento esta cantidad de WO_x resultó perjudicial en el proceso. Por su parte, Colmenares y col., (2006) utilizaron como dopantes a los siguientes metales: Ag, Fe, Pd, Pt, Zr y Zn, teniendo como referencia el TiO_2 -P25 para validar la actividad de sus catalizadores con una referencia comercial, sin embargo ninguna muestra dopada superó la actividad del P25. Estos autores, señalan que los iones metálicos dopantes más activos fueron el Pd, Pt y Ag, mientras que el Zr, Zn y el Fe obtuvieron un efecto perjudicial en el TiO_2 .

Por lo anterior, se puede mencionar que los iones de Cr, Fe, Zr, Zn y Mo no benefician la actividad catalítica del TiO_2 , si no, que tienen un efecto contrario, pero lo importante es preguntarse porque pasa esto. Akpan y Hameed, (2010) indican una posible respuesta, esto puede, ser debido a la alta densidad electrónica alrededor del núcleo en los átomos presentes, resultando en una repulsión de cargas por parte de los electrones que se están insertando como dopantes. Por ejemplo, el Cr tiene 6 electrones disponibles y un mismo radio atómico que el Ti, el Fe tiene 8 electrones disponibles y el mismo radio atómico que el Ti, esto igual pasa con el Zr, Zn y Cu; la concentración de electrones alrededor del núcleo provee más protección de otros electrones del núcleo, y por lo tanto, no permiten una buena interacción con el Ti sino mas bien causa un efecto de repulsión.

Rengaraj y Li (2006 y 2007), estudiaron la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con Bi^{3+} para la oxidación del metil paratión y la reducción de nitritos. La fotodegradación de ambos compuestos bajo luz UV, mostró que el TiO_2 dopado a 1.5% resulto ser más activo. No obstante, no se reportan trabajos que demuestren que el Bi incremente la actividad

catalítica del TiO_2 bajo luz visible. Las afirmaciones anteriores, siguen que los metales de transición usados como dopantes en la titania, en su mayoría incrementan la actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, y existen casos donde sucede lo contrario. En la actualidad, existen pocos trabajos publicados en los cuales, se describa el incremento de la actividad del TiO_2 debido a dopantes con metales de transición, utilizando luz visible y/o solar como fuente de irradiación.

Los metales de transición empleados como dopantes en la titania, requieren de una mayor concentración para mejorar actividad fotocatalítica bajo luz visible, esto si se compara con los metales de transición interna o también conocidos como tierras raras. Estos iones metálicos, ofrecen ventajas en la absorción de luz correspondiente a la región visible, estudios realizados con estos metales, se centran principalmente sus propiedades luminiscentes al estar alojados en matrices cristalinas. Además, estos iones son conocidos por la habilidad que tienen para formar complejos con varias bases de Lewis (aminas, ácidos, aldehídos, alcoholes, tioles, etc.), por la interacción de estos grupos funcionales con los orbitales f de los lantánidos. Particularmente los iones de La, Nd, Sm, Eu, Gd y Yb han sido depositados como nanopartículas en el TiO_2 , para maximizar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas, incrementar la estabilidad de la fase anatasa y prevenir la segregación del TiO_2 . Así mismo, estos iones juegan un rol para proveer un medio de concentración de los contaminantes a eliminar en la superficie y consecuentemente incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Se ha reportado en la literatura, que el nivel óptimo de contenido de los iones de lantánidos en la titania está entre el 1 y 2% en peso, para impedir el crecimiento de los cristales de titania durante la calcinación (Ranjit y col., 2001).

An-Wu y col., (2002) definieron el contenido óptimo de los iones lantánidos en la titania. Señalan que entre 0.5 y 1% en peso, la actividad fotocatalítica se incrementó y sólo el dopaje con Gd^{3+} , manifestó mayor actividad en la degradación de Nitrito bajo luz UV ($\lambda=254\text{nm}$) que el catalizador comercial usado como referencia ($\text{TiO}_2\text{-P25}$). Además, la cinética de reacción para los catalizadores dopados excepto para el ion Gd^{3+} (pseudorden 1), mostraron un orden de reacción de cero. Esto indicó, que la desaparición de nitritos es independiente de la concentración del mismo, esto fue explicado en base a la alta velocidad de recombinación de e^- y h^+ que proporcionaron los iones dopantes. La presencia de dopantes lantánidos, mostró un corrimiento de bandas hacia longitudes de ondas más elevadas y de menor energía, exhibiendo actividad en la región cercana al visible. La presencia de estos iones estabilizó la fase cristalina al incrementar la temperatura de tratamiento. Sin embargo, Zhang y col., (2004), describen la estabilización de la anatasa con iones de lantánidos, como una inhibición en la transformación de fases cristalinas de anatasa a rutilo cuando se trata térmicamente el TiO_2 a temperaturas

superiores a los 700°C, este efecto inhibitorio mejoró con el aumento en el radio del ion del lantánido y aumentó la actividad fotocatalítica del TiO₂.

Efectos notables, se manifiestan en la titania al utilizar Nd³⁺ como dopante, Li y col., (2003), indican que este metal reduce la E_g del TiO₂, debido a la sustitución del Nd³⁺ que introduce estados electrónicos en la E_g para formar nuevos orbitales moleculares de estados desocupados de menor energía, necesarios para aumentar actividad fotocatalítica en la oxidación de fenol bajo fuentes de irradiación como la luz visible.

Por su parte, Saif y Abdel-Mottaleb, (2007) aplicando el método de síntesis "Sol-Gel" incorporaron iones de Tb³⁺, Eu³⁺ y Sm³⁺ en la matriz del TiO₂, para la degradación del colorante RB-133 bajo irradiación UV-Vis. El contenido de lantánidos reportado fue de 0.2, 0.7, 1.3 y 2.0% en peso. Las muestras dopadas manifestaron mayor actividad que el TiO₂ puro. Pero en este caso, la degradación se realizó bajo una fuente de irradiación diferente y los resultados obtenidos no fueron validados con un catalizador comercial como referencia. Sin embargo, Zeinhom y col., (2009) utilizando el mismo método de preparación, incorporaron iones de La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ y Yb³⁺ con un contenido al 1% en peso en la titania. Evaluaron la actividad fotocatalítica bajo una fuente irradiación de Xenón UV-Vis. con una $\lambda > 320$ nm. La actividad bajo luz visible y UV de las muestras dopadas fueron más activas. Particularmente el Gd³⁺ con un contenido al 1%, se ha reportado que manifiesta una mayor fotoactividad que otros lantánidos (An-Wu y col., 2002); (Zeinhom y col., 2009). Esto es debido a la disminución de la E_g y al mejoramiento de las propiedades texturales en el TiO₂. Sin embargo, otro lantánido que ha mostrado alta actividad en la titania bajo luz UV es el Yb³⁺ en comparación con el La³⁺, Ce³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ y Sm³⁺. (Ranjit y col., 2001).

Entre los lantánidos, el Gd³⁺ es el ion que mayores beneficios proporciona en las propiedades electrónicas y texturales de la titania, ya sea luz UV o Visible. Esto ha enfocado el interés en analizar el efecto de este metal como dopante en matrices semiconductoras. De Zhao y col., (2008) realizaron sus investigaciones basadas en el uso de este ion metálico como dopante en el TiO₂ por métodos hidrotérmicos, usando bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante. El contenido evaluado de Gd³⁺ fue de 0.05, 0.1, 0.15, 0.35 y 0.5 % en peso. La variación en las cantidades de Gd obtuvo un gran impacto en la actividad fotocatalítica, con un contenido de 0.35% de Gd calcinado a 300°C, se manifestó el mejor comportamiento fotocatalítico en la degradación de la Rodamina B bajo luz UV ($\lambda = 365$ nm), este catalizador fue dos veces más activo que el TiO₂-P25, eliminando el 95.3% del contaminante en 10 minutos de reacción. Aunque, menos activa se manifestó la muestra con 0.5%, la cual mostró una actividad superior a la del TiO₂-P25.

En la mayoría de los trabajos reportados en la bibliografía, se puede encontrar el dopado con estos iones lantánidos en el TiO₂ se lleva a cabo utilizando métodos de síntesis que

incorporan estos iones dentro de la matriz de la titania. Pero en este estudio, se empleo un método de síntesis en el cual se depositaron los iones de lantánidos en la superficie de un catalizador comercial como el P25, el cual posee una alta fotoactividad reportada.

Para la realización de este trabajo de investigación, se eligieron tres iones de lantánidos incluyendo el Gd^{3+} , debido a la alta fotoactividad reportada. Los otros iones utilizados fueron el Sm^{3+} y el Eu^{3+} por que poseen similitudes en sus propiedades periódicas y electrónicas con el Gd^{3+} . La presencia de estos iones en la superficie del TiO_2 -P25 favorece la disponibilidad de retener superficialmente a los contaminantes en medio acuoso y así incrementar la actividad fotocatalítica tanto bajo irradiación UV como visible. La cantidad de metal dopante en el TiO_2 -P25 utilizado para realizar este estudio, fue de 0.3% y 0.5.

4.3.- Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 para la oxidación de plaguicidas

Actualmente se han evaluado diferentes procesos de oxidación avanzada (POA's) para la eliminación de plaguicidas en soluciones acuosas, dando resultados satisfactorios: ejemplo de ellos es la ozonización (Ikehata y El-Din, 2005), irradiación UV combinada con H_2O_2 (Burrows y col., 2002), radiaciones ionizantes (Drzewicz y col., 2004), procesos electroquímicos (Vlyssides y col., 2004) y tratamientos por foto-fenton (Fallmann y col., 1999). Sin embargo, la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 ha manifestado transformar un amplio rango de contaminantes organoclorados presentes en medio acuoso, oxidando estos contaminantes a CO_2 (Pizarro y col., 2005). Pero no siempre, se logra la completa mineralización, esto depende de la naturaleza del contaminante, si manifiesta diferentes intermediarios orgánicos en la ruta de degradación. La degradación fotocatalítica no ocurre instantáneamente a CO_2 , por que durante la reacción se forman especies intermediarios de corta vida que finalmente evolucionan a compuestos más sencillos como Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , entre otros. Existen cinco tipos principales intermediarios en la degradación de plaguicidas: a) Productos hidroxilados y derivados después de la deshalogenación del plaguicida, si está presente el halógeno en el plaguicida. b) Productos de oxidación en la cadena orgánica. c) Productos derivados después de la apertura de un anillo aromático. d) Productos de descarboxilación. e) Productos de isomerización y ciclación orgánica (Konstantinou y Albanis, 2003).

Bandala y col., (2002), realizaron la fotodegradación del aldrín con TiO_2 en medio acuoso utilizando luz solar. Reportan una fuerte absorción del aldrín en el TiO_2 a pocos minutos de contacto, debido a interacciones Coulómbicas. Sin embargo, en ausencia del TiO_2 identificaron intermediarios indeseados como el: dieldrín, 12-hidroxi-dieldrín y clorodrín. Además, indican que la adición de H_2O_2 como agente oxidante aumenta la actividad fotocatalítica, y posterior a 180 minutos de reacción obtuvieron una completa mineralización del aldrín. No obstante, otros plaguicidas poco solubles en agua como

Diurón (30mgL^{-1}), imidacloprida, formetanato y metomil (50mgL^{-1}), también han sido degradados por fotocátalisis homogénea (Fe^{3+}) y heterogénea con (TiO_2), a escala semi-industrial, utilizando sistemas de reacción diseñado con colectores solares (para concentrar al máximo la luz solar), a través de este sistema de reacción, se logró mineralizar los cuatro plaguicidas hasta un 90% (Malato y col., 2003).

4.4.- Diurón: Características fisicoquímicas y degradación por procesos de oxidación avanzada

El 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (Diurón), es un polvo blanco, cristalino e inodoro, tiene un peso molecular de 233.1gmol^{-1} , su punto de fusión se encuentra entre los 158°C y 159°C , posee una solubilidad de 39.4mgL^{-1} con el agua, 53KgL^{-1} en acetona, 1200mgL^{-1} en benceno, 1400mgL^{-1} en estearato de butilo y de 9000mgL^{-1} en aceites de semillas. Su presión de vapor es de 6.9×10^{-8} mm de Hg a 25°C . Bajo irradiación UV manifiesta su máxima absorbancia a 250nm (Windholz, 1983). Es utilizado como herbicida pre-emergente en la agricultura, actúa al ser absorbido fundamentalmente por las raíces, alcanzando las partes aéreas de las plantas por el xilema, e inhibiendo la acción fotosintética y puede desorganizar membranas celulares. Se utiliza en tratamiento de pre-emergencia en cultivos de pepitas, cítricos, olivo y en plantaciones de más de 4 años; Además se utiliza en cultivos de alfalfa, espárragos y en plantas algodóneras para eliminar malas hierbas dicotiledóneas anuales de hoja ancha (Sittig, 1985), actualmente se aplica para controlar los yerbajos del césped y jardín.

Se clasifica como herbicida con actividad foliar y a través del suelo; esto quiere decir que este producto puede absorberse tanto en la parte aérea de la planta (hojas y tallos) como en los órganos subterráneos. Si se aplica a las hojas, se comporta como herbicida de contacto interrumpiendo el proceso fotosintético de la planta, el síntoma más típico es una clorosis foliar que luego pasa a necrosis, su acción es rápida a los pocos días de aplicación. Este compuesto, es un derivado de la urea ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), al cual se le sustituyen tres de sus hidrógenos por diversos radicales. La actividad foliar se activa con la ayuda de surfactantes (American Conference of Governmental Industrial, 1986).

En los seres humanos, es absorbido principalmente durante su aplicación en los cultivos. Se lo considera tóxico, en los humanos provoca irritación en ojos, piel y membranas mucosas. Al contacto, los efectos sistémicos son sólo probables ante una ingesta considerable, y abarcan la taquicardia y la reducción de la capacidad pulmonar, náusea, vómitos, enfisema moderado y pérdida crónica de peso ante la exposición prolongada. Es un carcinógeno comprobado y como la mayoría de plaguicidas, es retenido en los tejidos adiposos de los seres vivos aunque se excreta mayormente en la orina de uno a cuatro días (Sittig, 1985). En el suelo se adsorbe persistentemente, tiene un periodo de

permanencia de hasta once meses (330 días) cuando es aplicado; se fija en suelos y se lixivia a una profundidad aproximada entre los 5 cm y 10 cm. En medio acuoso, se adsorbe parcialmente en el sedimento de los cuerpos acuáticos por su poca solubilidad con el agua; después de su aplicación, por acción de la fotólisis se degrada casi totalmente por acción de la luz solar y de los radicales OH presentes en el medio ambiente en varios días (Windholz, 1983).

Por las características fisicoquímicas del Diurón, el medio ambiente permite degradarlo por acción de la luz solar, los radicales libres y las bacterias presentes en el suelo (biodegradación), pero esto resulta ser muy lento y depende mucho de las condiciones climáticas y geográficas del lugar donde es aplicado, debido a estos motivos se ha buscado la manera de erradicar los efectos posteriores acerca del uso de este herbicida.

No obstante, se han realizado estudios para eliminar este herbicida por métodos tan eficaces como la fotocatalisis homogénea (Fe^{2+}) y la fotocatalisis heterogénea (TiO_2); procesos con los cuales se puede evitar la generación de compuestos secundarios de alta toxicidad. Catalkaya y Kargi, (2007) evaluaron la degradación de este compuesto utilizando fotocatalisis homogénea, durante el proceso utilizaron FeSO_4 como fuente de Fe^{2+} , adicionado con H_2O_2 , para incrementar la degradación, de esta última reportan un 98.5% y una mineralización del 58% bajo luz UV, también reportan estudios de deshalogenación alcanzando un 90.1% de transformación de los iones Cl a Cl^{-1} .

La reacción de Fenton puede ser asistida con métodos electroquímicos, para mejorar los procesos de oxidación molecular en medio acuoso. Oturan y col., (2008) lo aplicaron, sin embargo, observaron la formación de metabolitos orgánicos tóxicos durante la oxidación, y encontraron que la toxicidad de los anteriores varía con respecto al tiempo. Además, la ruta de degradación del Diurón, involucró procesos de dechloración-hidroxilación, dealquilación y apertura oxidativa de anillos aromáticos de acuerdo a lo reportado por Feng y col., (2008).

Por otra parte, cuando se evalúa la fotocatalisis en medio heterogéneo utilizando el TiO_2 como partícula coloidal en una solución acuosa de Diurón, solo una transformación se observa en la cadena alifática, donde los radicales OH^* atacan al anillo bencénico causando su apertura a cadenas alifáticas. En presencia de acetonitrilo el mecanismo de reacción indica una dechloración reductiva del anillo bencénico, sin él se observa una desmetilación oxidativa de la cadena alifática (Macounova y col., 2003).

Sin embargo, una de las variantes utilizada en la fotocatalisis heterogénea es la modificación o dopado del TiO_2 con no metales y metales. Se ha encontrado que las impurezas metálicas mejoran la actividad fotocatalítica de este material. Katsumata y col., (2009) evaluaron el Pt como dopante en el TiO_2 -P25, para la degradación fotocatalítica del

Diurón. A 2% de Pt reportaron el máximo rendimiento, completando la Diurón en medio acuoso (10 mgL^{-1}) después de 20 minutos de reacción, esto mostró una velocidad de reacción cuatro veces mayor con respecto al P25 puro. Bajo luz visible se obtuvo un resultado similar. Con respecto, a la mineralización se alcanzó un 97% bajo luz UV después de 8 horas de reacción.

La fotocatalisis heterogénea y homogénea son procesos de oxidación avanzada que han demostrado eliminar moléculas persistentes como el Diurón, pero para alcanzar la completa mineralización se quiere de mayor tiempo de reacción y el uso de aditivos fuertemente oxidantes, hoy en día se han combinado los procesos fotocatalíticos con los tratamientos biológicos para poder eliminar por completo este contaminante junto con todos sus intermediarios y productos finales no deseados (Ferré y col., 2008).

No obstante, anteriormente, se ha desarrollado una investigación previa a la presente, evaluando la degradación del Diurón usando TiO_2 dopado con Sm, Eu y Gd, con un método de preparación diferente. Utilizando el método sol-gel se sintetizó y dopó el TiO_2 con los mismos iones, depositando las impurezas en el interior y la superficie de la titania. El dopaje manifestó mejor actividad fotocatalítica y propiedades electrónicas superiores al TiO_2 puro. La muestra dopada con Sm a 0.3% calcinada a 500°C , fue la más activa, removiendo casi por completo el Diurón en medio acuoso (40 mgL^{-1}) bajo luz solar (Arevalo-Pérez, 2008).

Sin embargo, la fotocatalisis heterogénea no ha sido el único proceso de oxidación avanzada utilizado para eliminar el Diurón en medio acuoso. Carrier y col., (2009) aplicaron la oxidación catalítica en fase líquida, para degradar este contaminante presente en una muestra de agua residual. Suministraron en el proceso un rango de temperatura entre los 140°C - 180°C , una presión total de 5 MPa y como catalizador TiO_2 dopado con Rutenio. Durante la reacción se determinó la formación dos intermediarios principales (3,4-dicloroanilina y dimetilamina) que disminuían el rendimiento, mostrando una mineralización incompleta del Diurón y la lixiviación del Ru en el catalizador debido a las aminas formadas durante el proceso. Esto demuestra lo inconveniente de utilizar este proceso. No todos los procesos de oxidación, son adecuados para un compuesto específico, debido a los intermediarios fotogenerados a partir de la complejidad química del compuesto inicial. Para el Diurón, la fotocatalisis heterogénea ha mostrado ser el proceso más efectivo para eliminar este contaminante en medio acuoso.

5. Objetivos

5.1.- Objetivo General:

“Determinar y analizar la oxidación y mineralización fotocatalítica del herbicida Diurón en medio acuoso, utilizando TiO_2 -P25 puro e impregnado con Sm, Eu y Gd; bajo iluminación UV y solar.”

5.2.- Objetivos Específicos:

- Identificar los cambios superficiales en el TiO_2 -P25 al impregnar Sm, Eu y Gd a dos diferentes porcentajes en peso, por medio de caracterizaciones superficiales y espectroscópicas.
- Calcular la oxidación del Diurón en medio acuoso, aplicando los fotocatalizadores sintetizados en reacciones bajo iluminación UV y solar.
- Determinar el grado de mineralización del Diurón en las reacciones fotocatalíticas.
- Aplicar un diseño experimental para determinar la eficiencia de los catalizadores en el proceso, y establecer condiciones favorables de reacción, de acuerdo al comportamiento de las reacciones para la oxidación y mineralización del Diurón.

6. Metodología experimental

6.1.- Obtención del TiO₂-P25 impregnado con Sm, Eu y Gd

La inserción de los iones metálicos Sm³⁺, Eu³⁺ y Gd³⁺ en la superficie del TiO₂-P25, se llevó a cabo por el método de impregnación, el cual fue descrito en el apartado 4.1, depositando 0.3 y 0.5% en peso de cada metal en el TiO₂-P25, este procedimiento experimental se realizó de la siguiente manera:

Primero se determinó el peso de la cantidad de TiO₂-P25 que se desea impregnar, posteriormente se midió el volumen de éste, para especificar la cantidad de agua desionizada usada en el proceso (el triple del volumen del P25). Después se colocó en un matraz balón en forma de pera la cantidad determinada de TiO₂-P25, posteriormente se disolvió este contenido con el agua desionizada, tratando de dejar la cantidad suficiente de agua para solubilizar por separado la sal precursora del metal a impregnar (Sm(NO₃)₃·6H₂O, Eu(NO₃)₃·6H₂O ó Gd(NO₃)₃·6H₂O). Solubilizadas ambas partes, se mezclaron en conjunto en el matraz balón para agitarlas constantemente en un rotavapor alrededor de tres horas. A continuación, se detuvo la agitación y se procedió a retirar el exceso de agua, esto se realizó suministrando vacío y una temperatura de 65°C hasta obtener un sólido libre de agua. Luego se dejó secar este material en una estufa por 12 horas a 100°C y se calcinó en una mufla a 500°C con una rampa de calentamiento de 2°Cmin⁻¹ durante 6 horas. Al final los catalizadores se molieron hasta obtener un polvo muy fino. De la misma forma, se trató la muestra de TiO₂-P25 puro para establecer igualdad de condiciones para todos los catalizadores. Los catalizadores obtenidos se describen en la Tabla 3.

Tabla 3.- Fotocatalizadores de TiO₂-P25 impregnados con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5% en peso, calcinados a 500°C

Método de Impregnación		
Fotocatalizador	% en peso del metal impregnado	Temperatura de calcinación
TiO ₂ -P25	0	500°C
TiO ₂ -P25/Sm	0.3%	500°C
TiO ₂ -P25/Eu	0.3%	500°C
TiO ₂ -P25/Gd	0.3%	500°C
TiO ₂ -P25/Sm	0.5%	500°C
TiO ₂ -P25/Eu	0.5%	500°C
TiO ₂ -P25/Gd	0.5%	500°C

6.2.- Caracterización de los materiales fotocatalíticos

Los fotocatalizadores sintetizados se caracterizaron por las siguientes técnicas analíticas: fisisorción de nitrógeno (N₂) usando el método BET, Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía UV-Vis. con reflectancia difusa.

6.2.1.- Caracterización por fisisorción de nitrógeno usando el método BET

Los fotocatalizadores fueron analizados por esta técnica para determinar sus áreas superficiales, el tipo, la forma y tamaño de poros. Esto se llevó a cabo, utilizando un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Tristar II 3020.

Para el inicio del análisis, la muestra se lavó, secó y pesó una celda especial, en la cual se colocó de manera cuidadosa, después se pesó nuevamente y se procedió a desgasificar durante 3 horas. Al final se determinó el peso específico de la muestra por diferencia, dato que fue necesario para comenzar el análisis de la muestra. Después se colocó la celda en el equipo para iniciar la adsorción y desorción de N₂ a -196°C durante 8 horas.

6.2.2.- Difracción de rayos X

Por medio de esta técnica se determinaron los planos cristalográficos de las estructuras cristalinas que presentaron los fotocatalizadores. Esta caracterización se desarrolló en un difractómetro de rayos X, marca Bruker Axs modelo D8 advance.

El análisis requirió que la muestra obtuviera un tamaño de partícula pequeño y uniforme. Posteriormente, se colocó en un portamuestra, hasta formar una película uniforme. Después se realizó el análisis de acuerdo a las condiciones establecidas, empleando una

radiación correspondiente al CuK_{α} con longitud de onda 1.5418 \AA , de 20° a 70° en la escala 2θ , a una velocidad de barrido del angiómetro de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$. El análisis se realizó en un tiempo aproximado 2.5 horas para cada muestra.

6.2.3.- Espectroscopía UV-Vis. con reflectancia difusa

Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis. acoplado con una esfera de integración, para el análisis de sólidos ópticamente densos. El equipo utilizado fue un Varian modelo Cary 300 Conc.

El equipo emite un haz de luz que va de la región visible a la región UV (900 nm a 200 nm) proveniente de un monocromador, que incide en un medio dispersante (muestra) que sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión de la luz, que es difusa. La radiación reflejada se describe en función de las constantes de absorción y dispersión, para describir las transiciones electrónicas del material analizado a diferentes longitudes de onda.

Para el análisis, la muestra requiere un tamaño pequeño y uniforme. Ésta, se colocó sobre un soporte polimérico blanco utilizado como portamuestra, la cual se recubrió con una lente de cuarzo. Después fue introducida en la esfera de integración tomando como referencia la absorción del $BaSO_4$.

6.3.- Planeación experimental para determinar la eficiencia de los catalizadores

La determinación de la evaluación catalítica y la eliminación del Diurón en presencia y ausencia de catalizador, se planteó a partir de diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado, que permitió conocer los tratamientos que fueron necesarios implementar, de acuerdo a los niveles de los factores incluidos para el experimento. La Tabla 4, muestra los factores que se establecieron, cada uno con sus respectivos niveles, las variables asignadas fueron las siguientes: Tipo de iluminación, Concentración del metal impregnado y el Tipo de metal impregnado. Las variables de respuestas utilizadas fueron el % de oxidación y de mineralización después de 5 horas de reacción.

Tabla 4.- Factores en el diseño experimental para determinar la eficiencia de los catalizadores, en la eliminación del Diurón por fotocátalisis heterogénea

Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
A.-Tipo de iluminación	Solar ($\lambda > 400\text{nm}$)	lámpara UV ($\lambda=254\text{nm}$)	
B.- Concentración del metal impregnado	0.3%	0.5%	
C.- Metal impregnado	Sm	Eu	Gd
<i>Variables de respuesta: % de oxidación del Diurón después de 5 horas de reacción fotocatalítica % de mineralización del Diurón después de 5 horas de reacción fotocatalítica</i>			

El diseño experimental completamente aleatorizado que se utilizó, fue un 2x2x3, que generó un total de 12 tratamientos con tres réplicas para cada tratamiento y establecer 36 unidades experimentales. Por cuestiones económicas, no se pudieron obtener 36 reactores para ser usados como unidades experimentales. Solo se utilizó un reactor fotocatalítico para cada uno de los experimentos. En cada experimento se determinó la adsorción del contaminante sobre los catalizadores. El número total de experimentos realizados se describe en la Tabla 5. Ésta muestra la distribución de los factores con sus niveles y replicas.

Tabla 5.- Distribución del diseño experimental multifactorial completamente aleatorizado utilizado para evaluar la eliminación del Diurón

Factor A.- Tipo de iluminación	Factor B.- Concentración del metal impregnado	Factor C.- Metal impregnado	Replicas		
			R1	R2	R3
Solar ($\lambda>400\text{nm}$)	0.3%	Sm	R1	R2	R3
		Eu	R1	R2	R3
		Gd	R1	R2	R3
	0.5%	Sm	R1	R2	R3
		Eu	R1	R2	R3
		Gd	R1	R2	R3
Lámpara UV ($\lambda=254\text{nm}$)	0.3%	Sm	R1	R2	R3
		Eu	R1	R2	R3
		Gd	R1	R2	R3
	0.5%	Sm	R1	R2	R3
		Eu	R1	R2	R3
		Gd	R1	R2	R3

Los datos obtenidos del diseño experimental cumplieron con los principios de independencia, normalidad y homocedasticidad. Por lo que, se utilizó un análisis múltiple de varianza (ANOVA multifactorial) seguida por una prueba de contraste múltiple de medias de Scheffé, para establecer diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes tratamientos contrastados. Las pruebas estadísticas se realizaron utilizando el programa STATGRAPHICS PLUS 5.1.

6.4.- Consideraciones tomadas en el sistema de reacción, para desarrollar las unidades experimentales del diseño experimental multifactorial

Durante la realización de los experimentos se consideraron parámetros que de acuerdo lo descrito en el marco teórico, se pueden controlar para no afectar las variables en cuestión. Los parámetros mencionados fueron: el pH del contaminante (5.5), cantidad de oxígeno suministrado (60 mlmin^{-1}), concentración del contaminante (40 mgL^{-1}), concentración del catalizador (0.5 gL^{-1}), intensidad luminosa ($UV=1.800 \mu\text{Wcm}^{-2}$; solar de $2.7\text{-}3.0 \text{ mWcm}^{-2}$) y la temperatura de la reacción (20°C). Los experimentos realizados con luz solar dependieron de las condiciones climáticas y/o de la nubosidad del día, mismos que son imposibles de controlar. Para mantener un mayor control de los experimentos, se utilizó un fotorreactor Ace que permitió que las condiciones de reacción fuesen cerradas.

Se utilizó el herbicida Diurón a una concentración de 40 mgL^{-1} , debido a que esta es su máxima solubilidad con el agua, para evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores impregnados con Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} . Esta solución, se preparó una cantidad considerable (5 L). Al preparar esta solución, el Diurón manifestó ser insoluble, por lo tanto, se mantuvo en agitación vigorosa y constante durante 72 horas en un recipiente con ausencia de luz hasta solubilizarlo en el agua desionizada. El tiempo de reacción para la evaluación catalítica fue de 300 minutos, eligiendo el periodo que abarca desde las 10:00 am a las 15:00 pm para las reacciones bajo iluminación solar, debido a que en este lapso la intensidad de la luz solar es mayor. Para las reacciones con luz UV, la fuente de iluminación fue suministrada a través de una lámpara de luz UV a 254 nm.

Las reacciones con $\text{TiO}_2\text{-P25}$ sin impregnar bajo iluminación UV y solar fueron utilizadas como testigos. En todas las reacciones planteadas, se conservó una agitación constante, burbujeo de aire con un flujo de 60 mlseg^{-1} de O_2 atmosférico y una temperatura de 20°C en el interior del reactor fotocatalítico.

Para cada reacción, se utilizó un reactor fotocatalítico de boro-silicato marca ACE, presentado en la Figura 4c. Habilitado con un sistema refrigerante de cuarzo (para mantener una temperatura constante en su interior) y accesos laterales, por medio de los cuales se introdujo el flujo de O_2 atmosférico por medio de mangueras y los accesorios para colectar muestras. Las reacciones realizadas con luz solar se desarrollaron en la

azotea del laboratorio sin obstrucciones de la luz solar para el sistema, el lugar contó con los aditamentos para hacer funcionar los sistemas de agitación, de burbujeo y de recirculación para mantener la temperatura constante en el interior del reactor; el rango de intensidad de la luz solar fue de 2.7-3.0 mWcm^{-2} , obtenido por medio de radiómetro NR-LITE NET (Figura 4 a). Las reacciones bajo luz UV, el sistema de reacción se colocó en una campana de extracción forrada con un material oscuro para impedir que la luz exterior, en el interior del sistema refrigerante del reactor se colocó una lámpara de luz UV a 254 nm con una intensidad de 1.800 μWcm^{-2} (Figura 4b); los sistemas de agitación, burbujeo de O_2 atmosférico y de recirculación se mantuvieron en las mismas condiciones que las reacciones bajo luz solar.

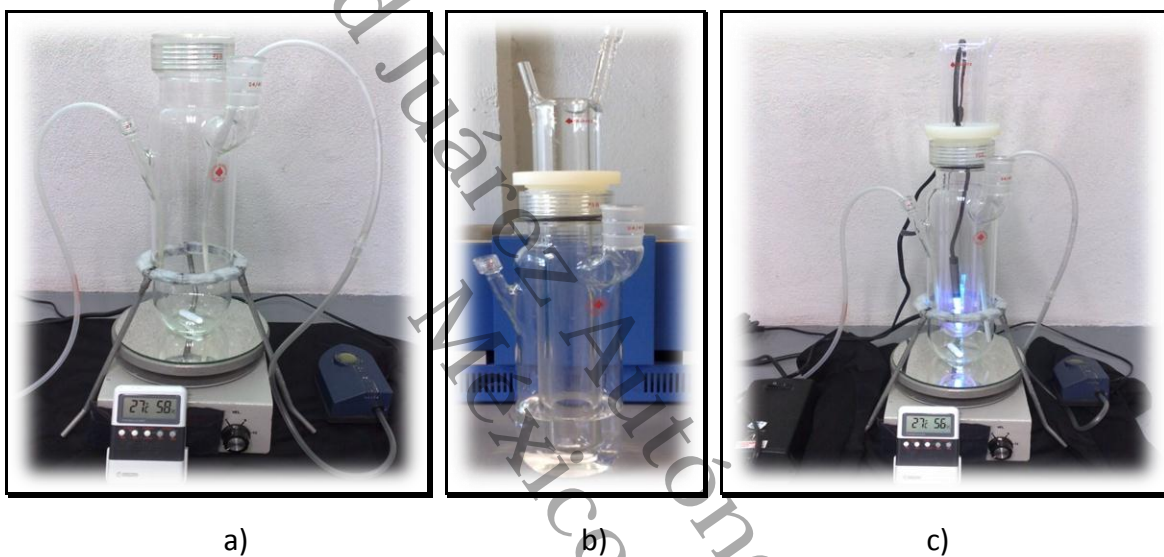


Figura 4.- Reactor fotocatalítico utilizado en las reacciones planteadas por el diseño experimental (b), y las adecuaciones realizada cuando se utilizó bajo iluminación solar (a) y UV (c)

Los sistemas de reacción, utilizaron 250ml de Diurón a 40 mgL^{-1} , 0.5 gL^{-1} de catalizador, 20°C de temperatura de recirculación, 60 mlseg^{-1} de flujo de aire y agitación contante.

Antes de realizar las reacciones se tomó el valor del pH para la solución de 40 mgL^{-1} de Diurón, el cual fue de 5.5, al agregar y mezclar el catalizador con la solución el pH cambio a 6.0; la intensidad de la luz UV y solar fue medida con un radiómetro NR.LITE, con un rango de medición de $\pm 2000 \text{ mWcm}^{-2}$ y una sensibilidad de $10 \mu\text{VW}^{-1}\text{m}^2$.

6.5.- Cuantificación de los iones impregnados en el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y la adsorción física del Diurón sobre los catalizadores.

La concentración de los metales impregnados en el $\text{TiO}_2\text{-P25}$, se determinó por medio de espectroscopía de absorción atómica, empleando un equipo Perkin Elmer A Analyst 700, utilizando la técnica de detección por flama, en atmósfera reductora enriquecida (óxido

nitroso-acetileno). Los catalizadores impregnados, se sometieron a un proceso de digestión abierta en medio ácido, utilizando una relación 1:3 de ácido nítrico con ácido clorhídrico (agua regia), para obtener una alícuota que agrupó a los iones metálicos presentes. Se tomó 0.5 g de catalizador de cada catalizador que se disolvió en 50 ml de agua regia, la cual se mantuvo a una temperatura de 80°C bajo una campana de extracción, hasta obtener la alícuota mencionada. Cada alícuota obtenida, se disolvió y aforó en 10 ml de agua. Para los catalizadores con 0.3%, la concentración de los metales fue de 50 mgL⁻¹ y 250 mgL⁻¹ para los sólidos con 0.5% del metal impregnado.

La detección de los metales impregnados, se realizó a través de una curva de calibración para cada metal. Los estándares fueron elaborados a partir de una solución estándar comercial con una concentración de 1000 mgL⁻¹ de metal. Los estándares utilizados, así como las diluciones realizadas a la alícuota, se obtuvieron utilizando agua de alta pureza con una resistividad >18 MΩcm. La detección del Sm por absorción atómica se realizó a una longitud de onda de 429.7 nm; para el Eu se obtuvo a 459.4 nm y para Gd se detectó a los 368.4 nm.

Previo a los experimentos, se realizaron pruebas de adsorción física sobre el catalizador en ausencia de luz, para detectar el efecto de la adsorción del Diurón sobre la superficie del catalizador. Para tales pruebas, se montó el sistema de reacción en ausencia de luz y se colectaron 5ml de muestras cada 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos de reacción, para establecer el equilibrio de adsorción de los catalizadores, y definir el tiempo necesario en cada reacción para alcanzar este equilibrio, y no confundir los resultado de oxidación y mineralización con la simple adsorción sobre el catalizador.

Por lo tanto, antes de realizar experimentos que requirieron el uso de algún catalizador, se realizó la reacción bajo las mismas condiciones pero en ausencia de luz durante el tiempo estimado para alcanzar el equilibrio de absorción entre el catalizador y la solución de Diurón. En el caso de las reacciones con iluminación solar, este equilibrio se obtuvo tapando el sistema de reacción con una caja forrada de un material oscuro impidiendo el paso de la luz solar. Transcurrido este tiempo, se inició la reacción en presencia de luz. En las reacciones con luz UV, solo se dejó reaccionar sin encender la lámpara, posteriormente se tomó como tiempo inicial de reacción al momento de encender la lámpara.

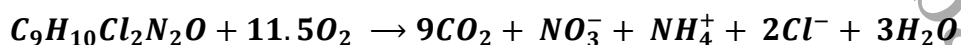
Al concluir las reacciones fotocatalíticas, se evaluaron los catalizadores después de su uso, para analizarlos por espectroscopía infrarroja (IR). Para esto, se dejaron secar los materiales a 50°C por un día en una estufa. Para comparar estos resultados, se realizó el mismo análisis con el Diurón en estado sólido y poder contrastar las bandas correspondientes a los enlaces de los grupos funcionales que constituyen al Diurón.

6.6.- Determinación del % de Oxidación y del % de Mineralización del Diurón

Obtenida la cantidad suficiente de la solución de Diurón a 40 mgL^{-1} para todas las pruebas experimentales, se procedió a realizar una curva de calibración para cuantificar el grado de oxidación del Diurón, por medio de espectroscopía UV-Vis. Para evaluar la oxidación de este compuesto, se tomaron 5 muestras de reacción a diferentes tiempos 60, 120, 180, 240 y 300 minutos. La cantidad tomada de muestra en cada experimento fue de 10 ml. Cada muestra fue almacenada en tubos de ensaye con tapa rosca (KIMAX No. 45066-M) y fueron forrados con papel aluminio. Durante la reacción las muestras fueron separadas del catalizador a través de filtros de la marca Millipore con un tamaño de poro de $0.24 \mu\text{m}$. Una vez obtenidas las muestras de reacción, se guardaron a temperatura ambiente para su posterior análisis por espectroscopía UV-Vis. y carbono orgánico total.

La curva de calibración se elaboró a partir de la solución de Diurón a 40 mgL^{-1} (elaborando estándares a 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 y 1 mgL^{-1}). La máxima absorbancia de esta solución se encontró a los 248 nm, valor muy cercano reportado por Malato, (2003) en un barrido de 800 a 200 nm en el espectro fotómetro UV-Vis. Así se determinó la absorbancia de cada estándar, para graficar la absorbancia Vs Concentración ajustando los datos a un modelo lineal para obtener una ecuación, que se utilizó para calcular la concentración del Diurón y cuantificar la oxidación del mismo.

La mineralización del Diurón, se determinó usando un analizador de carbono orgánico total marca SHIMADZU modelo TOC-V_{CSN}. La técnica utilizada fue la combustión total de la materia orgánica a CO_2 y su detección se llevó a cabo con detector infrarrojo no dispersivo. La muestra se preparó por acidificación y aireación para remover el carbono inorgánico, luego se inyectó la muestra tratada en un horno donde se evaporó el agua y el carbono orgánico hizo combustión catalítica a CO_2 , el cual fue transportado por una corriente de aire hasta el detector, cuya señal es una variación de voltaje proporcional a la concentración de carbono orgánico total (COT). La validación para cuantificar el COT, entre concentraciones altas y bajas, se realizó con una curva de calibración utilizando Ftalato de potasio a bajas concentraciones debido a que 40 mgL^{-1} de Diurón tiene $19.5 \pm 1 \text{ mg}$ de CL^{-1} , según lo reportado por Carrier M. y Col., (2009). Esta determinación se realizó de acuerdo a la reacción estequiométrica planteada para la reacción de oxidación del Diurón:



6.7.- Determinación de la cinética de reacción

Esto se realizó con los datos generados por cada uno de los tratamientos mostrados por el diseño experimental. Cada dato correspondió a muestra colectada durante las reacciones de cada tratamiento (0, 60, 120, 180 y 240 minutos; 252 datos). La cinética de los tratamientos se determinó realizando una comparación de líneas de regresión, transformando los datos de concentración de los % de oxidación a $\ln \frac{C_0}{C}$, donde C_0 es la concentración inicial de Diurón a $t = 0$ y C es la concentración de Diurón a $t \neq 0$, esta transformación se realizó, debido a que los datos analizados muestran un comportamiento cinético de Pseudo orden 1. De acuerdo al orden de reacción, la ecuación lineal que describe este comportamiento cinético es la siguiente:

$$\ln C - \ln C_0 = -kt$$

La k es la pendiente de esta ecuación lineal, pero como los datos indican que conforme avanza el tiempo desaparece la concentración del contaminante, por lo tanto esto debería tener una pendiente positiva, debido a esto ambos lados de la ecuación se multiplican por -1, para ajustar correctamente los datos ajustando la ecuación con una k positiva:

$$\ln C_0 - \ln C = kt = \ln \frac{C_0}{C} = kt$$

Las pendientes, indicaron los valores de las constantes de velocidad (k) para cada uno de los tratamientos. Con esto se logró contrastar los tratamientos que utilizaron los catalizadores impregnados y los catalizadores puros.

Del mismo modo, con la variable de respuesta % de Mineralización, se realizó este contraste de líneas de regresión, pero con aquí, sólo se pudo determinar una pseudo constante de velocidad, que indicó el comportamiento de la mineralización con respecto al tiempo de acuerdo a las condiciones de cada tratamiento. El contraste de líneas de regresión se llevó a cabo con el software STATGRAPHICS PLUS 5.1.

7. Resultados

7.1.- Caracterización de los catalizadores por fisorción de N₂ usando el método BET

Esta técnica de análisis, se fundamenta en la adsorción física de N₂ a -196°C sobre un sólido poroso que se desea analizar, todo esto a presiones menores de 1 atm. Bajo estas condiciones se pueden adsorber físicamente varias capas de moléculas de este gas en la superficie del sólido, determinándose de esta manera el área superficial al formarse una monocapa del gas utilizado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis textural realizado a los catalizadores empleados en esta investigación. La Tabla 6, describe los resultados del área superficial, del promedio de diámetro de poros y del volumen total de poros.

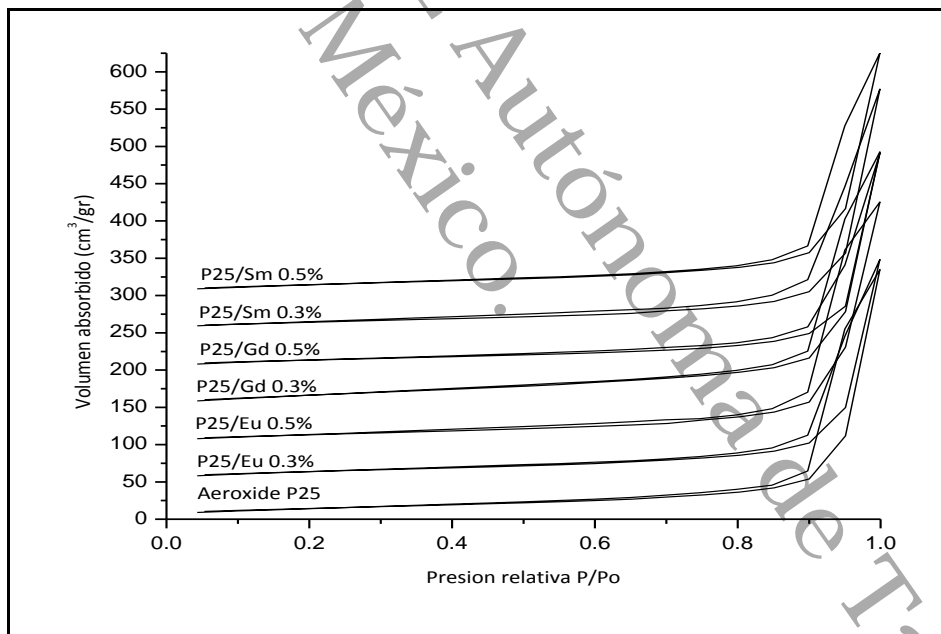
Tabla 6.- Resultados obtenidos del Área superficial, Promedio de diámetro de poros y Volumen total de poros para los catalizadores, determinados por Fisorción de N₂ usando el método BET

Fotocatalizador Calcinado a 500°C	Área superficial (BET) m ² g ⁻¹	Promedio de diámetro de poros Å	Volumen total de poros cc/gr
TiO ₂ -P25	53.17	389.8	0.518
TiO ₂ -P25/Sm 0.3%	52.49	385.2	0.505
TiO ₂ -P25/Eu 0.3%	52.63	350.7	0.461
TiO ₂ -P25/Gd 0.3%	69.49	305.1	0.530
TiO ₂ -P25/Sm 0.5%	55.23	364.5	0.503
TiO ₂ -P25/Eu 0.5%	51.34	392.3	0.503
TiO ₂ -P25/Gd 0.5%	49.98	360.1	0.449

El área superficial BET del TiO₂-P25 coincide con el valor reportado por el fabricante (EVONIK), aún después de tratarlo bajo las condiciones de impregnación del Sm, Eu y Gd (Ettliger, 1999). Sólo los catalizadores impregnados con Sm a 0.5% y Gd a 0.3% incrementaron su área superficial, este último mucho más. Esto debido a una buena dispersión superficial metálica, que creó mayores deformaciones en la superficie del TiO₂-P25, que aumentaron su área superficial. Los otros catalizadores impregnados, disminuyeron su área superficial de manera poco significativa con respecto al TiO₂-P25 puro, debido a la naturaleza química de las impurezas metálicas y su poca dispersión. En cuanto al diámetro promedio y volumen de poros, existió mucha variabilidad en los resultados, se observa que la muestra con mayor área superficial manifiesta el menor diámetro de poros. El TiO₂-P25 puro junto con las muestras de Sm 0.3 y Eu 0.5% tienen valores cercanos, el mismo caso lo manifiestan las muestras con Eu 0.3, Sm 0.5 y Gd 0.5%. Este análisis de los diámetros promedio de poros reflejó un comportamiento similar, en

estudios realizados con el TiO₂ obtenido por el método “Sol-Gel” dopado con otros iones de lantánidos (Ce, Pr, La y Nd) calcinados a 800°C. Bajo estas condiciones se manifestó mezclas de fases cristalinas en una proporción similar a la del P25 (De la Cruz y col.,2010), y sólo dos de los iones utilizados (La y Pr) aumentaron significativamente el área superficial de la titania, y por consecuencia disminuyeron su diámetro promedio de poros. Esto indica, que la presencia de mezclas de fases cristalinas inhibe la dispersión superficial de algunos lantánidos, ya que al insertar iones de lantánidos, en una muestra de TiO₂ con 100% de fase anatasa, el área superficial y el diámetro de poros aumenta considerablemente en todos los casos (Zeinhom, y col., 2009).

El volumen de poros de los catalizadores especificó de la forma y tamaño de los poros que tienen los catalizadores. El catalizador con mayor área superficial presentó el mayor volumen, mostrando un tamaño de poro mayor en comparación con los demás. Los catalizadores con Sm 0.3, 0.5% y Eu 0.5% manifestaron un tamaño de poro similar. No obstante, los catalizadores con área superficial menor a la del P25 puro reflejaron un tamaño menor de poros, confirmando que la inserción de los metales en la superficie del TiO₂-P25 en estos casos, obstruyó y redujo el tamaño de los poros.



Gráfica 2.- Isotermas de adsorción-desorción del TiO₂-P25 puro e impregnado con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5% en peso; calcinados a 500°C

La Gráfica 2, muestra las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores impregnados. Se aprecia que los efectos de adsorción en los materiales se llevan a cabo a presiones de saturación altas y no se presentan efectos notables en la adsorción y desorción del N₂ en la superficie de los catalizadores, indicando que la cantidad de metal impregnado no afecta a los procesos de adsorción-desorción en la superficie de los

catalizadores. Las isotermas de las muestras, indican tamaños de poros correspondientes al rango de los mesoporos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Así mismo, se presentan lazos de histéresis del tipo H_1 , que de acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC, indica que se tienen materiales con una porosidad angosta, con poros cilíndricos abiertos y cerrados con una distribución uniforme.

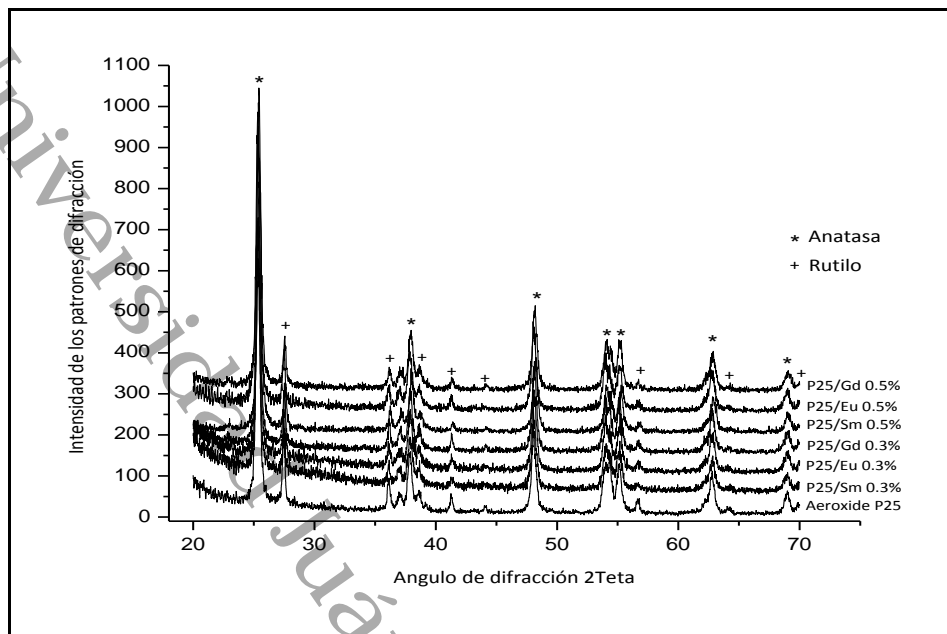
7.2.- Caracterización por difracción de rayos X

El principio básico de esta caracterización se fundamenta en la ley de Bragg, esto consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de la muestra que se desea analizar, este haz incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de los átomos y por difracción del haz se forman patrones de intensidades, que se interpreta según la ubicación de los átomos en el cristal.

Los difractogramas obtenidos por este análisis, indican las señales que generan los patrones de difracción de los átomos de las muestras analizadas. La Gráfica 3 muestra los picos característicos para las fases cristalinas anatasa y rutilo en el TiO_2 , debido a que, el P25 refleja mezclas de fases cristalinas 80% de anatasa y 20% de rutilo (Ettlinger, 1999). Las señales características para la fase anatasa se manifiestan a 25.3° , 37.8° , 48.5° , 54° , 55.3° , 62.5° y 68.9° en la escala 2θ , mientras que para la fase cristalina rutilo se presentan las señales características en 27.2° , 36° , 39.1° , 41.1° , 44° , 54.2° , 56.8° , 62.8° , 64° , 65.5° , 69° y 69.8° en la misma escala. Las estructuras cristalinas fueron identificadas por medio de la biblioteca del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), para ambas fases (anatasa 88-1286 y rutilo 88-1175).

Los difractogramas muestran igualdad entre cada uno de los catalizadores con respecto al TiO_2 -P25 puro, por lo que se puede notar la presencia de mezclas de fases cristalinas en todas las muestras. No hay evidencia de señales características de los metales impregnados, debido a la dispersión metálica para algunas muestras y al hecho de que la cantidad de metal impregnado es mínima para detectar señal alguna por medio de esta técnica, casos similares se reportan al insertar tierras raras como dopantes en el TiO_2 a bajas concentraciones (An-Wu y col., 2002).

De cada difractograma, se obtuvieron los datos necesarios para calcular el tamaño de grano en cada una de las fases cristalinas presentes en los catalizadores, por medio de la ecuación de Scherrer (ver anexos parte 2). También, se determinó el porcentaje de fase cristalina en cada uno de los catalizadores analizados, utilizando los datos de los patrones cristalográficos de las fases anatasa (101) y rutilo (110) en cada uno de los difractogramas (ver anexos parte 3). La Tabla 7, muestra los resultados obtenidos para el tamaño de grano en nm de cada fase cristalina y el % de fase cristalina en cada uno de los catalizadores.



Gráfica 3.- Difractogramas del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y de las muestras impregnadas con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5% calcinados a 500°C . Angulo de difracción de 20° a 70° en la escala 2 Teta

Se observa que la fase cristalina anatasa mantiene constante su tamaño de grano, excepto en la muestra impregnada con Gd 0.3%, debido a un aumento de 5 nm. Esto indicó que la dispersión superficial del Gd a esta concentración, modificó la estructura cristalina anatasa, dejando la fase rutilo estable; por esta razón esta muestra manifestó mayor deformaciones superficiales en la fase cristalina que más abunda, lo que aumentó considerablemente su área superficial. La muestra con Sm 0.3% no varió en el tamaño de grano para ambas fases, por lo que su presencia no indica alguna modificación.

Para la fase rutilo, el tamaño de grano varió considerablemente en la muestra con Eu a 0.3% y con los catalizadores impregnados a 0.5%; debido a que disminuyeron su tamaño de grano en 17 nm. Posiblemente debido a que los metales impregnados brindaron mayor cristalinidad (ordenamiento atómico) a la fase rutilo; como el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ puro presenta una mezcla de 2 fases cristalinas, en la fabricación de este material comercial ambas fases al mezclarse y formarse por altas temperaturas se distorsionan y pierden más ordenamiento en sus átomos, si se comparan con un TiO_2 comercial con solo fase anatasa (Hombikat) y un TiO_2 comercial con solo fase rutilo (Kemira). La inserción superficial de iones Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} en algunos catalizadores modificó considerablemente el tamaño de grano y en consecuencia la distribución de las fases cristalinas.

Tabla 7.- Resultados obtenidos de los tamaños promedios de granos o partículas para cada fase cristalina en los catalizadores y los % de fases cristalinas presentes en las muestras

Fotocatalizador Calcinado a 500°C	Tamaño promedio de grano por cada fase (nm)		% de la fase anatasa	% de la fase rutilo
	Anatasa	Rutilo		
TiO ₂ -P25	21.71	85.49	71.18	28.82
TiO ₂ -P25/Sm 0.3%	21.71	85.49	73.73	26.27
TiO ₂ -P25/Eu 0.3%	21.71	68.40	76.31	23.69
TiO ₂ -P25/Gd 0.3%	26.06	85.49	78.40	21.60
TiO ₂ -P25/Sm 0.5%	21.71	68.40	80.98	19.02
TiO ₂ -P25/Eu 0.5%	21.71	68.40	79.78	20.22
TiO ₂ -P25/Gd 0.5%	21.71	68.40	80.87	19.13

Las especificaciones del fabricante del TiO₂-P25 indican una distribución de mezclas de fases cristalinas (80%anatasa-20%rutilo) (Ettlinger, 1999), diferente a la presentada por el TiO₂-P25 puro tratado térmicamente en este estudio; esto debido a que el tratamiento térmico brindado al P25, eliminó las impurezas presentes en este material generando vacancias de oxígeno y reordenamiento en las estructuras cristalinas.

Por otra parte, la inserción de los metales en el P25 provocó enlaces Ti-O-M (M=Sm, Eu y Gd) los cuales se formaron por coalescencia durante el tratamiento térmico, estos mismos fueron selectivos hacia la fase rutilo, posiblemente por la estabilidad y cristalinidad que esta fase presenta con respecto a la anatasa, la cual es distorsionada y amorfa. Esta selectividad, logró dar mayor estabilidad y cristalinidad al rutilo de la superficie del P25. Las muestras impregnadas con 0.3% de metal disminuyeron en forma variada su % de fase rutilo en el siguiente orden Gd>Eu>Sm. Las muestras con 0.5% disminuyeron aún más la presencia de rutilo manteniéndose en valores muy cercanos, llegando a tener una distribución de fases cristalinas (80% anatasa-20% rutilo), tal y como lo exhibe el P25 sin pretratamiento alguno.

7.3.- Caracterización por espectroscopía UV-Vis. con reflectancia difusa

Esta técnica permitió estimar el corrimiento de bandas de absorción de los catalizadores, debido a la presencia de impurezas metálicas (Sm, Eu y Gd), para poder establecer la energía de banda prohibida (E_g) de cada uno de los catalizadores en estudio con la condición de que el coeficiente de absorción (α) sea igual a cero, y así también determinar la longitud de onda (λ) en la cual los catalizadores manifiestan mayor actividad lumínica y transiciones electrónicas notables.

Los espectros de reflectancia difusa se presentan en la Gráfica 4, se observa el desplazamiento que sufre la banda de absorción del P25 hacia longitudes de onda (>400 nm) correspondientes a la luz visible, aunque los catalizadores muestran una coloración blanca; esta absorción es debida a la transición electrónica que sufre el orbital 2p del O al orbital 3d del Ti, vista desde el punto de vista de la teoría de "campo ligando" corresponde a la transición T_{1g} a T_{2g} . Los espectros obtenidos de cada muestra impregnada, junto con el P25 presentaron igualdad y difieren notablemente con el P25 que no fue sometido a tratamiento alguno. Este desplazamiento de las bandas de absorción es atribuido posiblemente a la temperatura de tratamiento al cual fueron sometidas las muestras. Sato., (1986) reportó que la absorción del TiO_2 en la región del visible por la presencia de N, aumentó después del someterlo a tratamientos térmicos elevados, atribuyó que el aumento en la absorción se debió a la formación de vacancias de oxígeno, generadas por la eliminación del N a altas temperaturas. Basado en lo anterior, es conocido que el P25 después de su fabricación presenta impurezas de N, H y S menores al 0.1%, entonces al someter el P25 a una temperatura de 500°C, las impurezas se eliminaron e incrementaron la creación de vacancias de oxígeno, las cuales son las responsables de aumentar la absorción del P25 a longitudes de onda mayores a 400 nm.

Los espectros de absorbancia de los catalizadores (ver Gráfica 4), se utilizó para determinar las energías de banda prohibida (E_g), realizando un ajuste por regresión lineal a cada espectro y calculando los parámetros de regresión apropiados para la longitud de onda ($-A$, B) de acuerdo a la siguiente ecuación (ver anexo apartado 4):

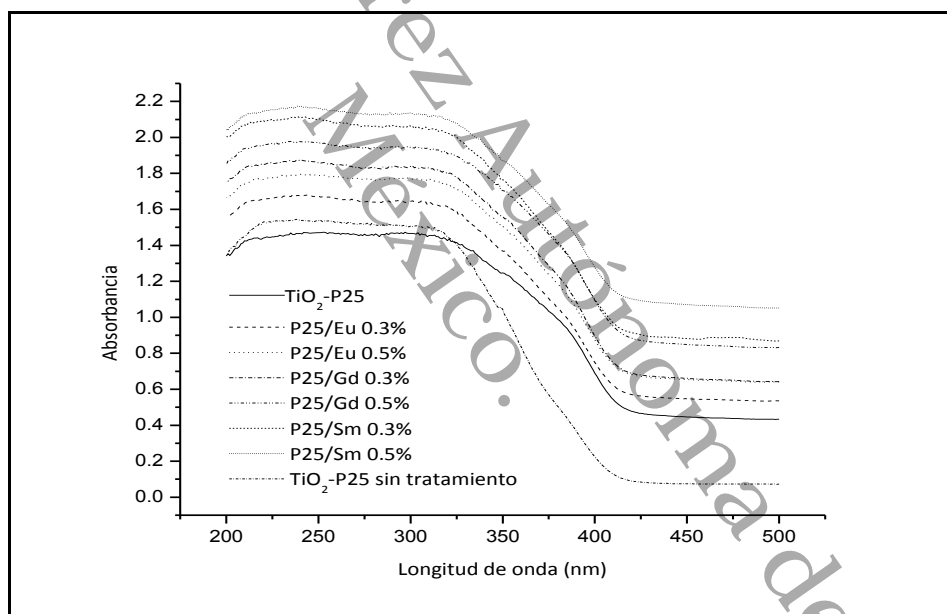
$$E_g = h\nu = hc / \lambda = 1240 * B / -A$$

Donde h es la constante de Planck (4.135×10^{-15} eV seg.) y ν es la frecuencia. Con estos datos, se logró calcular las E_g y la longitud de onda asociada para cada catalizador en la cual son fotoactivos (λ).

Los valores de las E_g , para los materiales que se sometieron a las mismas condiciones de tratamiento, mostraron valores parecidos (2.7 eV) (ver Tabla 8). Mientras que, el P25 sin tratamiento presentó un valor mayor, el cual se indica dentro de la Gráfica 4 y concuerda

con el reportado por la el fabricante. De acuerdo, a lo discutido arriba, se esperaba que los catalizadores con tratamiento térmico tuvieran mayor fotoactividad en el visible, aunque de manera inesperada se presentó que la inserción superficial de los metales en el P25 no aumentara más este efecto. Du y col., (2008) reportaron que la inserción de La, Ce, Y, Pr y Sm en la superficie del P25, no disminuye la E_g , aún después de someter sus muestras a 800°C. Lo anterior indica un comportamiento similar con esta investigación, y por la similitud de los iones utilizados, se puede establecer que la inserción de metales en el P25 no favorece la reducción de la E_g , Por el contrario, De la Cruz y col. (2011) y Arévalo-Pérez, (2008) revelaron que cuando se sintetiza y dopa el TiO_2 con Sm por el método sol-gel a 800°C, el ancho de bando del TiO_2 si se ve disminuido.

Estos resultados, muestran el tipo de iluminación necesaria para incrementar la actividad fotocatalítica del P25 impregnado; teniendo en cuenta que este material comercial muestra su mayor actividad en la región del UV cercano (<400 nm; $E_g = 3.00$ eV); (Ettliger, 1999).



Gráfica 4.- Espectros UV-Vis. del TiO_2 -P25 puro e impregnado con los metales Eu, Sm y Gd a 0.3% y 0.5% de metal dopante, calcinados a 500°C. Barrido de medición de los 200 a los 500 nm

Existe una relación inversamente proporcional entre la E_g y la longitud de onda de activación de los catalizadores (λ), los valores de las E_g para los catalizadores corresponden a λ situadas en la región del visible; con lo que se confirma lo anteriormente expuesto, que bajo un tipo de irradiación que emita luz con λ superior a los 440 nm, se pueden activar estos materiales para realizar el proceso fotocatalítico en las partículas del TiO_2 -P25.

Tabla 8.- Valores de las energías de banda prohibida y de las longitudes de onda de activación, para cada uno de los catalizadores analizados

Fotocatalizador calcinado a 500°C	Energía de Banda Prohibida (E_g)	Longitud de onda de activación (nm)
TiO ₂ -P25	2.71	457.6
TiO ₂ -P25/Sm 0.3%	2.77	447.7
TiO ₂ -P25/Eu 0.3%	2.71	457.6
TiO ₂ -P25/Gd 0.3%	2.77	447.7
TiO ₂ -P25/Sm 0.5%	2.72	455.9
TiO ₂ -P25/Eu 0.5%	2.74	452.6
TiO ₂ -P25/Gd 0.5%	2.72	455.9
TiO ₂ -P25 sin trat.	3.01	411.9

Para el caso del catalizador P25 sin pretratamiento su E_g y λ asociada difiere contrastantemente con los valores obtenidos para los catalizadores con tratamiento térmico. Se muestra que el catalizador sin pretratamiento es menos activo en la región del visible. De acuerdo a los resultados obtenidos, se estableció que las condiciones de tratamiento modificaron considerablemente la estructura superficial y electrónica del TiO₂-P25, por lo que en los resultados de las caracterizaciones anteriores los valores dados por el fabricante no coinciden totalmente con los de la muestra del P25 con pretratamiento.

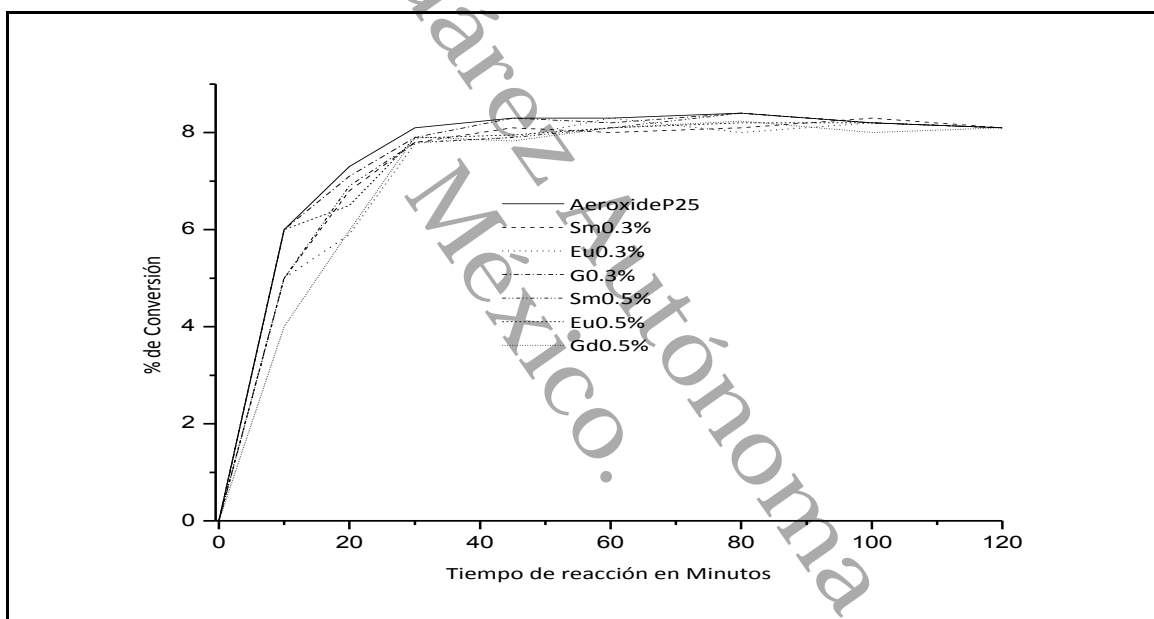
7.4.- Determinación de los iones impregnados en el TiO₂-P25 y del equilibrio de adsorción sobre los catalizadores.

La concentración de Sm⁺³, Eu³⁺ y Gd³⁺ impregnados en el P25 se determinó por espectroscopía de absorción atómica, los resultados indican una leve pérdida en la concentración de los iones con respecto a los calculados realizados al sintetizar los materiales. Las muestras con 0.3% ó 50 mgL⁻¹ del metal, mostraron los siguientes valores de concentración: 39 mgL⁻¹ (Gd), 41 mgL⁻¹ (Eu) y 38 mgL⁻¹ (Gd). Mientras tanto, los catalizadores impregnados con 0.5% ó 250 mgL⁻¹ de metal, presentaron los estos valores: 225 mgL⁻¹ (Gd), 232 mgL⁻¹ (Eu) y 239 mgL⁻¹ (Gd).

Esta pérdida en la concentración de iones al dopar el TiO₂, ha sido reportada por De Zhao y col., (2008). Describen que el exceso de disolventes en el proceso de preparación reflejó pérdidas en la concentración del Gd, debido a que solo una parte de los iones se distribuye fuertemente en la superficie o en los límites de las partículas de la titania,

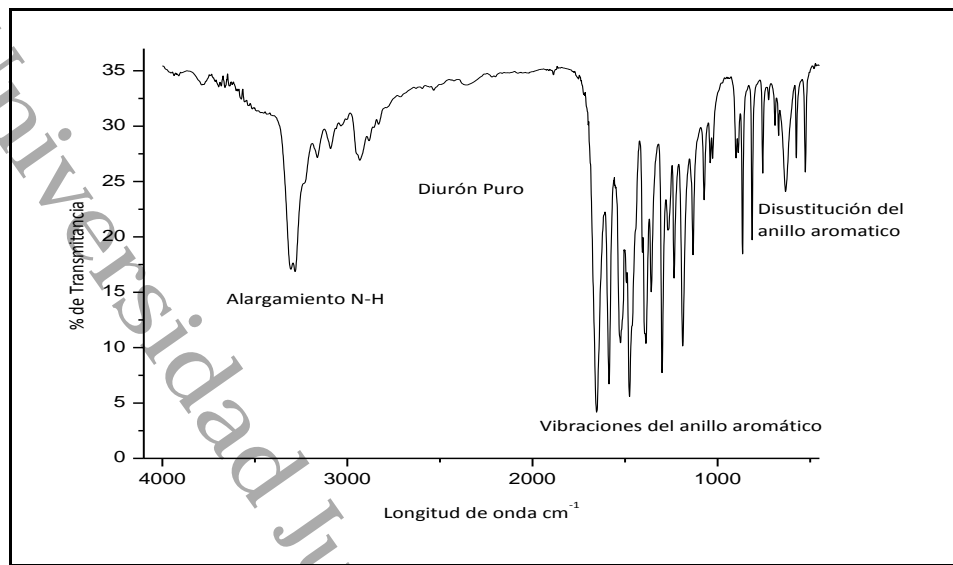
mientras que otros entran en la red. Por lo que, en el método de impregnación utilizado en este trabajo, la pérdida de los iones puede ser debido a la deposición superficial incompleta de los iones en el P25, producido por exceso de agua utilizada para disolver las sales precursoras de los metales impregnados. Ya que, al extraer el agua por efecto de las bajas presiones y aumento de la temperatura, parte de ésta todavía contenía disueltas porciones de la sal precursora que no logró depositarse en la superficie del $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Por otra parte, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción entre los catalizadores y el Diurón a 40 mgL^{-1} fue de 30 minutos. En la Gráfica 5, se puede apreciar que la conversión en ausencia de luz, se vuelve constante a partir de los 30 minutos aproximadamente, adsorbiéndose en los catalizadores aproximadamente el 8% antes de iniciar las reacciones fotocatalíticas.



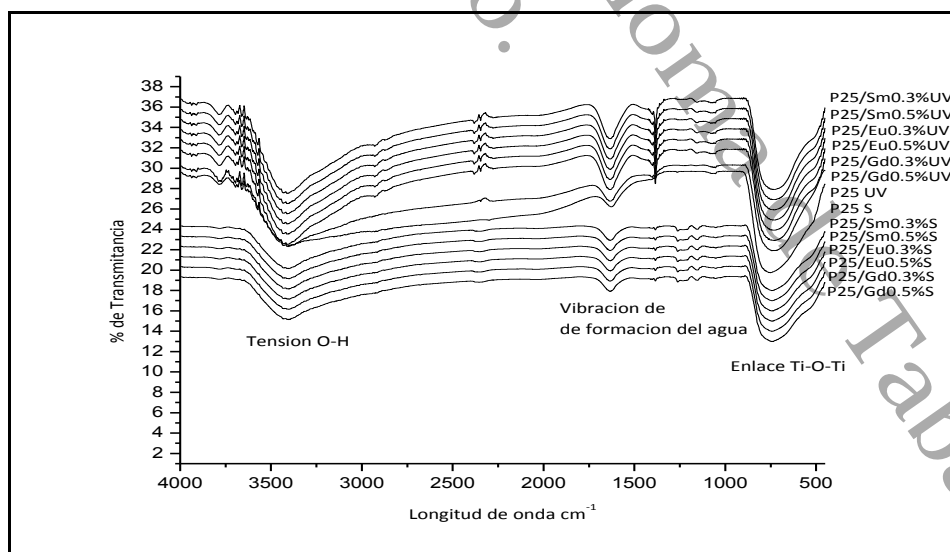
Gráfica 5.- Conversión de los catalizadores después de 120 minutos de reacción con la solución de Diurón en ausencia de luz, para establecer el tiempo necesario de adsorción física en los catalizadores utilizados en el estudio

Conociendo el tiempo de equilibrio entre el catalizador y el contaminante, fue necesario determinar la presencia del contaminante en los catalizadores al final de la reacción. Por lo que, se realizó a cada uno de ellos, un análisis por espectroscopía IR para determinar la presencia de grupos funcionales correspondientes al Diurón. Para tener una referencia, se aplicó el mismo análisis a una muestra pura de Diurón sólido para conocer las bandas características de enlaces correspondientes a los grupos funcionales del Diurón.



Gráfica 6.- Espectro de infrarrojo obtenido de una muestra de Diurón puro en estado sólido, para identificar las bandas características de los grupos funcionales del Diurón

La Gráfica 6, presenta el espectro IR del Diurón puro, señalando las bandas correspondientes a sus principales grupos funcionales (alargamiento N-H₂, Vibraciones y disustituciones del anillo aromático). Este resultado se comparó con los espectros IR de cada catalizador después de las reacciones. En la Gráfica 7, se indica la comparación entre los espectros de IR de cada catalizador, mostrando que no existe la presencia de algún grupo funcional característico del Diurón, evidenciando el hecho de que, al final de la reacción el catalizador no retiene al contaminante.



Gráfica 7.- Espectros de infrarrojo de cada uno de los catalizadores usados en las reacciones fotocatalíticas, indicando las bandas características del TiO₂-P25

Por otro parte, la Gráfica 7 indica que los catalizadores después de su uso manifiestan las bandas características del enlace M-O-M típica para el TiO_2 y otros semiconductores inorgánicos. No obstante, se presenta una banda correspondiente a las vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida, debido al medio en el cual fue llevado a cabo el proceso fotocatalítico, estas bandas son reportadas por Hernández y col., (2008). La tensión generada por el enlace O-H, se manifestó en todos los catalizadores utilizados, al igual que las bandas antes descritas. Esto indicó la presencia de una superficie hidroxilada en el P25 después de la reacción, lo cual se puede interpretar como una señal de la actividad fotocatalítica todavía presente en el P25 después de su uso, para posibles estudios de reutilización de los catalizadores.

7.5.- Determinación de la Oxidación del Diurón por espectroscopia UV-Vis. y Carbono Orgánico Total

La cuantificación del grado oxidación del Diurón en medio acuoso se realizó por espectroscopia UV-Vis., a partir de una curva de calibración presentada en los anexos.

La ecuación presentada en el Gráfica 16 de los anexos, mostró las variables presentes en la determinación de la oxidación del Diurón en medio acuoso. "Conc" indicó la concentración del Diurón a diferentes tiempos de reacción, mientras que "Y" representó a la absorbancia medida a 248 nm para cada muestra que se necesita analizar.

Los resultados obtenidos de las concentraciones en las reacciones a $t \neq 0$ mostraron que existe un Δ de concentración, por lo tanto la absorbancia varió considerablemente, indicando que la molécula de Diurón se transforma u oxida químicamente en otros compuestos intermedarios, que continúan oxidándose hasta mineralizarse en dióxido de carbono (CO_2).

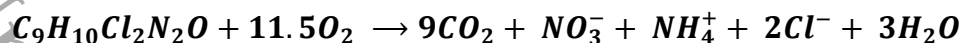
Por otra parte, los porcentajes de degradación se calcularon a partir de los resultados de la concentración final de Diurón en los experimentos después de 5 horas de reacción, tomando en cuenta la concentración inicial del Diurón, la cual fue de 40 mgL^{-1} . La ecuación 1, se utilizó para calcular el porcentaje de oxidación del Diurón de las reacciones planteadas en el diseño experimental:

$$\% \text{ de Oxidación del Diurón} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde: C_f es la concentración final del Diurón y C_i es la concentración inicial de Diurón.

La ecuación 1 también se utilizó para calcular el porcentaje de mineralización del Diurón. Para este caso, se compararon los resultados entre la concentración de carbono orgánico total (COT) de la solución de 40 mgL^{-1} calculándola teórica y experimentalmente.

La concentración del COT teórica se calculó a partir de la reacción de oxidación del Diurón:



Por estequiometría, se determinó que al final de la reacción existen 108,000 mg de Cl^{-1} ($12 \times 9 \times 1,000$), pero para una concentración de 40 mgL^{-1} de Diurón se obtuvo $18.53 \text{ mg de C L}^{-1}$. La determinación experimental de los valores del COT, se llevó a cabo realizando una curva de calibración a bajas concentraciones de COT. Se efectuó partiendo de una concentración inicial de 50 mgL^{-1} de C, (por dilución formó estándares a 50, 25, 12.5, 6.25, 3.13 y 1.56 mgL^{-1} de C), La validación de esta determinación mostró un límite de detección de 0.55 mgL^{-1} de C y un límite de cuantificación de 1.85 mgL^{-1} de C.

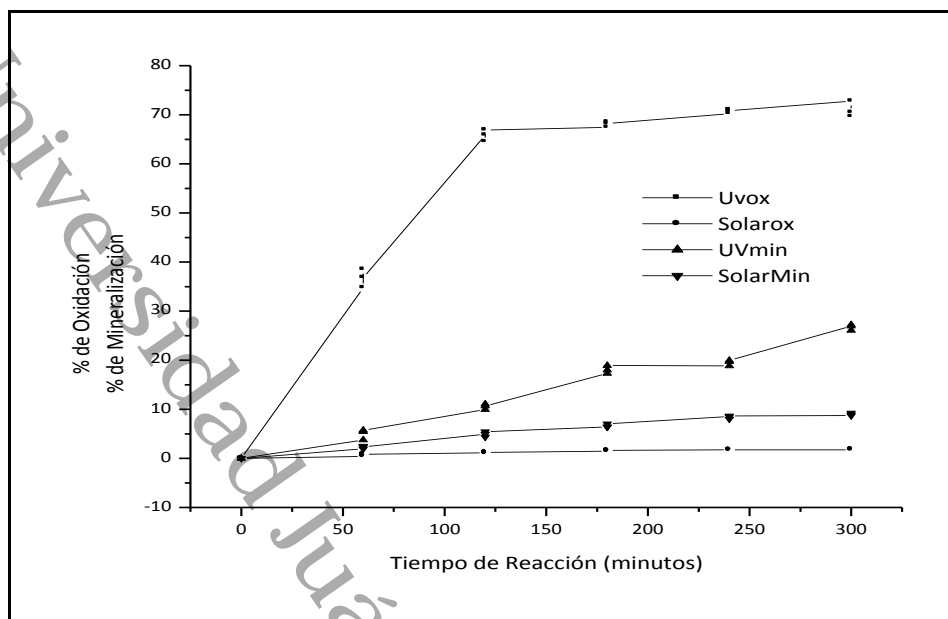
El valor de COT obtenido experimentalmente para el Diurón a 40 mgL^{-1} fue de $20.29 \text{ mg de CL}^{-1}$. Se puede observar que este valor no coincidió con lo calculado teóricamente, aunque este valor fue cercano a lo reportado por Carrier y Col., (2009).

7.6.- Evaluación Fotocatalítica

7.6.1.- Efecto de los factores en la eficiencia de los catalizadores

Las degradaciones en ausencia del P25 presentaron rendimientos bajos para la mineralización y oxidación utilizando luz solar (ver Gráfica 8). La eliminación del Diurón con luz UV mostró una elevada oxidación mientras que la mineralización se comportó al contrario, esto indicó la formación de intermediarios de reacción bajo este tipo de iluminación, lo que dificultó oxidación a CO_2 requiriendo prologados tiempos de irradiación para su completa oxidación. Por otra parte, utilizando luz solar los rendimientos obtuvieron un comportamiento diferente. La mineralización para este caso fue más elevada que la oxidación, para ambos casos los rendimientos fueron bajos. Esto requeriría un mayor tiempo de exposición con la luz solar para remover fotolíticamente el Diurón, lo cual es difícil de llevar a cabo, debido a que el tiempo de exposición solar durante un día solo permanece de 10 a 12 horas, dependiendo de las condiciones climáticas y geográficas del experimento.

La fotólisis del Diurón mostró baja capacidad de eliminación utilizando ambos tipos de iluminación. Pero se ha demostrado que la presencia de un catalizador como el TiO_2 -P25 disuelto en medio acuoso utilizando luz solar, disminuye significativamente el tiempo de remoción de este contaminante sin generar intermediarios al final (Malato y col., 2003). Estos hechos demuestran la necesidad de utilizar catalizadores para eliminar el Diurón en medio acuoso de manera rápida y efectiva.



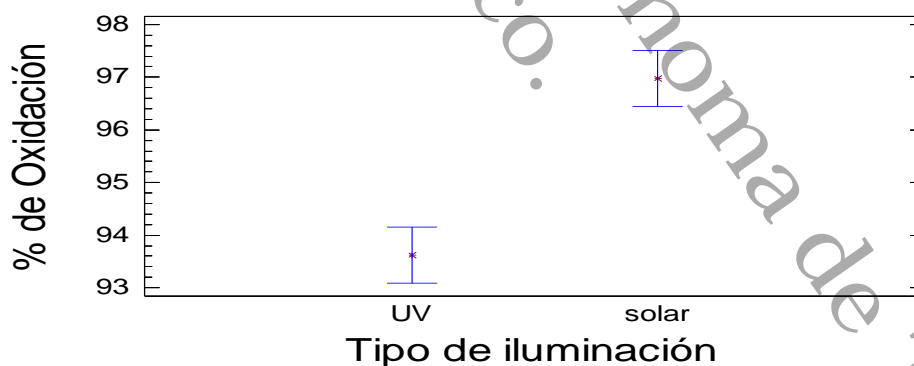
Gráfica 8.- Porcentajes de mineralización y oxidación del Diurón a 40 mgL⁻¹, para las reacciones bajo luz UV y luz solar durante 300 minutos

Para comparar los tratamientos del diseño experimental con los testigos, se tomaron en cuenta estos catalizadores como dos tratamientos adicionales, para evaluar el efecto de la presencia de los metales impregnados en el P25. En base a lo anterior, la Tabla 9 muestra la distribución de los tratamientos de acuerdo a los factores y sus niveles planteados en el diseño experimental. Los valores de las constantes de velocidad (k), el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y la pseudo constante cinética para la mineralización, se obtuvieron de las variables de respuesta % de oxidación y % de mineralización.

Las diferencias estadísticas entre los factores se determinaron utilizando sólo los valores de oxidación y mineralización después de 300 minutos de reacción, mostrando las distribuciones de las medias más los intervalos de Scheffé, para los tratamientos que utilizaron catalizadores impregnados. Para la oxidación del Diurón en medio acuoso, el análisis estadístico reveló que el factor tipo de iluminación, obtuvo un efecto estadísticamente significativo, en los tratamientos con los catalizadores impregnados (ANOVA MULTIFACTORIAL; $P < 0.01$); (Gráfica 9). Las reacciones llevadas a cabo bajo iluminación solar exhiben una mejor comportamiento (96.97 ± 1.36), aunque existió una diferencia considerable (3.36%) en comparación con las reacciones evaluadas con luz UV (93.62 ± 1.88). Los otros factores evaluados no reflejaron diferencias estadísticamente significativas.

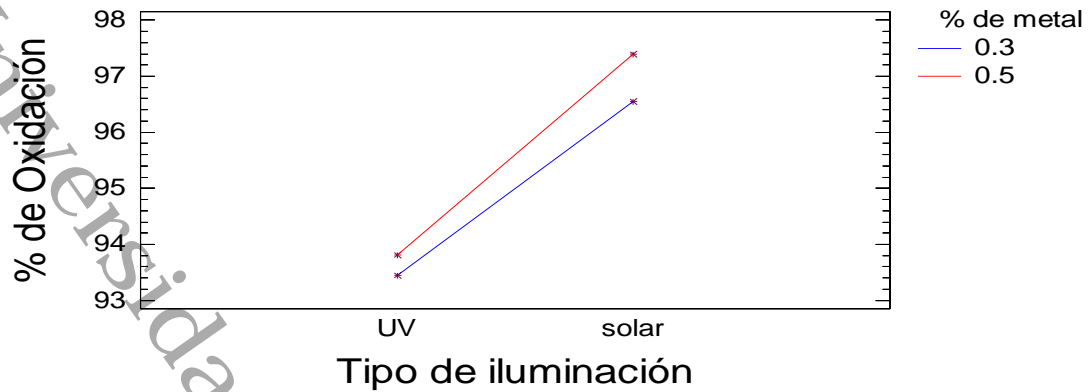
Tabla 9.- Representación del diseño experimental con la distribución de los factores y sus niveles, detallando los valores de k , $t_{1/2}$ y la pseudo constante cinética de mineralización para cada tratamiento

Factor: Tipo de iluminación	Factor: Concentración del metal impregnado	Factor: Metal impregnado	Constante cinética "k" Minutos ⁻¹	Tiempo de vida media "t _{1/2} " Minutos	Pseudo constante cinética para la mineralización Minutos ⁻¹	Tratamientos
Lámpara UV (λ=254nm)	0.3%	Sm	0.00909	76.28	0.2376	1
		Eu	0.00956	72.50	0.2443	2
		Gd	0.00848	81.78	0.2021	3
	0.5%	Sm	0.00926	74.86	0.2666	4
		Eu	0.01056	65.66	0.2730	5
		Gd	0.00912	76.00	0.2225	6
Luz Solar (λ>400nm)	0.3%	Sm	0.01331	52.10	0.3116	7
		Eu	0.01246	55.61	0.3210	8
		Gd	0.01305	53.14	0.3322	9
	0.5%	Sm	0.01327	52.23	0.3253	10
		Eu	0.01360	50.95	0.3258	11
		Gd	0.01494	46.40	0.2374	12
Testigo	TiO₂-P25 puro UV		0.00966	71.79	0.0984	13
Testigo	TiO₂-P25 puro Solar		0.01191	58.18	0.3013	14



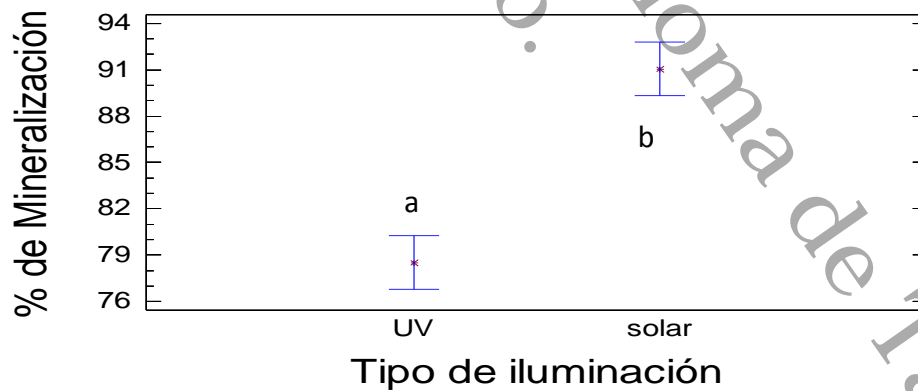
Gráfica 9.- Distribución de las medias (± error estándar) de los tipos de iluminación utilizados en la oxidación del Diurón

No obstante, se encontró un efecto significativo para la interacción entre los factores tipo de luz irradiada y % de metal impregnado ($P < 0.05$); (ver Gráfica 10). Esto debido a que la oxidación aumenta directamente proporcional con el % de metal impregnado al realizar los tratamientos de luz UV a luz solar.



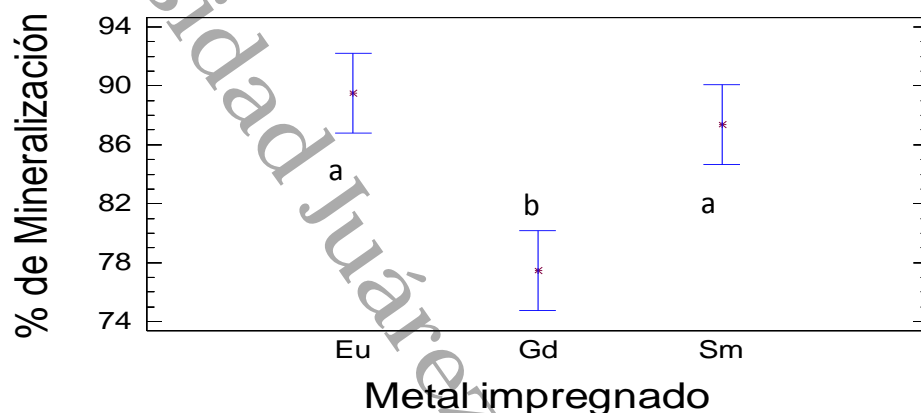
Gráfica 10.- Interacción entre el tipo de iluminación y el % de metal impregnado al determinar el % de oxidación del Diurón. Cambios de magnitud indican un efecto estadístico

Del mismo modo, la mineralización del Diurón presentó diferencias estadística altamente significativas entre los tipos de iluminación utilizados (ANOVA MULTIFACTORIAL $P < 0.01$). En este caso se encontró un diferencia considerable (12.55%) entre la luz UV (78.50 ± 7.22) y luz solar (91.05 ± 7.75). La Gráfica 11 mostró un mejor comportamiento con iluminación solar aumentando la eficiencia de los catalizadores impregnados en la mineralización. Este resultado corrobora, las afirmaciones establecidas con la caracterización realizada por espectroscopía UV-Vis. con reflectancia difusa, lo cual indicó que los materiales impregnados presentarían un mejor rendimiento al utilizar fuentes de iluminación que suministraran longitudes de onda superiores a los 445 nm.



Gráfica 11.- Distribución de las medias (\pm error estándar) de los tipos de iluminación utilizados en la mineralización del Diurón

Por otra parte, el factor metal impregnado manifestó diferencias estadísticamente significativas (ANOVA MULTIFACTORIAL; $P < 0.01$). En la Gráfica 12, se puede notar que los catalizadores impregnados con Eu y Sm tienen un efecto significativo en el P25, debido a que generan una mayor actividad fotocatalítica al mineralizar el Diurón (89.49 ± 6.01 y 87.37 ± 8.48 ; respectivamente), en comparación con los catalizadores impregnados con Gd (77.47 ± 10.22), que mostraron la menor actividad fotocatalítica en la mineralización del Diurón.



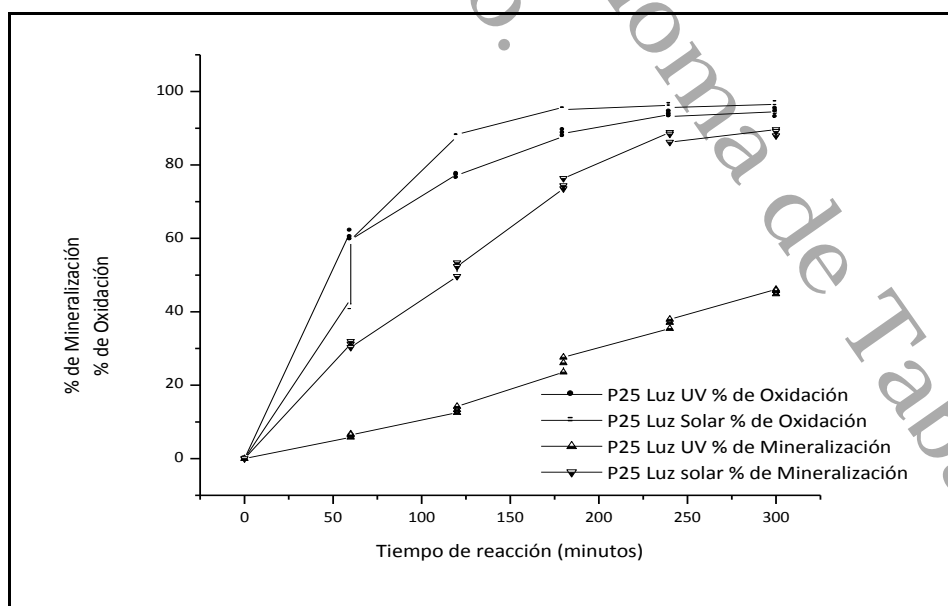
Gráfica 12.- Distribución de las medias (\pm error estándar) de los tipos de metal impregnados en el P25 utilizados en la mineralización del Diurón. Letras desiguales indican diferencias estadísticamente significativas

Para efectos de comparación entre los tratamientos testigos y los tratamientos con catalizadores impregnados, se presenta en la Gráfica 13 los resultados obtenidos al evaluar el catalizador testigo (P25 Puro) bajo las mismas condiciones que los tratamientos con materiales impregnados. Los rendimientos presentados muestran equivalencias con los obtenidos en los tratamientos con los catalizadores impregnados. Con el catalizador testigo, se observó un rendimiento en la oxidación parecido al utilizar ambas fuentes de iluminación. Aparentemente, se puede notar que la inserción de los metales en el P25 no incrementó la actividad catalítica en la oxidación del Diurón con respecto al P25 puro, pero esta oxidación solo describe transformación química a otros compuestos desconocidos con una absorbancia diferente, por eso fue necesario determinar la mineralización para verificar la completa oxidación del Diurón a CO_2 .

La mineralización del Diurón utilizando el P25 puro sí mostró diferencias notables al comparar con los tipos de iluminación (Gráfica 13). Se reporta un comportamiento similar al obtenido con los tratamientos que emplearon catalizadores impregnados. Esta mineralización fue mayor con el uso de luz solar, mientras que la luz UV mineralizó casi la mitad de la concentración del contaminante (Media UV= 45.56%; Media Solar= 88.91%).

Se encontró que los tratamientos 3, 6 y 12 reflejaron una eficiencia menor que la del TiO₂-P25 puro y los tratamientos faltantes fueron más activos. Esto confirma lo presentado en la Gráfica 12, donde se manifestó la baja mineralización mostrada por el Gd con respecto a los otros metales.

En la mineralización del Diurón la inserción de los metales impregnados aumenta considerablemente la actividad del P25. Estos metales mejoran la degradación del contaminante en la mayoría de los tratamientos planteados. La adición de impurezas en el TiO₂ P25, induce un aumento en la actividad del P25, debido a que se generan mayores portadores de carga (e⁻ y h⁺). Katsumata, y col., (2009), reportaron la inserción de Pt en el P25, para eliminación de Diurón en medio acuoso; muestran que el mejoramiento de la actividad fotocatalítica se debe principalmente a que el Pt insertado induce una eficiente separación de los pares e⁻ y h⁺, inhibiendo su recombinación. Por lo que, en este estudio los iones Sm, Eu y Gd realizan el mismo efecto. Pero estos iones producen un desbalance de cargas generando un semiconductor intrínseco tipo “p” en el cual se produce un exceso de portadores de cargas positivas (huecos) en la partícula del TiO₂-P25, donde los electrones fotoactivados por luz con λ>445 nm, son transferidos de la banda de conducción del P25 hacia los iones insertados, quedando estos electrones atrapados ahí. De acuerdo a las afirmaciones planteadas por Saktiaviel y col., (2004), esta captura es la que retarda el proceso de recombinación e⁻-h⁺ y permite la eficiente separación de cargas, debido a esto pueden existir e⁻ disponibles para reducir el O₂ presente en la reacción y por lo tanto hallarse un exceso de h⁺ aprovechables para generar y aumentar los radicales OH* encargados de oxidar a la molécula contaminante.



Gráfica 13.- Media de los % de mineralización y oxidación del Diurón a 40 mgL⁻¹, para las reacciones con • TiO₂-P25 puro bajo luz UV y luz solar durante 300 minutos

7.6.2.- Evaluación cinética de los tratamientos planteados en el diseño experimental

Los datos de concentración obtenidos de la oxidación para cada tratamiento se ajustaron a un comportamiento cinético de pseudo primer orden, aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwoold. Esto es característico de las reacciones fotocatalíticas. De la Cruz y col., (2010) han reportado este tipo conducta para determinar el rendimiento fotocatalítico determinando las constantes de velocidad de reacción (k).

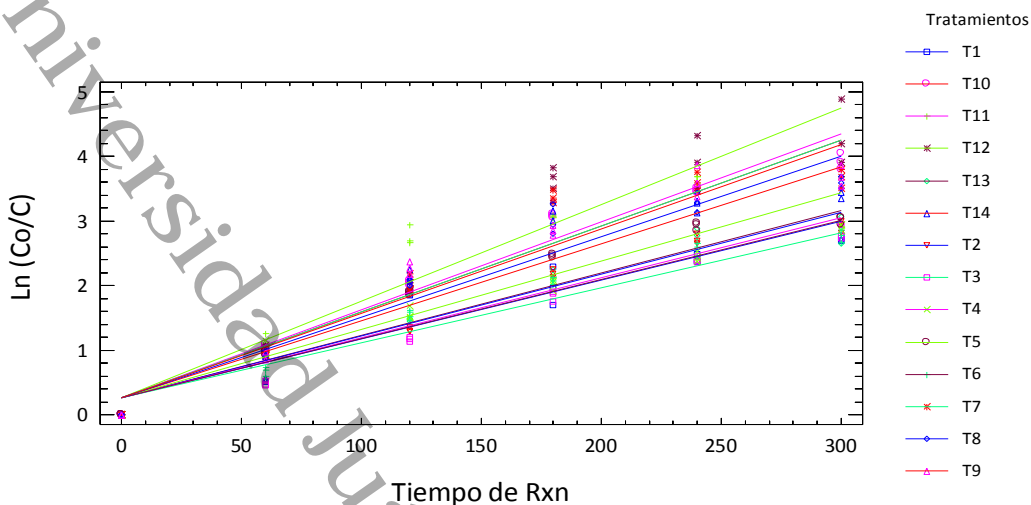
Para determinar las k de cada uno de los tratamientos, se realizó una comparación de líneas de regresión, en el cual se contrastaron los 252 datos generados (Tamaño de Muestra). Así, se pudo establecer estadísticamente cual de los tratamientos tiene el mayor rendimiento, y bajo qué condiciones son las adecuadas para desarrollar el experimento. La Gráfica 14, presenta las comparaciones de las líneas de regresión de cada tratamiento, se puede apreciar un mismo punto de origen para todos los tratamientos, debido a que se estableció en el análisis estadístico una intersección similar, por el hecho de que cada unidad experimental partió de una concentración inicial de Diurón (40 mgL^{-1}) Los tratamientos contrastados revelaron la existencia de diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.01$). Pero se encontraron tratamientos con comportamientos similares (T13, T2, T3, T4 y T6); ($P > 0.05$). Los tratamientos en general, se ajustaron al siguiente modelo de regresión lineal:

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0.268017 + 0.00908716 * \text{Tiempo de Rxn}$$

Este modelo, explica el 93.26% de la variabilidad del $\ln \frac{C_0}{C}$, con un error estándar de la estimación de 0.337. El valor correspondiente a la pendiente de este modelo indicó el valor de la k de cada tratamiento, la pendiente de cada uno varió de acuerdo al valor de probabilidad encontrado. Los resultados de las k de cada tratamiento se presentaron en la Tabla 9. La determinación del tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se llevó a cabo utilizando los valores de las k de acuerdo a la ecuación que se muestra a continuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

La ecuación anterior describe el tiempo que tarda en alcanzar la mitad de concentración el Diurón, como el orden de la reacción es uno, el $t_{1/2}$ no depende de la concentración inicial. Los valores de $t_{1/2}$ se muestran en la Tabla 9.



Gráfica 14.- Comparación de líneas de regresión para los datos de concentración de los 14 tratamientos con respecto al tiempo, datos obtenidos de variable de respuesta % de oxidación

Los tratamientos bajo luz solar reflejaron las mejores condiciones de eliminación del Diurón en el contraste de líneas de regresión ($T_{12} > T_{11} > T_7 > T_{10} > T_9 > T_8 > T_{14}$). El T12, obtuvo el valor más alto de las k (0.01494 min^{-1}) por lo tanto el $t_{1/2}$ menor (46.40 minutos), debido a que hay una relación inversamente proporcional entre ambas. Mientras tanto, los tratamientos realizados bajo luz UV ($T_5 > T_{13} > T_2 > T_4 > T_6 > T_1 > T_3$) tuvieron k menores que el T14, el cual representa al tratamiento con $\text{TiO}_2\text{-P25}$ puro bajo luz solar.

Por otra parte, las k de los tratamientos con catalizadores impregnados fueron mayores que la del T14. Para el caso del T13 (TiO_2 P25 puro bajo luz UV) su k solo fue superada por el T5, esto indicó que la luz UV, no reflejara un efecto significativo en los tratamientos con catalizadores impregnados (T2, T4, T6, T1 y T3). Sin embargo, lo anterior no establece la eliminación del Diurón, solo indica la transformación química del contaminante a compuestos desconocidos, no determinados por este estudio. Por tal motivo, se realizó el mismo contraste de líneas de regresión, para la mineralización del Diurón, porque este parámetro establece la cantidad de COT que se transforma a CO_2 presente durante y después de las reacciones fotocatalíticas.

El contraste de líneas de regresión con los datos de la mineralización del Diurón se muestra en la Gráfica 15. Entre los tratamientos, existen diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.01$). Los tratamientos T2, T3, T4, T5, T6 y 12, manifestaron un comportamiento similar ($P > 0.05$). Por lo que, bajo las condiciones que establecen estos

tratamientos se obtienen resultados equivalentes. Estos tratamientos se ajustaron acuerdo a los datos generados al siguiente modelo de regresión lineal:

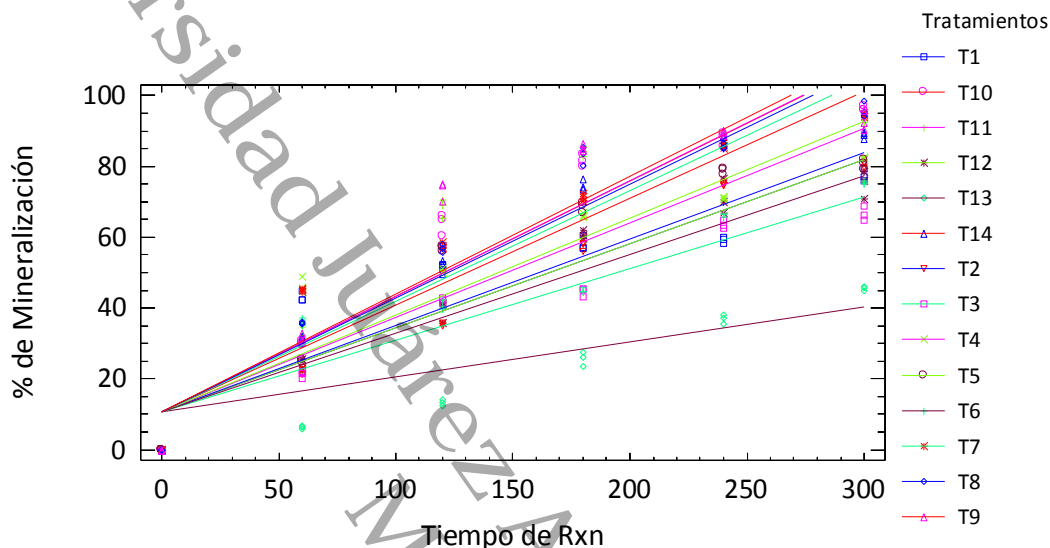
$$\% \text{ de Mineralización} = 10.7091 + 0.237552 * \text{Tiempo de Rxn}$$

El modelo explica el 90.47% de la variabilidad de los datos del % de Mineralización, con un error estándar de la estimación de 9.815. El aumento en los valores de las pendientes (Pseudo constante cinética de mineralización) indicaron un comportamiento favorable para las reacciones fotocatalíticas. De acuerdo, a la Tabla 9 el tratamiento T9 manifestó el mejor comportamiento en la mineralización. La mayoría de los tratamientos con luz UV se presentaron valores equivalentes e inferiores a los tratamientos expuestos a luz solar, excepto en el caso del T12. Los valores de las pseudo constantes cinéticas de mineralización para los tratamientos con UV mostraron el siguiente: T5>T4>T2>T1>T6>T3>T13, mientras que los tratamientos con solar se comportaron así: T9>T11>10>T8>T7>T14>T12.

Con ambas fuentes de iluminación los tratamientos con catalizadores impregnados, mostraron mayor actividad que los tratamientos testigos (T13 y T14), excepto en el caso del T12, el cual manifestó una mineralización inferior al T14. Aunque el tratamiento T12 mostró la mejor cinética de reacción cuando se evaluó la oxidación del Diurón, se observó que su mineralización baja considerablemente, incluso es menor que el T14. Esto exhibió que la inserción de los metales en el TiO₂ P25 aumentara la transferencia de los portadores de carga (e⁻ y h⁺) y las velocidades de degradación del Diurón. Las condiciones del T12 muestran que la actividad fotocatalítica disminuye por la presencia del Gd a 0.5%. Si se compara éste con el T9 se puede observar la presencia del mismo metal a una concentración menor. Sin embargo, el T9 reflejó la mayor actividad fotocatalítica en la mineralización, indicando que bajo estas condiciones se presenta la mayor mineralización del Diurón en medio acuoso. También se pudo determinar que el incremento en la concentración del Gd inhibe la actividad fotocatalítica del P25, estableciendo el 0.3% como una concentración óptima del Gd.

De Zhao y col., (2008), estudiaron al Gd³⁺ como agente dopante en el TiO₂ con estructura mesoporosa (anatasa). Mostraron que este metal se comporta de dos maneras que manifiestan un equilibrio entre ellas, una parte del Gd dopante entra en la red de la anatasa, debido a la modificación de los parámetros de red de esta estructura cristalina, la otra parte se distribuye en la superficie del TiO₂ y forma agregados o nanopartículas de Gadolinia. Reportaron que el aumento en la concentración del Gd no incrementó los defectos superficiales y cambios en la E_g , por el contrario, mostró una mayor dispersión de este metal en la superficie, y por ello pudieron existir mayores nanopartículas superficiales de Gd, que actuaron como centros de recombinación de los portadores de carga fotogenerados que perjudican al proceso fotocatalítico. Este comportamiento del

Gd reportado en el TiO_2 (anatasa) posiblemente se lleva a cabo en este estudio, debido al método de preparación utilizado para impregnar los metales, ya que esta diseñado para depositar superficialmente metales en soportes catalíticos, por lo tanto al aumentar la concentración del Gd aquí, la mineralización del Diurón se ve disminuida. Los otros metales estudiados tuvieron un comportamiento diferente.



Gráfica 15.- Comparación de líneas de regresión para los datos de mineralización de los 14 tratamientos con respecto al tiempo de reacción

El Sm^{3+} y Eu^{3+} al aumentar su concentración en el TiO_2 -P25, no disminuyó la actividad fotocatalítica, sino al contrario la aumentó. Por las características y propiedades periódicas de estos metales y la concentración utilizada en el estudio, el aumento en la cantidad de estos iones llegará a un máximo, tal y como sucedió con el Gd. Anteriormente se habían evaluado los mismo iones en el TiO_2 sintetizado por el método Sol-Gel a 800°C (Arevalo-Pérez, 2008), manifestando mezclas de estructuras cristalinas con una distribución similar a la del TiO_2 -P25. Se encontró un comportamiento diferente al reportado en este documento, en la actividad fotocatalítica al aumentar la concentración de los iones (0.3% a 0.5%). El aumento de los iones, en los tres casos redujo el rendimiento del TiO_2 , mientras que en este caso sucedió lo contrario con el Sm^{3+} y Eu^{3+} . Esto indica que por el método de impregnación el P25 puede captar y dispersar una concentración mayor de los iones para aumentar la actividad fotocatalítica.

Los resultados obtenidos en esta investigación revelaron, que se puede llevar a cabo la eliminación del Diurón en medio acuoso usando luz solar y obtener altos rendimientos. Trabajos reportados con anterioridad, muestran la eliminación del Diurón a una concentración menor por este proceso, utilizando TiO_2 -P25 impregnado con Pt.

Katsumata y col., (2009), determinaron la cantidad óptima de Pt (2%), a esta concentración usando luz UV la actividad es mucho mayor que la del P25 puro. Pero bajo luz visible la degradación se volvió lenta. No obstante, reportan una mineralización del 97% bajo luz UV después de 480 minutos. Comparando estos resultados reportados con la investigación presentada aquí, se aprecia que el Pt mostró mayor actividad bajo luz UV y con luz visible la degradación es lenta y con rendimientos inferiores, Este trabajo reportó una mineralización similar en un menor tiempo de exposición utilizando luz solar, lo cual es de gran impacto por el hecho de que no se requirió suministrar artificialmente iluminación ya que esto genera gastos al hacerlo. No obstante la mayor actividad del P25 se presentó a una concentración de Sm, Eu y Gd cuatro veces menor a la reportada por el Pt, tomando en cuenta de que las sales precursoras de Pt tienen un alto costo económico debido a la escasez de este metal.

En otras condiciones de reacción, la eliminación del Diurón se ha evaluado en estado sólido presente en los suelos. Higarashi y Jardim (2002), evaluaron que la fotodegradación del Diurón en los suelos se comporta de otra manera al presentado en medio acuoso. Utilizaron TiO_2 -P25 para degradar este compuesto con luz solar, determinaron que la concentración del Diurón no depende de la concentración del catalizador (no existen cambios en las k), porque con una concentración mínima de P25 se elimina el contaminante hasta un 99% después de 50 horas de reacción. Mientras que en medio acuoso se presenta una dependencia exponencial en las k , las cuales están en función de la concentración del P25, esto mismo lo publican Brun, (1995) y Muszkat y col., (1995). En estado sólido a bajas concentraciones de P25, la mínima cantidad de catalizador proporciona el área superficial suficiente para obtener un máximo valor de la k , siempre y cuando la humedad esté presente y la intensidad de la luz solar sea alta, manifestándose éstas como las variables que más afectan al proceso. Por lo que, independientemente del medio o estado de reacción (acuoso ó sólido), la variable que mayor efecto tiene en el proceso fotocatalítico, es el tipo de iluminación tal y como lo revela este trabajo. De tal forma, se hace evidente la necesidad de modificar el TiO_2 y los sistemas de reacción, para aprovechar al máximo la energía que proporciona la iluminación solar para incrementar la degradación de contaminantes presentes en el agua. La modificación del TiO_2 -P25 con lantánidos, posiblemente incrementaría la actividad fotocatalítica de este material si fuese aplicado en los suelos, por lo que los tiempos de remoción del Diurón serían reducidos.

Como en la mayoría de los procesos de oxidación avanzada, su principal inconveniente es llevarlo a cabo a una escala mayor que una planta piloto, para aplicarlo en forma industrial en la purificación de aguas contaminadas. Esto es complicado debido a los inconvenientes técnicos y económicos. Aun así, con estos inconvenientes y las

condiciones ideales que este proceso requiere, se ha podido aplicar la fotocatalisis heterogénea a escala piloto eliminando el Diurón en medio acuoso. Malato y col., (2003), determinaron las diponibilidades técnicas, mecanismos y rendimientos de la degradación del Diurón en medio acuoso (22 mgL^{-1}), usando un sistema fotocatalitico que intensifica la luz natural UV proveniente del sol por medio de colectores parabólicos solares. Aplicaron estas modificaciones en la fotocatalisis homogénea (fotofenton) y Heterogénea (1 mgL^{-1} de TiO_2 P25). Reportaron la desaparición del Diurón después de 45 minutos en ambos procesos, la conversión al 100% del cloro a cloruros, la mineralización hasta el 90% en 200 minutos, y el grado de toxicidad, esta última se redujo por debajo del umbral ($\text{EC}_{50\%}$) en un corto tiempo. Las principales diferencias entre los ambos procesos fotocataliticos fueron las cantidades de productos transformados. Se puede apreciar que de la misma forma que se presentó en esta investigación no se reporta una mineralización al 100%. Aunque, existen condiciones diferentes de reacción en la comparación, se observa que la degradación y mineralización del Diurón se logra en un tiempo menor en lo reportado a escala piloto. Lo presentado aquí indica una eliminación del Diurón a una concentración mayor (40 mgL^{-1}) con una concentración del catalizador menor (0.5 mgL^{-1}). Por lo que, sin la necesidad de utilizar colectores solares y solo modificando el TiO_2 -P25 la degradación del Diurón puede llevarse a cabo obteniendo rendimientos favorables.

7.6.3.- Sugerencias al estudio

Los resultados obtenidos son favorables para la aplicación de los catalizadores modificados en un sistema fotocatalítico bajo iluminación solar. Sin embargo, se podrían realizar estudios posteriores para reforzar los conocimientos obtenidos en este estudio. Uno de ellos sería establecer el mecanismo o ruta de reacción que se desarrollan en las reacciones fotocatalíticas, esto se obtendría realizando la evaluación de las reacciones con respecto al tiempo por estudios con Cromatografía Líquida de Alta presión (HPLC, por sus siglas en inglés) y Cromatografía de Gases (CG), para identificar cualitativa y cuantitativamente los intermediarios y subproductos de reacción fotogenerados en el proceso. Además la cuantificación y determinación del Cloro y el Nitrógeno presentes en el Diurón es otro parámetro necesario para establecer los productos y las cantidades residuales de la reacción.

El estudio de los catalizadores por microscopía electrónica de barrido y de transmisión (en HR) para determinar su morfología y la distribución de los iones impregnados, mostraría una herramienta útil para conocer el comportamiento catalítico de los materiales a un nivel microscópico, además de que determinaría con mayor precisión la composición elemental de los catalizadores.

Por otra parte, la aplicación de estos catalizadores en un sistema de reacción a gran escala o escala piloto, indicaría la disponibilidad para llevar a cabo el proceso fotocatalítico como un tratamiento terciario en la purificación del agua para consumo humano. Las implementaciones a los sistemas de reacción fotocatalíticos para utilizar la luz del sol, es un campo de estudio que se podría realizar para complementar los diseños de reacción. Otro aspecto complementario a lo anterior, sería determinar la reutilización de los catalizadores y establecer los ciclos de usos del catalizador para conocer su tiempo útil y los factores de envenamientos, con lo cual se podrían aplicar métodos externos para reactivar a los catalizadores. Con esto la vida de los catalizadores se prolongaría y se reducirían los costos de producción de los mismos.

8. Conclusiones

En este trabajo se demuestra la importancia que tiene la aplicación de un catalizador como el TiO_2 -P25, en la fotocatalisis heterogénea para eliminar el Diurón en medio acuoso. El P25 disminuyó notablemente el tiempo de remoción de este contaminante comparado con su biodegradación. Esta degradación bajo luz solar y UV fue mayor al 90% y su mineralización menor, esto llevado a cabo durante 300 minutos.

La temperatura de tratamiento al cual fue sometido el P25 modificó su comportamiento electrónico, catalítico y su distribución de fases cristalinas, disminuyendo su E_g , permitiéndole tener mayor fotoactividad en la región correspondiente al visible, esto debido a la presencia de vacancias de oxígenos presentes por el eliminación de impurezas.

La impregnación de Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} en el TiO_2 -P25, modificó la superficie del material, variando las características iniciales. El Gd^{3+} a 0.3% produjo un aumento en el tamaño de cristal para la fase anatasa, generando mayores deformaciones en la fase cristalina más abundante, lo que incrementó el área superficial, manifestando una mayor dispersión y deformaciones en la superficie del P25.

Los materiales estudiados aquí, manifestaron mezclas de fases cristalinas en diferente proporción. La impregnación de los iones a 0.5% y con Eu 0.3% disminuyó el tamaño de cristal en la fase rutilo estabilizándola, permitiendo una disminución el área superficial de estas muestras. Los iones lantánidos en la superficie del P25 al aumentar su concentración estabilizaron la distribución de la mezcla de fases cristalinas, generado por un efecto de coalescencia producto de la temperatura de tratamiento, que originó enlaces Ti-O-M, los cuales obtuvieron una selectividad hacia la fase rutilo, estabilizándola y haciéndola más cristalina reduciendo sus distorsiones.

Se revelaron bandas de absorción con actividad en la región del visible para cada uno de los catalizadores evaluados, lo que mostró valores de E_g similares y menores (2.7 eV) que la presentada por el P25 puro sin tratamiento.

Durante la evaluación catalítica, el Diurón en medio acuoso exhibió en 30 minutos un equilibrio de adsorción física en los catalizadores. Esta adsorción no se presentó al final de las reacciones, sin embargo se determinó la presencia de superficies hidroxiladas, que posiblemente no indican pérdida de la actividad en los catalizadores después de su utilización.

El factor tipo de iluminación reveló el efecto estadístico más significativo en la degradación y mineralización del Diurón. La inserción superficial de impurezas en el TiO_2 -P25, aumentó los porcentajes de degradación de Diurón, generando portadores de carga que inducen una eficiente separación de pares electrón-hueco que inhiben su

recombinación y aumenta la generación de radicales hidróxilos. Los tratamientos realizados con luz solar fueron más activos en la mineralización, comparados con los testigos y los tratamientos faltantes, excepto en el caso del T12, aunque este tratamiento fue el más activo en la oxidación del contaminante.

Contrastando el T12 con el T9, se encontró que al aumentar la concentración de Gd en el P25 existió una inhibición en la actividad fotocatalítica del P25. Indicando una concentración óptima del 0.3% para el Gd. El Sm y Eu al aumentar su concentración la mineralización también lo hizo, pero no fue tan alta como la del Gd 0.3%. El T9 presentó las mejores condiciones para llevar a cabo la mineralización del Diurón.

Esta investigación se muestra la capacidad y eficiencia que se podría obtener en un sistema de reacción fotocatalítico similar al que reúnen las condiciones del T9, utilizándolo como un tratamiento terciario en la purificación de aguas residuales, adecuándole sistemas para captar una mayor concentración de luz proveniente del sol, para evitar gastos en el suministro de luz artificial, y así aprovechar esta fuente inagotable de luz e incrementar la actividad de los catalizadores, para eliminar cualquier tipo de contaminante orgánico halogenado de difícil remoción en las aguas contaminadas.

9. Anexos

1.- Cálculos realizados para la impregnación de Sm, Eu y Gd en el TiO₂-P25

Para impregnar el TiO₂ P25 a 0.3% y 0.5% se realizó el siguiente cálculo:

Para impregnar a 0.3%: 5 g	→100%	Para impregnar a 0.5%: 5 g	→100%
X	← 99.7%	X	←99.5%
X _{0.3} =4.985		X _{0.5} =4.975	

El valor de las X_{0.3} y X_{0.5} representó el peso total del TiO₂ P25 que se impregno.

Posteriormente se determinó la cantidad de la sal que contiene el metal impregnado, esto se realizó bajo el siguiente cálculo:

Para 0.3% 5 g	→100%	Para 0.5%: 5 g	→100%
X	← 0.3%	X	←0.5%
X=0.015gr		X=0.025gr	

X representa la cantidad en gr del metal impregnado; para calcular la cantidad de sal del metal impregnado se realizó lo que se muestra a continuación:

$Y = X * P.$ M. de la sal que contiene el metal impregnado /. P. M. del átomo del metal impregnado.

Con estas ecuaciones al aplicarlas se obtuvieron los datos para conocer la cantidad de sal que se utilizó para impregnar el TiO₂-P25 con Sm, Eu y Gd a 0.3% y 0.5%.

Tabla 10.- Datos calculados para sintetizar los TiO₂-P25 dopados

Sal	P.M. de la sal	P.M. del metal	Y = Cantidad en g de sal utilizada a 0.3%	Y = Cantidad en g de sal utilizada a 0.5%
Sm(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	444.46	150.36	0.044	0.073
Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	428.05	151.96	0.042	0.071
Gd(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	451.36	157.25	0.043	0.072

2.- Cálculos para determinar el tamaño de grano o partícula para cada fase cristalina presente en el aeróxido P25, utilizando la ecuación de Scherrer.

Se tomó la medida de la altura media de la señal correspondiente en los difractogramas en el rango de 20θ a 30θ, al mismo tiempo se tomó la medida que obtuvo este rango pero en mm, para realizar su conversión a Radianes, y así aplicar la ecuación de Scherrer:

$$\phi = \kappa \lambda / \beta \cos \theta$$

Donde ϕ = Diámetro promedio del grano o partícula en nm.

λ = Longitud de onda de la radiación.

θ = Es el ángulo de difracción (25.4° para anatasa y 27.3° para rutilo)

κ = Es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9

β = Anchura del pico a la altura media expresada en radianes.

Con estos datos se aplicó la ecuación de *Scherrer* para determinar el tamaño de grano o partícula en los catalizadores para cada fase cristalina presente, tomando los datos obtenidos de los difractogramas realizados.

3.- Cálculos realizados para estimar los porcentajes de fases cristalinas presente en los catalizadores.

Estos cálculos se desarrollaron aplicando la ecuación que se muestra a continuación, tomando en cuenta los valores obtenidos de la intensidad en cada uno de los difractogramas realizados a los catalizadores.

$$\% \text{ de } R = \frac{1}{\left[\left(0.8 * \frac{IA}{IR} \right) + 1 \right]}$$

Donde % de R = es el porcentaje de la fase rutilo presente en el aeróxido P25.

IA = Es la intensidad del pico correspondiente a la fase anatasa (101)

IR = Es la intensidad del pico correspondiente a la fase rutilo (110)

Por lo tanto al obtener el porcentaje de una de las fases presente se establece que el complemento es la fase cristalina faltante, y así se obtuvo el porcentaje de fases cristalinas presentes en los catalizadores estudiados.

4.- Cálculos para determinar las energías de banda prohibida a los fotocatalizadores usados

La energía de banda prohibida E_g se obtuvo aplicando la siguiente ecuación, de la cual se tomaron en cuenta algunas consideraciones:

$$\alpha (h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2} \quad (1)$$

Donde : α = Coeficiente de absorción

$h\nu$ = Es la energía del fotón incidente

$m = 1$ Por que hay una transición directa entre las bandas de valencia y conducción

Establecer la condición $\alpha = 0$

De la ecuación 1 se despeja E_g quedando de la siguiente manera:

$$E_g = (\alpha/A)^{2/m} + h\nu$$

y si A es cero solo quedaría la ecuación así:

$$E_g = h\nu = hc / \lambda$$

Donde:

c = la velocidad de la luz 299792458 m/s

h = cte de Plank en eV $4.1356692 * 10^{-15}$ eV s

λ = es la longitud de onda en nm

Entonces se realizan los cálculos obteniendo la longitud de onda (λ) de los espectros de absorbancia UV-Vis extrapolando una línea recta a partir de la curva de absorbancia hacia el eje de la abscisa es decir hacia donde están las longitudes de onda en el espectro, quedando la ecuación de la siguiente manera (Ortiz Martinesy col., 2006):

$$E_g = 299792458 \text{ m/s} (4.1356692 * 10^{-15} \text{ eV s}) / \lambda \text{ (m)} = 1240 / \lambda$$

Siendo λ la única variante en el cálculo de las E_g .

5.- Cuantificación del grado de oxidación del Diurón por espectroscopía UV-Vis.

En la Tabla 11, se presentan los datos generados en la curva para su elaboración. Cada lectura de absorbancia a 248 nm de cada estándar se replicó por quintuplicado, al final se estableció una media de las lecturas de cada estándar para realizar la Gráfica 16, que muestra la ecuación de calibración, con la cual se determinó la concentración del Diurón durante los experimentos.

Tabla 11.- Datos obtenidos de las lecturas de absorbancia medida a 248 nm para cada uno de los estándares preparados por quintuplicado para realizar la curva de calibración

Patrón o Estándar elaborado	Lecturas de Absorbancia a 248 nm	Media o Promedio de las lecturas de absorbancia
Patrón 1 – 0 mgL ⁻¹	0.002, -0.001, 0.001, 0.002, 0.0	0.001
Patrón 2 – 1 mgL ⁻¹	0.0787, 0.0785, 0.0785, 0.0786, 0.0788	0.0786
Patrón 3 – 5 mgL ⁻¹	0.4229, 0.4227, 0.4232, 0.4235, 0.4238	0.4232
Patrón 4 – 10 mgL ⁻¹	0.8794, 0.8793, 0.8791, 0.8795, 0.8791,	0.8793
Patrón 5 – 15 mgL ⁻¹	1.2241, 1.2240, 1.2241, 1.2234, 1.2240,	1.2239
Patrón 6 – 20 mgL ⁻¹	1.6247, 1.6259, 1.6259, 1.6251, 1.6274,	1.6258
Patrón 7 – 25 mgL ⁻¹	1.9813, 1.9805, 1.9808, 1.9795, 1.9818,	1.9808
Patrón 8 – 30 mgL ⁻¹	2.4910, 2.4882, 2.4913, 2.4900, 2.4904,	2.4902,
Patrón 9 – 35 mgL ⁻¹	2.6244, 2.6228, 2.6251, 2.6269, 2.6235,	2.6245
Patrón 10 – 40 mgL ⁻¹	3.0842, 3.0760, 3.0812, 3.0814, 3.0805,	3.0807

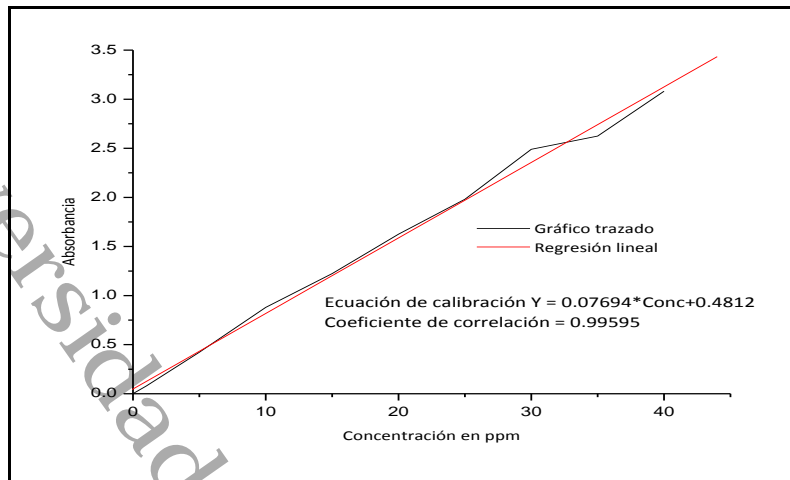
La Gráfica 16 obtenida de la curva de calibración, presenta un comportamiento lineal con una pendiente positiva, se puede apreciar que dos puntos de la curva se salen de la linealidad (los correspondientes al estándar 8 y 9), pero al realizar el ajuste por regresión lineal se encontró que se obtuvo un coeficiente de correlación satisfactorio con un valor muy cercano a 1, lo cual cumple con los requisitos estadísticos para utilizar esta ecuación de calibración y establecer la concentración del Diurón. La validación del método, se llevo a cabo determinando los límites de detección y de cuantificación de acuerdo a las ecuaciones propuesta por Miller, (2002); aplicando lo anterior se obtuvieron los siguientes resultados:

Límite de detección: $a + 3S_{x/y} = 1.35 \text{ mgL}^{-1}$

Límite de cuantificación: $a + 10S_{x/y} = 4.5 \text{ mgL}^{-1}$

Donde: $a = \text{coeficiente de intercepcion}$ y $S_{x/y} = \text{error típico}$

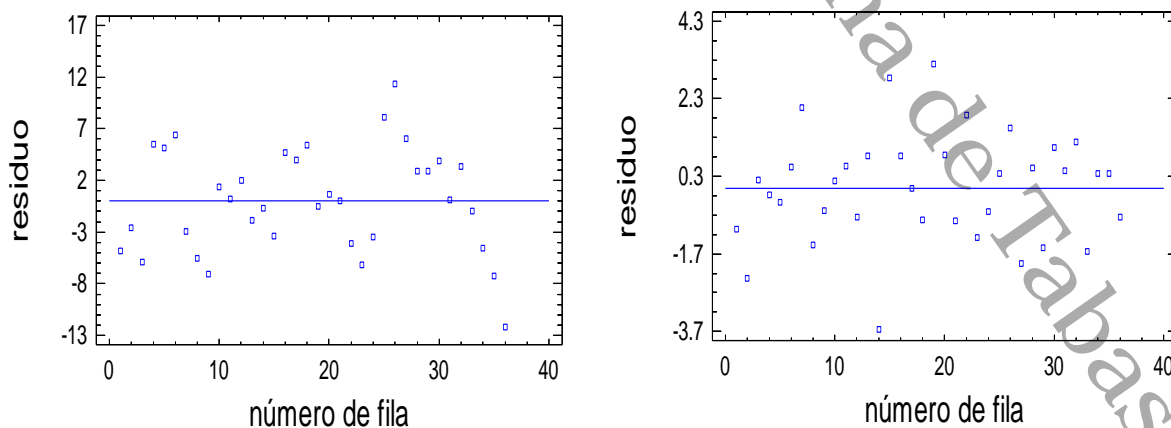
El límite de detección calculado mostró la concentración del analito que proporciona una señal igual a la del blanco, más tres veces la desviación estándar del blanco, mostrando la concentración mínima de 1.35 mgL^{-1} , a la cual el método puede determinar con fiabilidad los resultados para distinguirlos del ruido proveniente del blanco. El límite de cuantificación señala el límite de concentración inferior para las medidas cuantitativas precisas, es la cantidad de analito (4.5 mgL^{-1}) que proporciona una señal igual a la del blanco más diez veces la desviación estándar del blanco.



Gráfica 16.- Curva de calibración realizada con las lecturas promedio de absorbancia a 248 nm para cada estándar de 0 a 40mgL⁻¹ de Diurón

6.- Gráfica de residuales para los datos de oxidación y mineralización del Diurón.

Los datos obtenidos del diseño experimental planteado con dos variables de respuesta, muestran que éstos se comportan de manera dispersa alrededor del cero en los gráficos de residuales (ver anexo, grafica 17), dándonos una idea de que los datos cumplen con los criterios de homocedasticidad, normalidad e independencia. En las graficas 17 de los anexos, se puede apreciar que no se forman patrones y/o formas cónicas en los residuales que nos indique que no se cumplen los criterios antes mencionados. Por lo tanto, se pudo aplicar un análisis de varianza mutifactorial (ANOVA MULITFACTORIAL), para establecer las diferencias estadísticas entre las variables contrastadas usando las dos variables de respuestas conocidas: % de mineralización y % de oxidación.



Gráfica 17.- Distribución de los residuales alrededor del cero de las dos variables de respuesta, para determinar los criterios de la estadística paramétrica

10. Bibliografía

- Alberici R. M., Jardim W. F. (1993). Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO₂ in slurry reactor. *Water Research*, 28 (8), 1845-1849.
- Al-Ekabi H., Serpone N. (1998). Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 5726-5733.
- Akpan U. H., Hameed H. B. (2010). The advancements in Sol-Gel method of doped-TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalyst A: General*, 375, 1-11.
- American Conference of Governmental Industrial. (1986). Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. (pág. 288). Cincinnati: Hygienists.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation process of water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53 (1), 51-59.
- An-Wu X., Gao Y., Han-Qin L. (2002). The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 207, 151-157.
- Arevalo-Perez, J. C. (2008). *Síntesis y caracterización de TiO₂ y TiO₂ dopada con tierras raras (Sm, Eu y Gd) por el método sol-gel para la eliminación de Diurón en medio acuoso*. Tesis de Licenciatura. Cunduacán, Tabasco.
- Asahi R., Morokawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. (2001). Visible-Light photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293 (5528), 269-274.
- Bahnemann D. W., Bockelmann D., Goslich R., Hilgendorff M., Weichgrebe D. (1993). *Photocatalytic detoxification: Novel catalyst, Mechanism and solar applications photocatalytic purification and treatment of water in air*. Amsterdam: Elsevier science publishers.
- Bandala E., Gelover S. Leal M. T., Arancibia-Bulnes C., Jimenez A., Estrada C. A. (2002). Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*, 76, 189-199.
- Bilmes A., Candal J., Arancibia A., Loeb B., Rodríguez J. (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. (M. A. Blesa, Ed.) Mar de la Plata: Corporación Iberoamericana (CYTED).

Blanco J., Linarte R. (1976). *Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales*. Mexico, D. F. Trillas.

Blanco J., Malato S., Fernandez P., Caceres J., Campos A., Carrion A. (2000). *Informes técnicos CIEMAT*. Almeria: CIETMA.

Blanco J., Malato S. (Ed.). (2003). *Solar detoxification*. Almeria: UNESCO publishing, Renewable energies series.

Braslavsky E., Houk N. (1988). Glossary of terms used in photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 60 (7), 1055-1106.

Brun H., Percherancier J. R., Pouyet B. (1995). Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide. *Environ. Technol.*, 16, 391-395.

Burrows H.D., Canle M., Santaballa J.A., Steenken S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology*, 67, 71-108.

Carey J.H., Lawrence J., Tosine H. M. (1976). Tosine, Bull. *Environmental Contamination Toxicology*, 16 (6), 697-701.

Carrier M., Besson M., Guillard C., Gonze E. (2009). Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under catalytic wet air oxidation conditions. *Applied catalysis B: Environmental*, 91, 275-283.

Catalkaya E. C., Kargi F. (2007). Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical desing approach. *Chemosphere*, 69, 485-492.

Cheremisinoff P.N. (1995). *Handbook of water and wastewater treatment technology*. Marcel Dekker.

Chiron S., Rodriguez A., Fernandez-Alba A. R. (2002). Pesticide chemical oxidation: state of the art. *Water research*, 34 (2), 366-420.

Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physic Chemistry*, 98, 13669-13679.

Colmenares J. C., Aramendía M. A., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F. J. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: General*, 306, 120-127.

De la Cruz D., Arevalo J. C., Torres G., Bautista R. G., Ornelas C., Aguilar A. (2011). TiO₂ Doped with Sm³⁺ by sol-gel: synthesis, characterization and photocatalytic activity of Diuron under solar light. *Catalysis Today*,166, 152-158.

De la Cruz D., Torres Torres G., Arevalo Perez J. C., Aguilar A., Gomez R. (2010). Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation. *J. Sol-Gel Technol.*,56, 219-226.

De Zhao, Tianyou Peng, Min Liu, Lanlan Lu, Ping Cai (2008). Fabrication, characterization and photocatalytic activity of Gd³⁺ -doped titania nanoparticles with mesostructure. *Microporous and Mesoporous Materials*,114, 166-174.

Degussa. (1990). Highly dispersed metallic oxides produced by Aerosil proces. *Technical Bulletin Pigments*.

Drzewicz P., Nalecz-Jawecki G., Gryz M., Sawicki J., Bojanowska- Czaika A., Gluszewski W., Kulisa K., Wolkewicz S., Trojanowicz M. (2004). Monitoring of toxicity during degradation of selected pesticides using ionizing radiation. *Chemosphere*,57, 1-9.

Eckenfelder, W. W. (1989). *Industrial water pollution control*. New York: McGraw Hill.

Ettliger, M. (1999). Degussa. *Technical Bulletin Pigments*,56, 2-5.

Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*,54, 309-319.

Fan X., Chen X., Zhu S., Li Z., Yu T., Ye J., Zou Z. (2008). The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*,(284), 155-160.

Feng J., Zheng Z., Sun Y., Luan J., Wang Z., Wang L., Feng J. (2008). Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge. *Journal of hazardous materials*,154 , 1081-1089.

Ferré M. J., Maldonado M. I., Gernjak W., Oller I., Malato S., Domenech X., Peral J. (2008). Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*,72, 622- 629.

Fox M. A., Dulay M.T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis *Chemical Reviews*,93 (1), 341-357.

Fujishima A., Rao Tata N., Donald T A. (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*,1, 1-21.

Gerischer H., Heller A. (1992). Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO_2 particles by sunlight in aerated water. *Journal of Electrochemistry Society*, 138 (1), 113-125.

Goswami D. Y., Balke D. M. (1996). Cleaning up with sunshine. *Mech. Engin.* 56, 56-58.

Han F., Kambala V. S., Srinivasan M., Rajarathnam D., Naidu R. (2009). *Applied Catalysis A: General*, 359, 25-40.

Henze M., Harremoës P., La Cour Jansen J., Arving E. (2000). *Waster treatment: Biological and chemical processes*. (3ra edición ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Hermann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53, 115-124.

Hernández J. M., García L. A., Zeifert B. H. (2008). Síntesis y caracterización de nano partículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y vacío*, 21 (4), 1-5.

Higarashi M. M., Jardim W. F. (2002). Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar lighth. *Catalysis Today*, 76, 201-207.

Hockberger, P. E. (2002). A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms. *Photochem. Photobiol*, 76, 561-579.

Hoffmann R., Martin T., Choi W., Bahnemann W. (1995). Environmental applications of semiconductors photocatalysis. *Chemical Review*, 95 (1), 69-96.

Huang M., Xu C., Wu Z., Huang Y., Lin J., Wu J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*, 77 (2), 327-334.

Ikehata K., El-Din M. G. (2005). Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review (Part I). *Ozone Science Eng.*, 27, 83-114.

IUPAC. (1985). Commission on colloid and surface chemistry including catalysis.

Katsumata K., Sada M., Nakaoka Y., Kaneco S., Suzuki T., Onta K. (2009). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1081-1087.

Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by chemically modified n-TiO₂. *Science*, 297 (5590), 2243-2252.

Kisch H., Macyk W. (1999). *Química del Estado Sólido* (Segunda edición ed.). Distrito Federal, Mexico: Mc Graw Hill.

Konstantinou K., Albanis T. (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 319-335.

Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. (1991). Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions. *Environmental Science and Technology*, 25 (3), 494-500.

Lawless, D., Serpone, N., Miesel, D. (1991). Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A Pulse Radiolysis Study. *Journal of Physical Chemistry*, 95 (13), 5166-5170.

Li D., Haneda H., Labhsetwar N. K., Hishita S., Ohash N. (2005). Visible-light driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies. *Chemistry Physic Letters*, 401 (5), 579-582.

Li W., Wang Y., Lin H., Ismat Shah S., Doren C.P., Rykov S.A., Chen J. F., Barteau M.A. (2003). Band gap tailoring of Nd³⁺ doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Physic Letters*, 83 (20), 4143-4145.

Li X. Z., Li F. B., Yang C. L., Ge W. K. (2001). Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 141 (2), 209-217.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surface: Principles, mechanisms and selected results. *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758.

Livraghi S., Votta A., Paganini M. C., Giamello E. (2005). The nature paramagnetic species in nitrogen doped TiO₂ active in visible light photocatalysis. *Chemistry Commun.*, 2005 (4), 498-500.

Liu G., Zhang X., Xu Y., Niu X., Zheng L., Ding X. (2005). The preparation of Zn²⁺-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities. *Chemosphere*, 59 (9), 1376-1371.

Macounova K., Krysova H., Ludvik J., Jirkovsky J. (2003). Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 156, 273-283.

Malato S., Blanco J., Vial A., Alarcon D., Maldonado M. I., Caceres J., Gernjak W. (2003). Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar energy*, 75, 329-336.

Malato S., Cáceres J., Fernández-Alba A., Piedra L., Hernando M., Agüera A, Vial J. (2003). Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity. *Environmental Science Technology*, 37, 2516-2524.

Malato, S. (1999). *Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Tesis doctoral*. Almeria, España: CIEMAT.

Miller N. J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid España: Prentice Hall.

Mills A., Le hunte S. (1997). An overview of semiconductors photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108 (1), 1-35.

Muszkat L., Bir L., Feigelson L. (1995). Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 87, 85-88.

Nosaka Y., Kishimoto M., Nishino J. (1998). Factors governing the initial process of TiO₂ photocatalysis studied by means of in-situ electron spin resonance measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (50), 10279-10283.

Ollis, D.F. (2000). *Comptes Rendus de l' Academie des Sciecies, Serie IIC, Chimie 3*, 405-411.

Ortiz Martines S., Serrano Quezada T. E., Gómez de la Fuente M. I. (2006). Nanoparticulas de CdS obtenidas por microondas. *Revista Ingenierías FIME, IX (30)*, 26-31.

Oturan N., Trajkovska S., Oturan M. A., Couderchet M., Aaron J. (2008). Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process electro-Fenton. *Chemosphere*, 73, 1550-1556.

Pelizzetti E., Carlin V., Gratzel M. (1991). Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-clorophenol, 2,7 diclorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. *New Journal of chemistry*, 15 (5), 351-359.

Pizarro P., Guillard C., Perol N., Herrmann J.M. (2005). Photocatalytic degradation of imazapyr in water: comparison of activities of different supported and unsupported TiO₂-based catalysts. *Catalysis Today*, 101, 211-218.

Du P., Bueno Lopez A., Verbaas M., Almeida A. R., Makkee M., Moulijn J.A. y Mul G. (2008). The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation *Journal of Catalysis* 260 75-80

Ranjit K.T., Willner I., Bossmann S.H., Braun A. M. (2001). Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and t-cinnamic acid. *Journal of Catalysis*,204, 305-313.

Ranjit K.T., Willner I., Bossmann S.H., Braun A. M. (2001). Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid. *Environmental Science Technology*,35, 1544-1549.

Red-CYTED, & M. A. Blesa (Ed.) (2001). Usos de oxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. *Eliminación de contaminantes por Fotocatalisis Heterogena* (págs. 51-57). La plata, Argentina.

Rengaraj S., Li X. Z.(2007). Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*,66 (5), 930-938.

Rengaraj S., Li X. S.(2006). Photocatalytic degradation of bisphenol A as an endocrine disruptor in aqueous suspensions using Ag-TiO₂ Catalyst. *International. J. Environ. And Pollution*,27 (1), 20-37.

Saif M., Abdel-Mottaleb M. S. A. (2007). Titanium dioxide material doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications. *Inorganica Chimica Acta*, 360 (9), 2863-2874.

Sakthivel S., Shankar M. V., Palanichamy M., Arabindoo A., Bahnemann D. M., Murugesan V. (2004). Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Res.*,38, 3001-3008.

Sanchez L., Peral J., Domenech X. (1998). Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonization. *Applied Catalysis B: Environmental*,19 (1), 59-65.

Sato, S. (1986). Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemistry Physic Letters*,123 (2), 126-128.

Serpone N., Emiline A. V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy*,4 (91), 167-173.

Serpone R., Khairutdinov F. (1996). Semiconductor Nanoclusters. (P. V. Kamat, & D. Meise, Edits.) *Studies in surface science and catalysis*,103, 191-203.

Sittig, M. (1985). *Handbook of Toxic and Hazardous Chemical and Carcinogens* (Segunda edición ed.). Park Ridge, New Jersey: Noyes Publication.

Tomlin, C. (1994). *The pesticide manual, a world compendium* (Decima edición ed.). Croydon, England: British crop protection council and royal society of chemistry.

Vlyssides A.G., Arapoglou D.G., Israilides C.J., Barampouti E.M.P., Mai S.T. (2004). Electrochemical treatment of methyl parathion based on the implementation of a factorial design. *Journal of Applied Electrochemistry*,34, 1265-1269.

Watts R. J., Kong S., Lee W. (1995). Sedimentation and reuse of titanium dioxide: application to suspended photocatalyst reactors. *Journal of Environmental Eng.*,121 (10), 730-742.

Wilderer P., Wuertz S. (2002). *Modern Scientific tools in bioprocessing*. Amsterdam: Elsevier.

Wilke K., Breuer H. D. (1999). The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 121 (1), 49-53.

Windholz, E. (Ed.). (1983). *Merck Index* (Decima edición ed.). Rahway, New Jersey: Merck and Co.

Xin B., Wang P., Ding D., Liu J., Ren Z., Fu H. (2008). Effect of surface on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. *Applied surface Science*, 254 (9), 2569-2574.

Yang Q., Xie C., Xu Z., Gao Z., Du Y. (2005). Synthesis of highly active sulfate-promoted rutile titania nanoparticles with a response to visible light. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (12), 5554-5560.

Yu H., Zheng X., Yin Z., Tao F., Fang B., Hou K. (2007). Preparation of Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*,15 (6), 802-807.

Zaleska A., Sobczak J. W., Grabowska E., Hupka J. (2008). Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (1), 92-100.

Zeinhom M., Adel A. I., Reda M. M. (2009). Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue). *J. of Hazardous Materials* , 166, 138-143.

Zekiye C., Nevim S., Hatipoglu A., Kocturk G. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates. *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 146 (3), 189-197.

Zhang Y., Zhang H., Xu X., Wang Y. G. (2001). Assessment and influence of operational parameters on the TiO₂ photocatalytic degradation of sodium benzene sulfonate under highly concentrated solar light illumination. *Solar energy* , 71 (35), 305-311.

Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. (2004). Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* , 177, 3490-3498.

Zhao W., Ma W., Chen C., Zhao J., Shuai Z. (2004). Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation. *Journal American Chemistry*, 126 (15), 4782-4789.