

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA CON LUZ VISIBLE DE LOS HERBICIDAS  
2,4-D Y PICLORAM USANDO COMO CATALIZADOR ZnO MODIFICADO CON  
NITRÓGENO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO A TRAVÉS DEL SISTEMA  
MSFIA

Por

L.Q.I. JONATHAN JOSUÉ MACÍAS SÁNCHEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en  
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

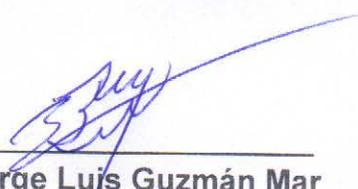
JULIO, 2014

*“Nadie está obligado a vivir según el criterio de otros, sino que cada cual es el garante de su propia libertad”*

*-Baruch Spinoza*

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA CON LUZ VISIBLE DE LOS HERBICIDAS  
2,4-D Y PICLORAM USANDO COMO CATALIZADOR ZnO MODIFICADO CON  
NITRÓGENO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO A TRAVÉS DEL SISTEMA  
MSFIA

Aprobación de la tesis:



---

**Dr. Jorge Luis Guzmán Mar**  
Presidente

---

**Dra. Perla Elizondo Martínez**  
Secretario

---

**Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz**  
Vocal 1

---

**M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez**  
Vocal 2

---

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

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA CON LUZ VISIBLE DE LOS HERBICIDAS  
2,4-D Y PICLORAM USANDO COMO CATALIZADOR ZnO MODIFICADO  
CON NITRÓGENO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO A TRAVÉS DEL  
SISTEMA MSFIA

Comité Tutorial:

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Jorge Luis Guzmán Mar**  
Director

\_\_\_\_\_  
**Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez**  
Co-Directora

\_\_\_\_\_  
**Dra. Perla Elizondo Martínez**  
Tutora 1

\_\_\_\_\_  
**M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez**  
Tutora 2

\_\_\_\_\_  
**Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz**  
Tutor 3



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

□ FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS □ ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS □

A QUIEN CORRESPONDA:

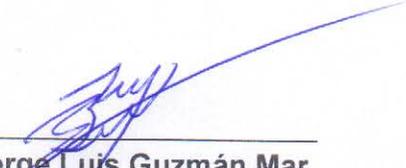
Por medio de la presente, nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título "DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA CON LUZ VISIBLE DE LOS HERBICIDAS 2,4-D Y PICLORAM USANDO COMO CATALIZADOR ZnO MODIFICADO CON NITRÓGENO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSFIA" y que fue realizado por el L.Q.I. Jonathan Josué Macías Sánchez. El trabajo de tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas, Escuela de Graduados en Ciencias, para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental dentro del Posgrado en Ciencias de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de los Drs. Ma. Araceli Hernández Ramírez y Jorge Luis Guzmán Mar.

Durante la realización del trabajo el alumno recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-386602) y el trabajo de investigación fue financiado por los proyectos de Ciencia Básica CONACyT con número de registro 177990 y 193883, y UANL-PAICYT CN847-11, concedidos a los Drs. Ma. Araceli Hernández Ramírez y Jorge Luis Guzmán Mar.

Atentamente

*Alere Flammam Veritatis*

Monterrey, Nuevo León. Julio de 2014.

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Jorge Luis Guzmán Mar  
Director de tesis

\_\_\_\_\_  
Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Co-Directora de tesis

## RESUMEN

Jonathan Josué Macías Sánchez

Fecha de graduación: Julio de 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Titulo de tesis: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA CON LUZ VISIBLE DE LOS HERBICIDAS 2,4-D Y PICLORAM USANDO COMO CATALIZADOR ZnO MODIFICADO CON NITRÓGENO Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSFIA.

Número de páginas: 108

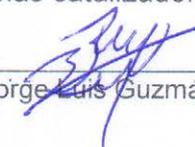
Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental.

**Propósito y método de estudio:** Los semiconductores más utilizados para su uso en fotocatálisis son el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  debido a sus características como bajo costo, inocuidad y eficiencia fotocatalítica; alguno de los inconvenientes del uso de estos materiales es su capacidad de activarse con radiación UV. En el presente trabajo se modificó al catalizador  $\text{ZnO}$  con N a través del método sol-gel con el propósito de hacerlo fotoactivo bajo radiación visible; se sintetizaron catalizadores modificados a diferentes cantidades teóricas de nitrógeno, los cuales se caracterizaron morfológica y estructuralmente; posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica, bajo radiación visible con una mezcla de herbicidas constituida por el ácido 2,4-D y Picloram utilizando un sistema automatizado del tipo MSFIA para el seguimiento en tiempo real de los analitos durante la degradación fotocatalítica.

**Contribuciones y conclusiones:** Los resultados confirmaron que la incorporación de N al  $\text{ZnO}$  provoca cambios en la cristalinidad, morfología y área superficial, así como en su actividad con radiación visible; mediante la técnica de XPS se pudo encontrar la señal del N presente en el catalizador modificado al 30%, calculando el porcentaje real de incorporación que fue de 0.9% de  $\text{ZnO-N}$ . La evaluación fotocatalítica demostró que el catalizador modificado al 30% fue el que presentó mayor eficiencia en la degradación de la mezcla de herbicidas tanto para las disoluciones de los estándares como en el producto comercial que contiene a los dos herbicidas de estudio y presentó la mejor capacidad de remoción de COT que los demás catalizadores.

  
L.Q.I. Jonathan J. Macías Sánchez (estudiante)

  
Dr. Jorge Luis Guzmán Mar (asesor)

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a Dios por permitirme finalizar la maestría, y por darme muchas satisfacciones en mi formación profesional.

Extiendo mi agradecimiento a mis asesores el Dr. Jorge Guzmán Mar y la Dra. Araceli Hernández por su apoyo y asesoría que siempre me dieron durante el desarrollo de este proyecto.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por su amistad y ayuda que me brindaron en todo momento, por hacer que mi estadía durante estos dos años fuera muy agradable.

A Susana Hinojosa, Corina Cruz, Mayra Maasberg y Lucero Puente por su valiosa ayuda en el desarrollo de este proyecto muchas gracias.

A Mónica Blanco por acompañarme y apoyarme en la parte final de la maestría muchas gracias por todo.

A mis compañeros de posgrado Teresa Vargas, Carlos Olvera, Viridiana Sepúlveda, Julio Beltrán y todos con quienes compartí clases muchas gracias por brindarme su amistad.

A mi comité tutorial conformado por la Dra. Perla Elizondo, la M.C. Nancy Pérez y el Dr. Edgar Ruiz por sus consejos y observaciones, las cuales fueron de mucha ayuda para terminar esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios de Maestría.

A Ciencia Básica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por los apoyos económicos a los proyectos con número de registro 177990 y 193883.

Al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT - UANL) por el apoyo económico al proyecto PAICYT CN847-11.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades para la realización del presente proyecto de investigación.

Al Dr. Wencil de la Cruz del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (Ensenada, B.C.), por las facilidades otorgadas para el análisis por XPS.

Al Dr. Adolfo Caballero de la Procuraduría General de Justicia del Estado de Nuevo León, por las facilidades otorgadas para el análisis por espectrometría de masa.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN. ....	i
AGRADECIMIENTOS. ....	ii
TABLA DE CONTENIDO. ....	iv
LISTA DE FIGURAS. ....	vi
LISTA DE TABLAS. ....	ix
NOMENCLATURA. ....	x
1. INTRODUCCIÓN. ....	1
1.1 MARCO TEÓRICO. ....	1
1.1.1. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN. ....	6
1.1.2. MÉTODO SOL-GEL. ....	11
1.1.3. SISTEMAS DE ANÁLISIS EN FLUJO . . . . .	12
2. ANTECEDENTES. ....	14
2.1. PROCESOS PARA LA DEGRADACIÓN DE 2,4-D Y PICLORAM. ....	14
2.2. APLICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUCTORES MODIFICADOS CON NITRÓGENO. ....	15
2.3. DETERMINACIÓN DE 2,4-D Y PICLORAM. ....	17
2.4. SISTEMAS DE ANÁLISIS EN FLUJO . . . . .	18
2.5. REVISIÓN CRÍTICA DE LA LITERATURA. ....	19
2.6. APORTACIÓN CIENTÍFICA. ....	21
2.7. HIPÓTESIS. ....	21
2.8. OBJETIVO GENERAL. ....	21
2.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ....	22
3. MATERIALES Y MÉTODOS. ....	23
3.1. SÍNTESIS SOL-GEL. ....	23
3.1.1. MODIFICACIÓN DE ZnO CON NITRÓGENO. ....	24
3.2. CARACTERIZACIÓN. ....	24
3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	25
3.2.2. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X. ....	25

<b>Capítulo</b>	<b>Página</b>
3.2.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS CON REFLECTANCIA DIFUSA. ....	26
3.2.4. ANÁLISIS SUPERFICIAL. ....	27
3.2.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS). ....	27
3.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. ....	28
3.3.1. SISTEMA DE ANÁLISIS EN FLUJO MULTIJERINGA.. ....	29
3.3.2. ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL. ....	31
3.3.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS. ....	32
3.3.4. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN IÓNICA. ....	32
3.4. DISPOSICIÓN DE RESIDUOS. ....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	34
4.1. CARACTERIZACIÓN. ....	34
4.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	34
4.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDX). ...	39
4.1.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS CON REFLECTANCIA DIFUSA. ....	42
4.1.4. ANÁLISIS SUPERFICIAL. ....	45
4.1.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS). ....	47
4.2. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ZnO Y ZnO-N (15, 20, 25 Y 30%). ....	55
4.2.1. MÉTODO CROMATOGRÁFICO MULTIJERINGA (MSC). ....	55
4.2.2. PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL MÉTODO PROPUESTO. ....	59
4.2.3. DEGRADACIONES FOTOCATALÍTICAS. ....	61
4.2.4. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN HERBICIDA COMERCIAL. ....	67
4.2.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS. ....	70
4.2.6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS. ....	77
4.2.7. ANÁLISIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. ....	81
5. CONCLUSIONES. ....	85
6. REFERENCIAS. ....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Estructura química del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). . . . .	3
2. Estructura química del ácido 4-amino-3, 5, 6-tricloropiridin-2 -carboxílico (picloram). . . . .	4
3. Esquema del proceso fotocatalítico de una partícula de semiconductor. . . . .	8
4. Esquema del efecto del dopaje de TiO <sub>2</sub> con N. . . . .	11
5. Sistema en flujo MSFIA acoplado a un sistema de detección UV-Vis. . . . .	30
6. Difractograma del catalizador ZnO obtenido vía sol-gel junto al patrón de difracción correspondiente a la fase wurtzita. . . . .	35
7. Difractogramas correspondientes a ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%). . . . .	36
8. Micrografías de ZnO (a), ZnO-N 15% (b), ZnO-N 20% (c), ZnO-N 25% (d) y ZnO-N 30% (e). . . . .	40
9. Espectros de emisión por EDS de ZnO (a) y ZnO-N 30% (b). . . . .	41
10. Función de Kubelka-Munk modificada vs Energía para ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%). . . . .	43
11. Isotermas de adsorción de los catalizadores ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%). . . . .	45
12. Espectro de XPS de ZnO y ZnO-N 30% de modificación . . . . .	47
13. Espectro XPS del área del nitrógeno en ZnO-N modificado al 30% teórico. . . . .	48
14. Espectro XPS del área del Zn en ZnO y ZnO-N 30% teórico. . . . .	49

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
15. Espectro XPS del área del O en ZnO y ZnO-N 30%. teórico. . . . .	50
16. Esquema del sistema cromatográfico multijeringa del tipo MSFIA acoplado a un reactor fotocatalítico con fuente de radiación visible. . . . .	56
17. Efecto de la composición de fase móvil para la separación de picloram (10 mg/L) y 2,4-D (10 mg/L), caudal de 1 mL/min, $\lambda = 225\text{nm}$ . . . . .	57
18. Cromatograma de 2,4-D 25mg/L ( $t_R = 5$ min) y Picloram 6mg/L ( $t_R = 2$ min) . . . . .	58
19. Curvas de calibración para A) picloram y B) 2,4-D en el sistema cromatográfico multijeringa, en el rango de 1.25 a 10 y 5 a 40 mg/L, respectivamente (longitud de onda de detección 225 nm.). . . . .	60
20. Reactor fotocatalítico. . . . .	62
21. Degradación de picloram (5 mg/L) con ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%). . . . .	63
22. Degradación de 2,4-D(20mg/L) con ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%). . . . .	63
23. Estructura molecular de picloram (a) y 2,4-D (b) . . . . .	65
24. Degradación de la mezcla comercial Tordon 101 <sup>®</sup> (2,4-D 20 mg/L, picloram 5 mg/L) utilizando ZnO (1g/L) sin modificar. . . . .	67
25. Degradación de la mezcla comercial Tordon 101 <sup>®</sup> (2,4-D 20 mg/L, picloram 5 mg/L) utilizando ZnO-N 30% (1 g/L) . . . . .	68
26. Mineralización de la mezcla comercial Tordon 101 <sup>®</sup> (2,4-D 20mg/L, Picloram 5 mg/L) usando ZnO-N 30% y ZnO sin modificar. . . . .	69

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
27. Gráfico de Pareto de efectos estandarizados para el porcentaje de degradación de picloram a un nivel de significancia de $p = 0.05$ . . . . .	72
28. Gráfico de Pareto de efectos estandarizados para el porcentaje de degradación de 2,4-D a un nivel de significancia de $p = 0.05$ . . . . .	72
29. Perfiles de los valores pronosticados y función de deseabilidad para la degradación fotocatalítica de Picloram y 2,4-D. . . . .	74
30. Degradación de la mezcla sintética de picloram (5 mg/L) y 2,4-D (20 mg/L) bajo condiciones óptimas usando ZnO-N modificado al 30%. . . . .	75
31. Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de 2,4-D a 20 min de iniciado el proceso fotocatalítico. . . . .	77
32. Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de picloram a 20 min de iniciado el proceso. . . . .	78
33. Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de 2,4-D a 160 min. . . . .	79
34. Espectro de masas de la degradación fotocatalítica de picloram a 160 min . . . . .	80
35. Cromatograma de los estándares de ácidos carboxílicos. . . . .	81
36. Cromatograma de la degradación fotocatalítica de 2,4-D a 160 min. . . . .	82
37. Cromatograma de la degradación fotocatalítica de picloram a 160 min. . . . .	82
38. Ruta de degradación fotocatalítica propuesta para 2,4-D . . . . .	83
39. Ruta de degradación fotocatalítica propuesta para picloram . . . . .	84

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
1. Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO`s) . . . . .	6
2. Método MSFIA separación cromatográfica. . . . .	31
3. Valores de tamaño de cristalito para los catalizadores ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%) aplicando la formula de Scherrer. . . . .	38
4. Valores de $E_g$ y $\lambda$ para los catalizadores ZnO y ZnO-N. . . . .	44
5. Valores de área superficial (BET) de ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%). . . . .	46
6. Condiciones cromatográficas para la determinación de 2,4-D y picloram. . . . .	57
7. Parámetros analíticos en la determinación de picloram y 2,4-D en el sistema cromatográfico multijeringa ( $\alpha = 0.05$ y $n = 3$ ). . . . .	61
8. Porcentajes de mineralización en la evaluación de la actividad fotocatalítica de ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%).. . . .	66
9. Diseño factorial $3^2$ y resultados de la degradación de 2,4-D y Picloram. . . . .	71
10. Valores finales de COT de la degradación fotocatalítica de 2,4-D y picloram utilizando ZnO y ZnO-N 30% bajo condiciones óptimas resultantes del diseño de experimentos . . . . .	76

## NOMENCLATURA

Å	Angstrom
BET	Método Brunauer Emmett Teller
°C	Grado Celsius
CCD	Dispositivo de acoplamiento de carga
COT	Carbono Orgánico Total
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Dispersión de Energía de Rayos X
E <sub>g</sub>	Energía de banda prohibida
eV	Electrón-volt
FH	Fotocatálisis Heterogénea
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
HO•	Radical hidroxilo
I	Intensidad de pico
K	Kelvin
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MSFIA	Análisis por Inyección en Flujo Multijeringa
MSC	Cromatografía Multijeringa
nm	Nanómetro
OC	Organoclorado
S	Factor eficaz de fotoionización
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
Torr	Torricelli
λ	Longitud de Onda
W	Watt
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

# **CAPÍTULO 1**

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. MARCO TEÓRICO**

La agricultura es un sector productivo muy importante para el desarrollo social, económico y ambiental en nuestro país, en donde la superficie agrícola varía entre 20 y 25 millones de hectáreas [1].

Los plaguicidas son productos químicos muy empleados y su aplicación correcta es la medida más aceptada y efectiva para lograr la máxima producción y mejor calidad de los cultivos [2,3]. Estas sustancias o mezcla de sustancias, se destina a controlar cualquier plaga, así como las especies vegetales no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal [4].

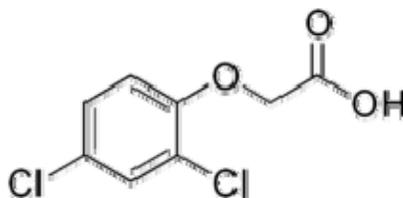
El uso de los plaguicidas ha propiciado el progreso de la industria de agroquímicos en el siglo XX que a su vez han originado gran cantidad de compuestos de alta agresividad para el hombre y efectos nocivos que han roto el equilibrio del ecosistema. En mayor o menor grado la población humana está expuesta a los plaguicidas que contribuyen a la contaminación ambiental [5].

En 2006 el consumo de plaguicidas en México fue de 95,025 toneladas, estas sustancias representan un riesgo para la salud humana y el ambiente debido a que pueden contaminar suelos, agua, sedimentos y aire [6,7]. Los plaguicidas llegan a cuerpos de agua por escurrimiento, infiltración y erosión de los suelos, en lugares donde se han aplicado.

También pueden movilizarse por transporte tanto atmosférico como por escurrimiento durante lluvias o riego agrícola y, de esta manera, transportarse hacia cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos [8].

De acuerdo a su estructura química, los plaguicidas se clasifican en diversas familias, que incluyen desde los compuestos organoclorados (OC) y organofosforados (OF) hasta compuestos inorgánicos (CI) [9].

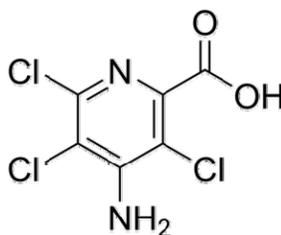
Entre los compuestos OC, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es de los más utilizados en el mundo. En la Figura 1 se muestra la estructura química de este compuesto. Apareció en la década de 1940 y es actualmente el de “mayor éxito de ventas” entre los ácidos o ésteres clorofenoxi, una clase de compuestos similares que se usan como herbicidas. La mayoría de ellos se vende en mezclas con otros herbicidas, a fin de aumentar el espectro para el control de las malezas [10,11].



**Figura 1.** Estructura química del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

El 2,4-D puede irritar la piel y las vías respiratorias, en forma de ácido y de sal, se considera un grave irritante de los ojos y consecuentemente entra en la categoría I de toxicidad en lo que respecta a la irritación ocular. La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica al 2,4-D en la categoría II de toxicidad: “Moderadamente peligroso” además de ser potencialmente cancerígeno [12].

Otro tipo de herbicidas, son los tipo picolínico, aquellos que son derivados del ácido picolínico. Cabe mencionar en este grupo al triclopyr, clorpiralid y el ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico (picloram, Figura 2). Este último es el más utilizado y el nombre comercial más común es Tordon. El picloram posee 100 veces más actividad fisiológica sobre las plantas o malezas que el ácido 2,4-D. Puede ser aplicado al follaje o la parte basal de tallos o estructuras de rebrote (malezas leñosas como "Chañar") y posee larga residualidad, lo cual obliga a manejarlo con precisión [13].



**Figura 2.** Estructura química del ácido 4-amino-3, 5, 6-tricloropiridin-2-carboxílico (picloram)

Su persistencia en suelo varía de moderada a alta, con valores de vida media que van desde 20 hasta 300 días, pero con un valor promedio de 90 días [14]. Este compuesto derivado del ácido picolínico se encuentra generalmente en forma de anión bajo condiciones ambientales, el cual se adsorbe débilmente a las arcillas o materia orgánica. Por ello, presenta una movilidad alta en los sistemas terrestres y puede lixiviarse con facilidad en suelos arenosos con bajo contenido de materia orgánica, representando un riesgo de contaminación para las aguas subterráneas.

En el caso del picloram, puede sufrir degradación por fotólisis cuando éste se encuentra en cuerpos de agua superficiales o bien, biodegradación en suelos que contengan alto contenido de materia orgánica, dando como resultado productos de degradación que son potencialmente peligrosos al medio ambiente como el 4-amino-2-piridylcarbinol. Algunos residuos de picloram se han detectado en suelos a una profundidad de 2.4 m, después de un año de la aplicación a una concentración de 1.12 kg/ha [15].

Estos herbicidas son clasificados también como herbicidas hormonales debido a su acción en las plantas de interés donde inhiben el crecimiento celular y la absorción de nutrientes, provocando la muerte de la planta por autoconsumo de nutrientes. Es posible encontrar al 2,4-D combinado con el picloram comercialmente con el nombre de TORDON 101<sup>®</sup> (2,4-D al 38.0% y picloram al 10.7%) el cual como ya se ha mencionado es de los herbicidas más usados en México [16].

Debido a las propiedades descritas, junto con la persistencia en suelos, el uso extensivo de 2,4-D y picloram puede provocar contaminación en las aguas subterráneas. Se ha reportado en la literatura que estos plaguicidas se encuentran con mayor frecuencia en el agua potable [17].

La norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece que el límite máximo permisible para 2,4-D es de 2 µg/L, para agua de uso y consumo humano, para picloram no está establecido un límite máximo permitido en México. Sin embargo, se tiene como referencia que el ministerio de salud de Nueva Zelanda establece como límite máximo permisible en agua potable la concentración de 20 µg/L [18,19].

### 1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Debido a esta problemática ambiental en los últimos años se han evaluado el uso de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) para la degradación y posterior mineralización de este tipo de compuestos en medio acuoso (Tabla 1) [20].

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) [21,22]. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [23].

**Tabla 1.** Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO`s)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación anódica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y y tratamiento con haces de Electrones	UV/ $\text{O}_3$
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	<b>Fotocatálisis heterogénea</b>

Entre los PAOs, la fotocatalisis heterogénea (FH) ha demostrado ser un método eficiente para tratar contaminantes orgánicos difíciles de degradar, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes en agua [24].

Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental al proceso, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible [25,26].

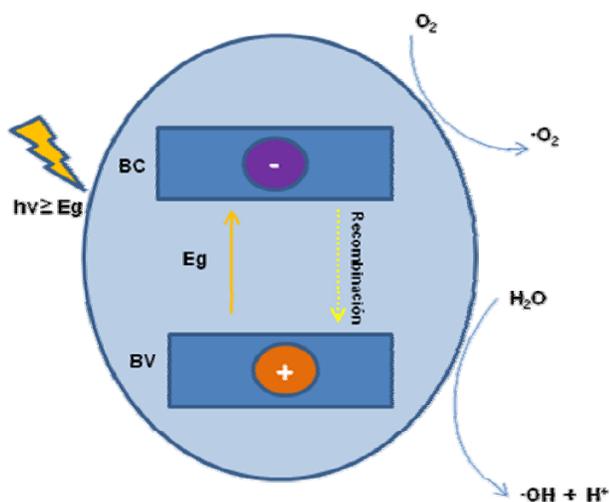
La FH es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha).

En la región interfacial entre el sólido excitado y la disolución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede darse de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar carga (electrones) en el semiconductor.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) son los fotocatalizadores más ampliamente utilizados en la degradación de compuestos orgánicos debido a su alta fotoactividad, bajo costo y nula toxicidad [27].

En la Figura 3 se presenta un esquema del proceso que da lugar a la formación de especies que intervienen en las reacciones superficiales de eliminación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea:



**Figura 3.** Esquema del proceso fotocatalítico de una partícula de semiconductor

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va 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. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos” cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Para los fines de la fotocatalisis las

bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (de menor energía) y la banda de conducción (de mayor energía), estas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia [28].

Algunos estudios realizados recientemente demuestran que el ZnO en algunos casos presenta mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes en comparación con TiO<sub>2</sub>, razón por la cual, se ha evaluado al óxido de zinc como un semiconductor alternativo para la degradación de contaminantes en agua [29,30].

El ZnO es un semiconductor con una energía de banda prohibida de 3.3 eV y es considerado como un material prometedor para su aplicación en dispositivos como transductores piezoeléctricos, celdas solares y como fotocatalizador [31]. Este semiconductor presenta una conductividad tipo “n” debido a que tiene la cualidad de no ser un compuesto estequiométrico o bien se propone en base a cálculos teóricos que la sustitución involuntaria de impurezas de hidrógeno es la responsable de dicho carácter [32].

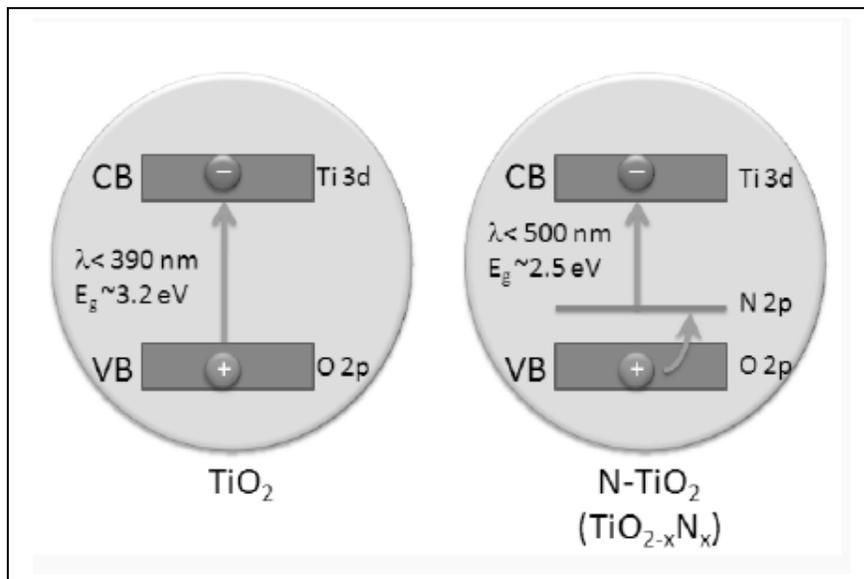
La aplicación de la FH en el tratamiento de aguas residuales tiende cada día más al uso de la energía solar (contiene mayormente radiación visible), por lo cual se ha puesto gran atención en la mejora de la actividad fotocatalítica de este semiconductor mediante la modificación apropiada del material.

En investigaciones recientes se ha puesto especial atención en el dopaje del ZnO con metales de transición como el galio (Ga), aluminio (Al), indio (In), con no metales como nitrógeno (N), flúor (F), carbón (C), metales alcalinos y tierras raras con el fin de activar al catalizador en la región del visible y mejorar la separación de la carga entre los electrones y los huecos fotogenerados [33].

Sin embargo, el dopaje con impurezas catiónicas tales como metales nobles tiene como inconveniente una baja estabilidad térmica, mayor probabilidad de formar centros de recombinación de carga del portador, además del elevado costo que representa el método de síntesis. Por lo tanto, las impurezas aniónicas tales como N, C y Azufre (S) se están presentando como mejores candidatos para su incorporación como dopantes debido a su posición más próxima al oxígeno en la tabla periódica lo que representa que estos elementos tienen un radio atómico similar [34].

El nitrógeno es un dopante clasificado como aceptor de electrones, el cual es considerado el más prometedor para su incorporación al ZnO debido a su baja energía de ionización, radio iónico adecuado, facilidad para manejarlo, baja toxicidad y es abundante [35]. Estas características promueven que el nitrógeno tenga la capacidad de entrar a la red cristalina del ZnO de forma sustitucional en sitios del oxígeno, modificando los orbitales moleculares y de la misma manera las bandas de valencia y conducción del compuesto.

La incorporación de este tipo de dopantes en la estructura cristalina del fotocatalizador promueve el estrechamiento de la banda prohibida, provocando que su actividad fotocatalítica se presente con radiación de longitudes de onda de menor energía (Figura 4).



**Figura 4.** Esquema del efecto del dopaje de  $\text{TiO}_2$  con N [36].

### 1.1.2. Método sol-gel

Uno de los métodos que se emplean para sintetizar materiales fotocatalíticos como el ZnO es el método sol-gel, el cual se caracteriza por ser un método de síntesis suave, ya que se realiza a bajas temperaturas, siendo capaz de producir materiales cerámicos y vidrios de mayor pureza y homogeneidad que los métodos tradicionales, además de que durante el proceso es posible la incorporación de un agente dopante que permita modificar sus propiedades iniciales [37].

El método sol-gel consta de varias etapas, inicialmente con la hidrólisis de un alcóxido metálico en un solvente (generalmente alcohol), seguido de reacciones de condensación en donde las moléculas de  $H_2O$  y  $R-OH$  son eliminadas y se forman los enlaces metal-óxido dando lugar a la formación del sol; posteriormente se forman cadenas tridimensionales de óxido metálico ocurriendo la gelación, para que después se lleve a cabo un secado ( $<100^\circ C$ ) eliminando el alcohol y el agua, para que finalmente ocurra una deshidratación a temperaturas entre  $400-800^\circ C$  obteniendo así el óxido metálico de interés [38].

### 1.1.3. Sistemas de análisis en flujo

Por otra parte para el seguimiento de la degradación de los herbicidas, es importante implementar metodologías analíticas para la cuantificación y monitorización en tiempo real en las muestras de agua durante el proceso de degradación fotocatalítica de picloram y 2,4-D.

Generalmente se ha utilizado la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) con detección UV y espectrometría de Masas para la determinación y cuantificación de una gran variedad de herbicidas, así como para la identificación de los subproductos durante la etapa de degradación, sin embargo, estos procesos son discontinuos, requiriendo mayor tiempo análisis, mayor gasto de reactivos y mayor inversión en la instrumentación [39,40].

Los sistemas de análisis en flujo, como el análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA) surge como una opción viable para automatizar la determinación de compuestos orgánicos como herbicidas generalmente empleando detectores UV. Esta técnica se caracteriza por ser una técnica con un bajo consumo de muestra y de reactivos, y elevada frecuencia de análisis, lo que conlleva a este proceso a tener una simplicidad y respeto al ambiente.

El sistema MSFIA es una técnica efectiva para implementar un análisis automatizado rápido y cuantitativo. Se tienen ventajas significativas, por ejemplo, caudales altos para la toma de muestras y reactivos, capacidad de dispensar simultáneamente volúmenes exactos de muestra y reactivos, lo que facilita su mezclado, la viabilidad del uso de disolventes orgánicos, y la capacidad de trabajar a baja presión [41].

Las aplicaciones del sistema MSFIA se han ampliado mediante el acoplamiento de fases estacionarias monolíticas para la separación y determinación multianalito. Esta variación, es llamada dentro de las técnicas MSFIA como cromatografía multijeringa (MSC). Así mismo este sistema en flujo tiene la versatilidad de incorporar una etapa de pre-concentración la cual provee de una mayor sensibilidad en la detección del analito y eliminación de interferencias; este sistema también tiene la posibilidad de emplearse en la monitorización del seguimiento de una reacción química que, en el caso de este trabajo, sirve para seguir las etapas de degradación fotocatalítica de los contaminantes de estudio [42].

## CAPÍTULO 2

### 2. ANTECEDENTES

A continuación se presenta un resumen de los antecedentes referentes a la degradación de los herbicidas de estudio mediante el empleo de procesos avanzados de oxidación, aplicación de semiconductores modificados con nitrógeno mediante diferentes métodos para su uso en fotocatalisis y finalmente los métodos de análisis para la detección y cuantificación de 2,4-D y picloram, y su comparación con los sistemas de análisis en flujo.

#### 2.1. Procesos para la degradación de 2,4-D y picloram

En 2008 Chun Hu *et al.* degradaron 2,4-D mediante un proceso de ozonólisis y catálisis heterogénea; en este trabajo se evaluó el efecto de nanopartículas de CoOx soportadas en zirconia para promover la degradación por ozonólisis de una solución de 80 mg/L de 2,4-D. Se utilizó un reactor tipo batch de 1.2 L y una concentración de catalizador de 1.5 g/L, después de esto se burbujeó 30 mg de O<sub>3</sub> por litro a través de una membrana en el fondo del reactor con un flujo de 12 L/h. Como resultado se obtuvo un incremento en la tasa de mineralización de un 28 a un 90% al utilizar el catalizador soportado, esto en un periodo de tiempo de 40 min y con una concentración inicial de 2,4-D de 80 mg/L [43].

En 2007 Ali Özcan *et al.* degradaron picloram utilizando el proceso electro-Fenton logrando la mineralización del 95% de COT en 8 h para una concentración inicial de picloram de 240 mg/L y en donde se identificaron intermediarios de reacción como el ácido 3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico, ácido 4-amino-5,6-dicloro-3-hidroxipiridina-2-carboxílico, y finalmente el ácido oxálico responsable de que no se alcance una completa mineralización debido a su resistencia al ataque de los radicales hidroxilo [44].

En 2011 Abramovica *et al.* trabajaron en la degradación de picloram por fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> Wackherr y Degussa P25 partiendo de una concentración inicial de 240 mg/L, alcanzaron 90% de remoción en 4 h y una completa mineralización después de 16 h bajo radiación UV 365 nm usando una lámpara de mercurio. En este trabajo se estudiaron los subproductos de degradación identificando como intermediarios de reacción que se pierden grupos carboxilos y aminos, estos subproductos fueron similares a los reportados por Ali Özcan *et al.* [45].

## 2.2. Aplicación fotocatalítica de semiconductores modificados con nitrógeno

Tushar *et al.* (2008) obtuvieron resultados satisfactorios en la degradación fotocatalítica con luz visible de azul de metileno (AM) a una concentración inicial de  $1 \times 10^{-4}$  M, usando TiO<sub>2</sub> dopado con N, el cual se preparó por el método sol-gel a partir de tetraisopropóxido de titanio, etilmetilamina y peróxido de hidrógeno como precursores. Lograron una mejor actividad fotocatalítica con el

material dopado degradando un 100% de degradación en 2 h, mientras que con el material sin dopar se alcanzó un 20% bajo las mismas condiciones [46].

En 2009 Abramovica *et al.* degradaron ácido 2-metil-4-clorofenoxi acético (MCPA) con partículas  $\text{TiO}_2$  dopadas con N, las cuales se sintetizaron mediante la calcinación del producto de reacción por la hidrólisis del tetraisopropóxido de titanio con amoníaco, encontrando que la actividad fotocatalítica aumenta 1.5 veces en comparación con el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. El fotocatalizador dopado degrada en un 100% al MCPA (concentración inicial 540 mg/L) en 12 h de reacción, mientras que el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 alcanza solo un 20% de degradación en el mismo periodo de tiempo bajo radiación UV de 365 nm usando una lámpara de mercurio [36].

En cuanto al ZnO dopado con N, en 2011 Qin *et al.* prepararon películas (spin coating) de ZnO y ZnO dopado con N en sustratos de vidrio para degradar ácidos húmicos; el dopaje lo realizaron empleando como materiales de partida urea, etanol y acetato de zinc, obteniendo una mejora de 1.1 veces en la degradación con respecto al ZnO sin dopar usando como fuente de radiación una lámpara de Xenon, por otra parte se logró detectar el N en el ZnO mediante análisis por XPS obteniendo las señales características a 398 y 399 eV [47].

En 2008 Shifu *et al.* sintetizaron ZnO modificado con nitrógeno a través de la descomposición térmica de nitrato de zinc, a 350°C durante 3 h lograron obtener N-ZnO, mostrando mayor actividad fotocatalítica en la región visible que

el ZnO puro en la degradación de naranja de metilo (NM) y en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), así mismo se determinó que bajo radiación UV el material modificado fue mejor en el proceso de reducción de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en comparación con el ZnO; la presencia de nitrógeno en el material se pudo determinar por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) estimando un 1% de incorporación de nitrógeno en el material [48].

Finalmente en 2012, Shinde *et al.* sintetizaron películas de ZnO dopado con N (óptimo 10% N) por vía spray pirólisis usando acetato de zinc y acetato de amonio, en este trabajo se mejoró la actividad fotocatalítica con respecto al ZnO sin dopar en la degradación de tolueno (remoción 70% COT) en 4 h bajo radiación solar, la presencia de N presente en las películas se comprobó indirectamente a través de sus propiedades térmicas y electroquímicas [49].

### 2.3. Determinación de picloram y 2,4-D

En 2003 Lee *et al.* realizaron la degradación fotocatalítica de picloram con  $\text{TiO}_2$  siguiendo la concentración del herbicida mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) empleando las siguientes condiciones de análisis, una columna C8, con detector de arreglo de diodos ( $\lambda = 225 \text{ nm}$ ) y con una fase móvil de fosfato de sodio 13 mM, pH 3:metanol (80:20), con un flujo de 0.25 mL/min, comprobando que mediante estas condiciones es posible la determinación de este compuesto [50].

En 2012 Aronne *et al.* siguieron la degradación catalítica de 2,4-D a través de HPLC utilizando una columna C18, detector de arreglo de diodos usando una  $\lambda = 225$  nm y una fase móvil de acetonitrilo:buffer de fosfato 0.1% a pH 2.0 (50:50), con un flujo de 1 mL/min, logrando la determinación de este herbicida de la misma manera que con picloram [51].

#### 2.4. Sistemas de análisis en flujo

Pramauro *et al.* en 2001, realizaron el seguimiento de la degradación fotocatalítica de dicamba con  $\text{TiO}_2$  empleando un sistema de inyección en flujo (FIA) con detección UV-Vis; con la capacidad de muestreo del sistema en línea cada 4 minutos, además de integrar un filtro para separar el catalizador y realizar la determinación espectrofotométrica dentro del sistema; adicionalmente realizaron análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a masas (HPLC) para complementar el estudio, determinando los intermediarios de reacción y el carbono orgánico total (COT) [52].

En 2009 Masini *et al.* emplearon un método de análisis en flujo secuencial (SIA) para el seguimiento de la reacción y la dosificación de reactivos en el proceso Fenton, con aplicación en la degradación del colorante rojo de alizarina (RA), en el cual se dosificaron las cantidades de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso. Las muestras se tomaron cada dos minutos y el sistema tenía acoplado un detector espectrofotométrico UV-Vis para monitorizar la concentración del

colorante. La técnica en flujo presentó la ventaja de un bajo consumo de reactivos [53].

Finalmente en 2013 Chávez-Moreno *et al.* desarrollaron un método para la determinación de los herbicidas dicamba y 2,4-D simultáneamente durante su degradación fotocatalítica usando  $\text{TiO}_2$  y radiación UV (254 nm); este proceso se llevó a cabo utilizando un sistema MSFIA acoplado a un sistema de separación cromatográfica empleando una columna monolítica C18 y un detector UV (210 nm), en donde se tenía una frecuencia de muestreo de tres muestras por hora, con la ventaja del bajo consumo de muestra y reactivos durante el análisis de las muestras [54].

## 2.5. Revisión crítica de la literatura

En base al análisis de la literatura que se expone, no se encuentran evidencia a la fecha donde se trate la mezcla de herbicidas propuestos en este trabajo por fotocatalisis heterogénea usando  $\text{ZnO}$  modificado con nitrógeno bajo radiación visible, y su preparación por la técnica de sol-gel, además de que estos contaminantes solo se han degradado de manera individual por otros tipos de tratamientos. Se encontraron algunos trabajos donde aplicaron procesos electroquímicos, los cuales a pesar de tener un amplio uso y versatilidad siguen teniendo inconvenientes debido al alto consumo de reactivos (método Fenton), además de que por fotocatalisis heterogénea usando  $\text{TiO}_2$  es necesario la aplicación de radiación UV para su activación.

En los trabajos citados se muestra que es posible llevar a cabo el seguimiento de los herbicidas de estudio mediante HPLC con detección espectrofotométrica, así como también realizar el seguimiento de una degradación fotocatalítica por medio de los sistemas de análisis en flujo, reduciendo así el costo por análisis mediante un menor consumo de reactivos y muestra, haciéndolo un proceso sustentable.

Los trabajos citados donde acoplan un sistema de análisis en flujo para el seguimiento de una reacción de degradación indican buenos resultados, ya que hacen eficiente el monitoreo de la concentración de herbicidas y colorantes durante una reacción de degradación, ya sea a través del proceso Fenton o por medio de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo, no se ha reportado la aplicación de un método cromatográfico multijeringa (MSC) acoplado a un reactor fotocatalítico para el monitoreo en tiempo real durante la etapa de degradación de los herbicidas 2,4-D y picloram en mezcla.

Por otra parte, algunos trabajos citados muestran el efecto positivo en la eficiencia de la actividad fotocatalítica, al dopar el  $\text{TiO}_2$  con nitrógeno mediante el método sol-gel, lo que indica que este método de síntesis puede ser utilizado para la modificación de  $\text{ZnO}$  con N. Teniendo en cuenta que no existen reportes donde obtengan este catalizador en polvo mediante el método sol-gel, ni la evaluación fotocatalítica con luz visible de efluentes que contengan la mezcla de los herbicidas de estudio; además de que se llevará a cabo la monitorización

en tiempo real del proceso de degradación en un reactor fotocatalítico acoplado al sistema MSFIA.

## 2.6. Aportación Científica

La aportación científica de este trabajo consiste en mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO a través de la incorporación de nitrógeno mediante un método de síntesis suave como la vía sol-gel, evaluar de una forma automatizada el proceso de la degradación de dos herbicidas de interés ambiental, picloram y 2,4-D, implementando un método cromatográfico de análisis en flujo multijeringa para seguir la degradación fotocatalítica en línea, empleando un bajo consumo de reactivos y muestra.

## 2.7. Hipótesis

El catalizador ZnO modificado con nitrógeno degrada completamente a los herbicidas 2,4-D y picloram mediante fotocátalisis heterogénea empleando luz visible como fuente de radiación.

## 2.8. Objetivo General

Sintetizar el catalizador ZnO modificado con nitrógeno para la degradación fotocatalítica de 2,4-D y picloram con radiación visible, y realizar el seguimiento de la reacción a través del sistema automatizado MSFIA.

## 2.9. Objetivos Específicos

- Sintetizar por vía sol-gel el ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%).
- Caracterizar morfológica y estructuralmente el ZnO y ZnO-N.
- Realizar las degradaciones bajo luz visible, de los herbicidas en mezcla utilizando ZnO y ZnO-N.
- Implementar el sistema para la separación y determinación de los herbicidas a través de la cromatografía multijeringa de baja presión.
- Monitorizar la degradación por el sistema MSFIA acoplado al reactor fotocatalítico.
- Determinar la disminución del Carbono Orgánico Total (COT) durante el proceso.
- Identificar los principales subproductos de degradación de los herbicidas de estudio por espectrometría de masas.

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. SÍNTESIS SOL-GEL

El ZnO fue sintetizado mediante el método sol-gel, a partir de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker 99.6%), agua destilada e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 50% v/v, Reactivos Monterrey).

La síntesis para obtener 5 g de ZnO se llevó a cabo en un matraz bola de tres bocas de 500 mL, en donde se disolvieron 13.54 g de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 250 mL de agua destilada, se mantuvo una agitación constante y se añadió gota a gota  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un valor de pH de 8.5, el cual se midió con un potenciómetro Orion 720 A+ (Thermo Electron Corporation).

Después de este paso se obtuvo el gel en el sistema, el cual se dejó envejecer 72 h para posteriormente llevarlo a la etapa de evaporación en una plancha de calentamiento durante 8 h obteniendo el sólido denominado gel fresco, éste se lavó con agua caliente y se secó en una estufa a  $80^\circ\text{C}$ . Finalmente el gel fresco se llevó a calcinar a  $400^\circ\text{C}$  durante 5 h con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  para obtener el catalizador ZnO.

### 3.1.1. Modificación de ZnO con nitrógeno

Se modificó el material ZnO a través de la incorporación de urea (Sigma Aldrich 99%) al sistema de reacción como fuente de nitrógeno en el paso de hidrólisis justo después de añadir el acetato de zinc a los 250 mL de agua destilada, una vez incorporado se procedió a añadir el hidróxido de amonio hasta alcanzar pH de 8.5.

Los pasos siguientes fueron similares a los empleados en la síntesis de ZnO, donde se mantuvo la temperatura de calcinación en 400°C durante 5 h, para evitar la posible pérdida del nitrógeno añadido por volatilización [55].

De esta manera se sintetizaron catalizadores a diferentes porcentajes teóricos de incorporación de nitrógeno (15, 20, 25 y 30%) en el ZnO, tomando como referencia que en la reacción sol-gel para ZnO se obtienen 5 g de catalizador.

### 3.2. Caracterización

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, análisis de área superficial (BET) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

### 3.2.1. Difracción de rayos X

Esta técnica consiste en la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino, en este método los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando los patrones de difracción, a partir de estos patrones se puede determinar las fases cristalinas presentes en una muestra [56].

Con el objetivo de identificar la fase cristalina de los catalizadores sintetizados en este trabajo, estos se analizaron mediante difracción de rayos X en un equipo Siemens D5000 utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron en un rango de 5 a 90 $^{\circ}$  con un tamaño de paso de 0.05 $^{\circ}$ .

### 3.2.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)

Esta técnica se basa en que, un haz de electrones llega a la muestra y realiza un barrido puntual sobre la misma, esta interacción es detectada y transformada a una señal electrónica que se proyecta en un tubo de rayos catódicos lo que da como resultado la visualización de una imagen.

El análisis por microscopía electrónica de barrido también permite realizar microanálisis cualitativo y cuantitativo para conocer la composición química de los materiales sólidos, al hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra este arranca electrones de capas más internas de los átomos con los que interaccionan, el átomo queda en un estado ionizado y un electrón de capas más externas pasa a ocupar el hueco que se generó, el átomo emite radiación de rayos X para volver a su estado fundamental, esta emisión es característica para cada elemento [57].

El microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X puede llevarse de manera puntual, por zonas y áreas, también es posible realizar un mapeo para cubrir en su totalidad el área a analizar y obtener un resultado promedio del microanálisis.

Los catalizadores fueron analizados por microscopia electrónica de barrido y análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, con el objetivo de observar la morfología de cada material y analizar su composición elemental; las mediciones se realizaron en un equipo Jeol JSM- 6701F utilizando alto vacío y un voltaje de 20 kV.

### 3.2.3. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

Se empleó la técnica de espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa para poder calcular la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de cada catalizador

sintetizado y así definir el efecto de la incorporación del nitrógeno en la Eg del catalizador conforme se aumenta la concentración de nitrógeno en el material,. Para llevar a cabo estas mediciones se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific acoplado con una esfera de integración.

#### 3.2.4. Análisis superficial.

Para determinar el área superficial de cada catalizador se utilizó el método BET (Brunauer Emmett Teller) realizando mediciones de fisisorción de nitrógeno en las muestras de los catalizadores en un equipo Quantachrome Instruments modelo AUTOSORB-1, empleando celdas de 9 mm a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 24 h a 200°C.

#### 3.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica superficial que se basa en la incidencia de rayos X a una muestra la cual provoca que electrones de diferentes capas del material escapen, al mismo tiempo se mide la energía cinética de estos, lo cual nos da información acerca de la estequiometría, estado químico y estructura electrónica de los elementos presentes en la muestra.

Se realizaron análisis por XPS con el propósito de identificar y cuantificar el nitrógeno presente en el catalizador modificado; para estos análisis se utilizó

una fuente de rayos X Microfocus XRC 100 de Al con un voltaje de 14.5 kV, un analizador de electrones Phoibos 150 WAL (Wide Angle Lenth) y un monocromador de rayos X Focus 500.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de  $10^{-6}$  torr. Para alcanzar el ultra-alto vacío cuya operación es lenta, oscilando entre 8 a 10 h.

La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un portamuestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.

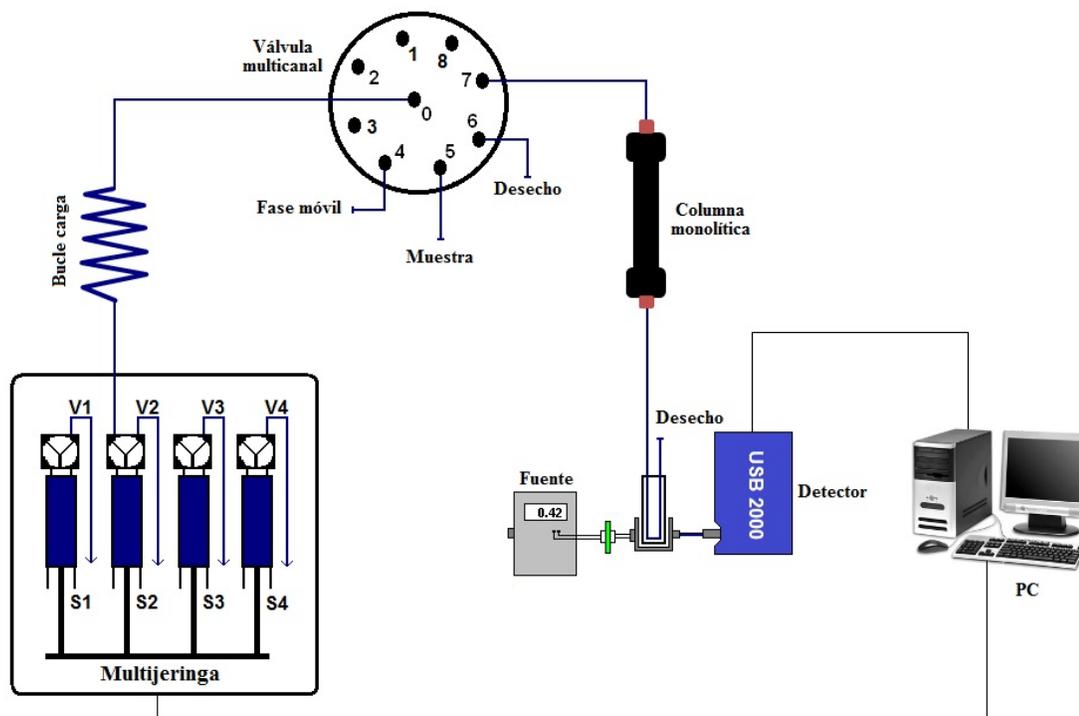
### 3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los catalizadores ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%) fue evaluada en la degradación de la mezcla de herbicidas ácido 2,4-D (Spectrum 98%) y picloram (Fluka 99.6%) en una relación de concentración de 20 y 5 mg/L bajo radiación visible utilizando una lámpara Phillips de 25 W; las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en una caja cerrada en un vaso de precipitado con volumen de 200 mL en agitación constante a un pH de 7 y se siguió la degradación durante cuatro horas y media a través del sistema MSFIA.

### 3.3.1. Sistema de análisis en flujo multijeringa (MSFIA)

Se desarrolló un método cromatográfico en un sistema de análisis en flujo multijeringa (MSFIA) el cual consta de un módulo de válvulas y jeringas acoplado a una columna cromatográfica monolítica tipo C18 (Monolithic Onyx C18 Phenomenex 25x4.6 mm) junto a un detector UV-Vis de dispositivo de acoplamiento de carga (CCD), este sistema permite la toma de muestra directamente del reactor fotocatalítico para el seguimiento en línea de la degradación de la mezcla de herbicidas.

El sistema cromatográfico MSFIA (Figura 5) permite el desarrollo de métodos cromatograficos para el monitoreo en tiempo real de las degradaciones fotocatalíticas, dicho sistema se controla a través del software AutoAnalysis Station v5.0, en el cual se desarrolló el método para la separación y cuantificación de los dos herbicidas en estudio.



**Figura 5.** Sistema en flujo MSFIA acoplado a un sistema de detección UV-Vis

El sistema Cromatográfico MSFIA consistió en un módulo multijeringa y módulo de válvula multicanal; del módulo multijeringa se utilizó la jeringa S2 que se emplea para la toma de la fase móvil y de la muestra. En el módulo de válvula multicanal se utilizó la parte de válvula de selección múltiple (VS) y ésta tuvo la función de direccionar los flujos de la fase móvil y la muestra hacia la columna cromatográfica. Se dieron de alta en la configuración del sistema los puertos 4, 5, 6 y 7. En el puerto 4 entra la fase móvil, en el puerto 5 entra la muestra, tanto la muestra como la fase móvil una vez que son cargadas son dirigidas hacia el canal común que a su vez está conectado con el módulo multijeringa en la jeringa S2, el puerto 7 tiene la función de dirigir los flujos hacia la columna de separación, el puerto 6 fue utilizado como desecho para los cambios de las

diversas muestras analizadas. En la Tabla 2 se resumen los pasos del método, movimientos de las jeringas, velocidades y las posiciones de las válvulas en el método desarrollado para la separación cromatográfica.

**Tabla 2.** Método MSFIA separación cromatográfica

Pasos	Operación	Caudal (mL/min)	Posición de la válvulas de selección multicanal		
			4	5	7
1. Cargar muestra	Dispensa 0.6 mL	5.0	Off	Off	Off
	Carga 0.2 mL	5.0	Off	On	Off
2. Lectura espectrofotométrica					
3. Dispensar fase móvil	Dispensa 3.0 mL	1.0	Off	Off	On
	Carga 3.0 mL	10.0	On	Off	Off
4. Dispensar fase móvil	Dispensa 4.0 mL	1.0	Off	Off	On
	Carga 4.0 mL	10.0	On	Off	Off
5. Detener lectura espectrofotométrica					
6. Apagar válvulas	Carga 0 mL	0.0	Off	Off	Off

### 3.3.2. Análisis de Carbono Orgánico Total (COT)

Para determinar el grado de mineralización en las degradaciones fotocatalíticas correspondientes para cada catalizador se midió el COT durante las reacciones de degradación. Para realizar estas mediciones se usó un analizador de carbono orgánico total (TOC-V CSH) marca Shimadzu.

Esta técnica consiste en la medición del carbono orgánico total a través de la oxidación catalítica de la muestra, el CO<sub>2</sub> desprendido de esta reacción es medido por medio de un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) la concentración de CO<sub>2</sub> presente se relaciona con el carbono orgánico total,

separando el carbono inorgánico previamente mediante la acidificación de la muestra.

### 3.3.3. Espectrometría de masas

Se realizaron mediciones por espectrometría de masas a muestras tomadas durante las degradaciones por separado de picloram (5 mg/L) y 2,4-D (20 mg/L), con el objetivo de identificar los subproductos de reacción durante el proceso fotocatalítico. La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones (ionización por electroespray) a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga ( $m/z$ , triple cuadrupolo), y finalmente son detectados (Multiplicador de electrones o copa de Faraday).

Se utilizó un equipo AB Sciex API 4000 – LC/MS/MS con ionización por electroespray con un voltaje de -4500 eV, triple cuadrupolo, modo de trabajo negativo y en un rango de masas de 10 a 300 Da.

### 3.3.4. Cromatografía de exclusión iónica

Con el fin de complementar la información sobre los posibles ácidos carboxílicos generados durante el proceso fotocatalítico; se trabajó en el sistema cromatográfico utilizando un equipo YL9100 HPLC con una columna

Aminex HPX-87H de Bio-Rad (300x7.8 mm) con detección UV (210 nm) usando 14 mM de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como fase móvil a un caudal de 0.4 mL/min, analizando las muestras finales de la degradación de cada herbicida por separado bajo las condiciones fotocatalíticas propuestas.

#### 3.4. Disposición de residuos

Los residuos generados durante la realización del presente proyecto de investigación se clasificaron de acuerdo a las características de los mismos. Para tal fin se utilizarán los recipientes proporcionados por el departamento de manejo y control de residuos de laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, mismo que se asegurará de llevar a cabo las labores pertinentes de almacenaje previo a la disposición final de los residuos.

## CAPÍTULO 4

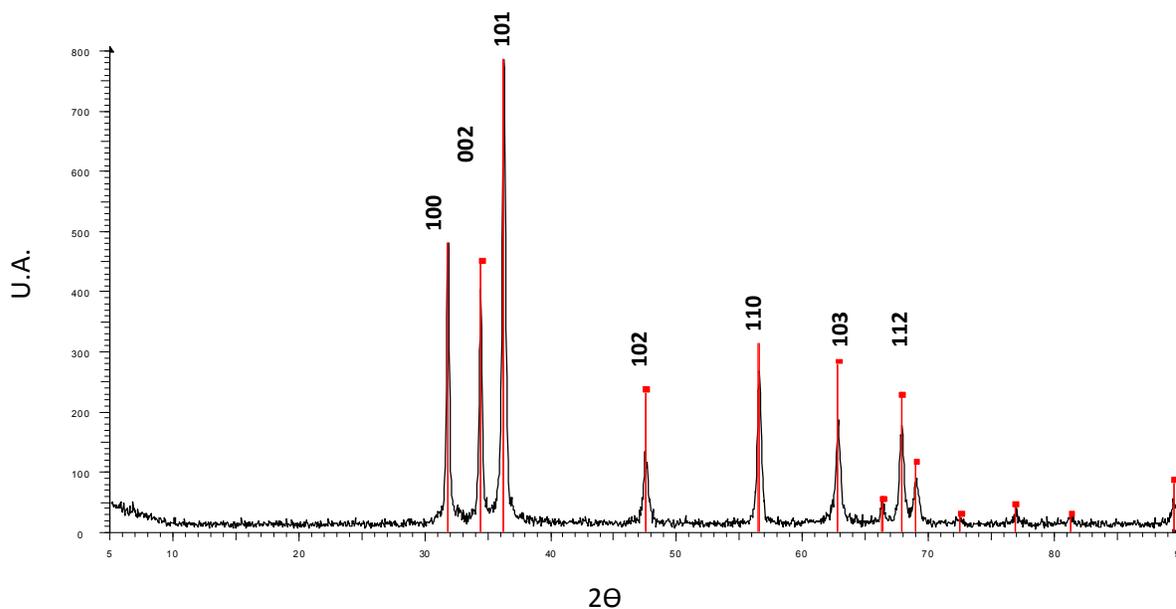
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. CARACTERIZACIÓN

##### 4.1.1. Difracción de rayos X

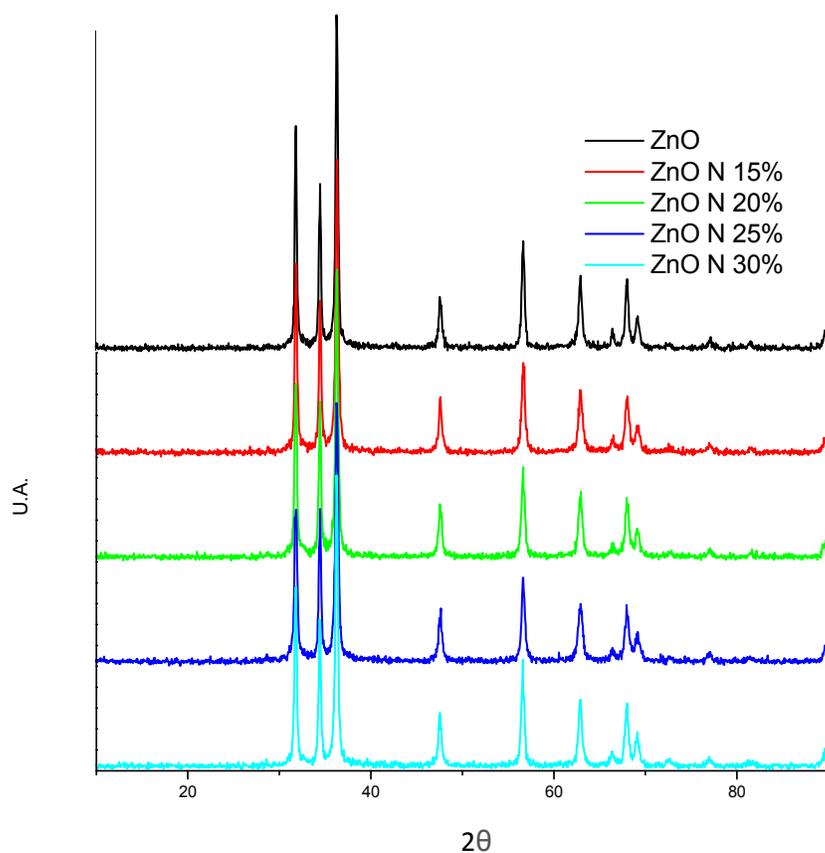
La síntesis de ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%) se realizó por el método sol-gel, tal y como se describe en el capítulo de materiales y métodos. La primer parte de la caracterización consistió en determinar la estructura cristalina de los catalizadores a través de análisis por difracción de rayos X, así como observar si existe alguna diferencia debido a la incorporación de nitrógeno en el catalizador ZnO.

En la Figura 6 se observa el difractograma correspondiente al catalizador ZnO, las líneas rojas representan el patrón de difracción correspondiente a la fase cristalina *wurzita* la cual es característica del ZnO y es el tipo de estructura más estable a temperatura ambiente [58].



**Figura 6.** Difractograma del catalizador ZnO obtenido vía sol-gel junto al patrón de difracción correspondiente a la fase *wurtzita*

En la Figura 7 se muestran los difractogramas correspondientes al ZnO y ZnO modificado con los diferentes porcentajes de nitrógeno. Éstos presentaron el mismo patrón de difracción correspondiente a la fase *wurtzita* lo cual indica que la modificación añadiendo urea a la síntesis no afecta el patrón de difracción del compuesto (Figura 6).



**Figura 7.** Difractogramas correspondientes a ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

A partir de los datos de cada difractograma en los diferentes catalizadores y tomando en cuenta el pico de mayor intensidad se calculó el tamaño de cristalito aplicando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{(K)(\lambda)}{(B)(\cos \theta_B)} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

t = tamaño del cristalito (nm).

K = constante dependiente de la forma del cristalito (0.89).

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X (nm).

$B$  = anchura del pico de maxima intensidad a media altura.

$\theta_B$  = ángulo de Bragg.

En la Tabla 3 se muestran los valores calculados de tamaño de cristalito para cada catalizador, aquí se hace notar que existe una disminución en el tamaño conforme aumenta la concentración de nitrógeno incorporado; el nitrógeno presente en los materiales provoca que los cristales de ZnO presenten un ordenamiento al azar e imperfecciones en la red diferente de cuando se tiene ZnO sin modificar, provocando un ensachamiento en los picos de difracción, este aumento en la anchura del pico de difracción es el que se toma para calcular el tamaño de cristalito ( $B$  = anchura del pico de maxima intensidad a media altura) [59]. Para el material ZnO el tamaño de cristalito fue de 36 nm mientras que los catalizadores a diferentes porcentajes de incorporación de nitrógeno de 15, 20, 25 y 30%, presentaron un tamaño de cristalito de 28 nm aproximadamente.

**Tabla 3.** Tamaño de cristalito para los catalizadores ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%) aplicando la fórmula de Scherrer

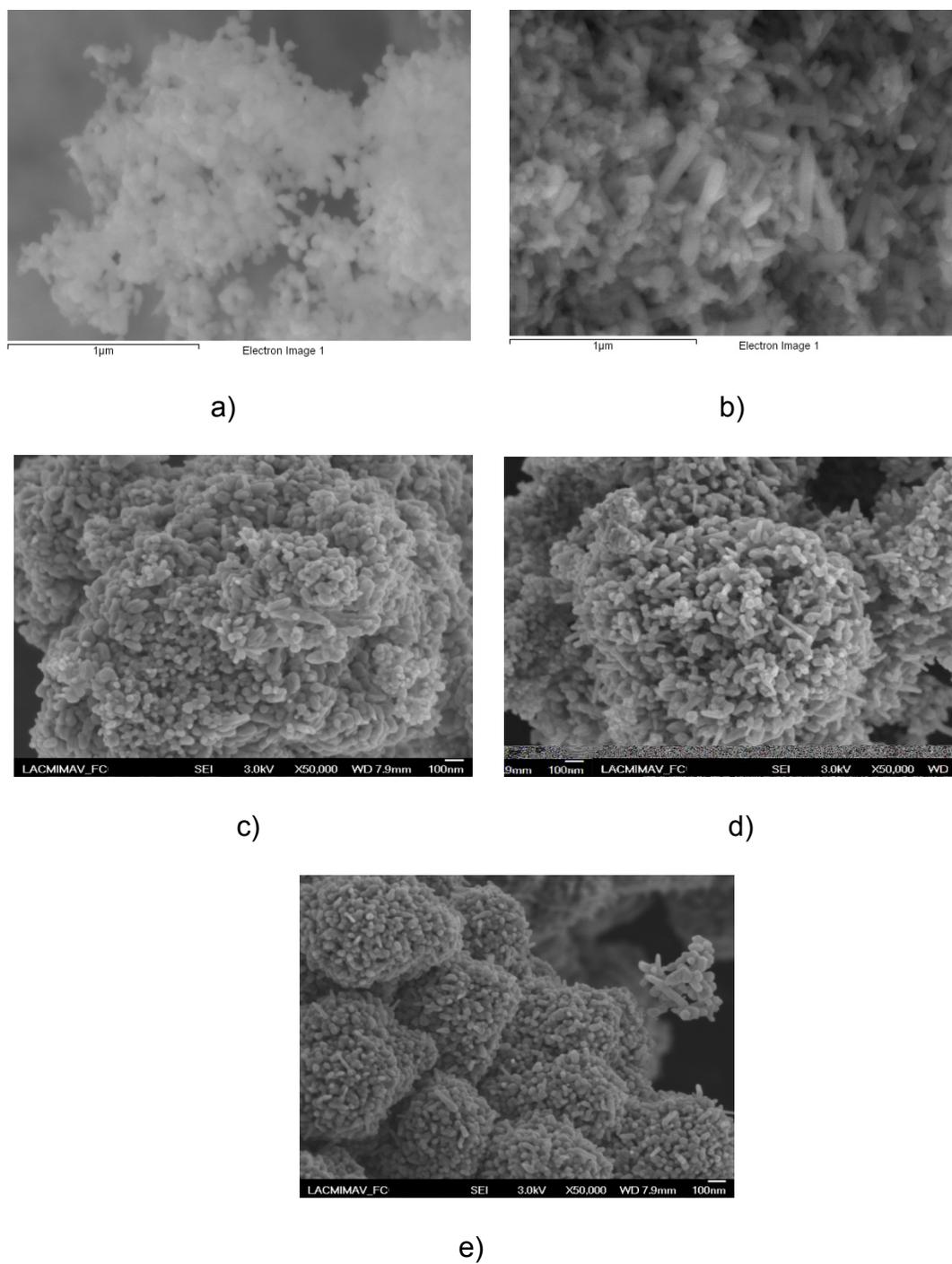
<b>Material</b>	<b>Tamaño cristalito (nm)</b>
ZnO	36.20
ZnO-N (15%)	31.13
ZnO-N (20%)	28.54
ZnO-N (25%)	27.63
ZnO-N (30%)	28.84

Al calcular los valores de tamaño de cristalito también se comprueba que existe un cambio en el catalizador al añadir nitrógeno al ZnO referente a una disminución en el tamaño de cristalito, como se mencionó anteriormente el pico de mayor intensidad que se toma de referencia para el cálculo aumenta su anchura, esto conforme aumenta la concentración de impureza añadida a los catalizadores, lo cual nos da indicio de que las propiedades del ZnO como semiconductor se pueden estar modificando debido a que este cambio es una señal de que el N este causando defectos en la red cristalina del material.

#### 4.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).

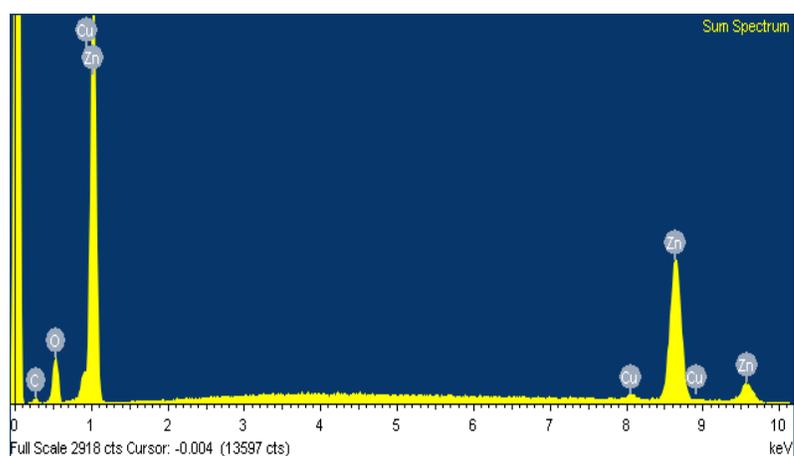
Los catalizadores se analizaron mediante SEM y EDX con el propósito de conocer su morfología, así como la composición elemental de cada uno de ellos, se usó una magnificación de 50,000X y se tomaron 7 puntos de análisis para cada muestra.

En la Figura 8 se muestran las micrografías tomadas a cada catalizador; en ellas se puede observar un cambio en la morfología de los materiales conforme aumenta la concentración de nitrógeno incorporado, mostrando una tendencia a una morfología de tipo acicular o varilla, de igual forma se puede ver que el tamaño de las partículas es de orden nanométrico, de aproximadamente entre 80 a 90 nm.

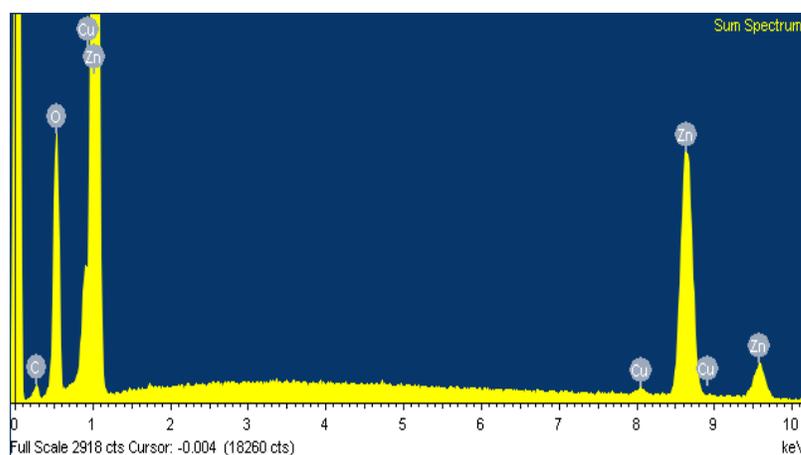


**Figura 8.** Micrografías de ZnO (a), ZnO-N 15% (b), ZnO-N 20% (c), ZnO-N 25% (d) y ZnO-N 30% (e)

Los espectros de emisión de EDS de los catalizadores (Figura 9) ZnO y ZnO-N modificado al 30%, presentan las señales características del Zn y del O solamente (análisis cualitativo), la presencia de nitrógeno no se pudo detectar debido posiblemente a que la concentración real incorporada en el catalizador es muy baja, aún cuando se ha añadido 30% de N (concentración teórica), además de que la línea de emisión del N es más débil debido a que es un elemento más ligero y su posición es cercana a la del Zn lo cual podría interferir en la señal.



a)



b)

**Figura 9.** Espectros de emisión por EDS de ZnO (a) y ZnO-N 30% (b)

#### 4.1.3. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa.

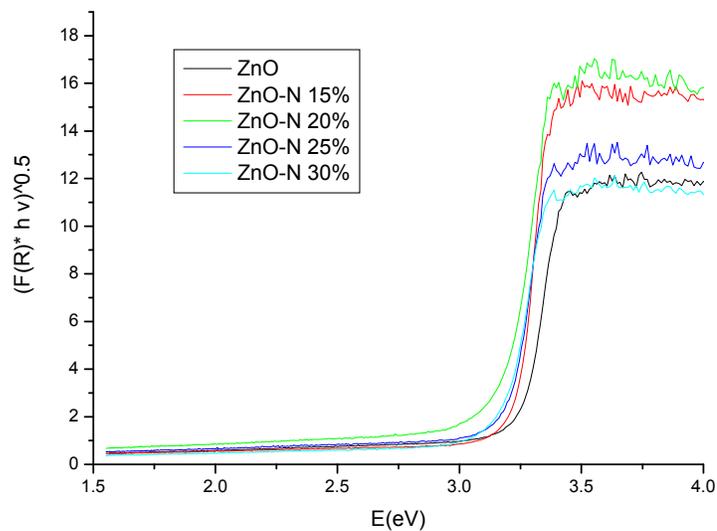
Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa para determinar el valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ). A partir de los datos de reflectancia obtenidos del espectro registrado en un rango de 250 a 800 nm se aplicó la función de Kubelka-Munk modificada [60].

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2(R_\infty)} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\left( (R(F))(E) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Siendo  $F(R)$  la función de reflectancia difusa, tomando en cuenta que cuando la profundidad de la muestra es infinita se define como  $R_\infty$ . Los valores de  $E_g$  fueron obtenidos al graficar la función modificada de Kubelka-Munk (Ec. 3) en función de la energía de luz absorbida ( $E$ , eV) extrapolando una línea recta en el cambio de pendiente hacia el eje de la abscisa.

En la Figura 10 se puede observar a los diferentes catalizadores tratados bajo las condiciones antes mencionadas, se observa un desplazamiento hacia valores de  $E$  más bajos conforme se aumenta la modificación con nitrógeno en el ZnO, esta tendencia nos indica que el nitrógeno está modificando las bandas de valencia y de conducción ocasionando que la banda de energía prohibida sea más estrecha.



**Figura 10.** Función de Kubelka-Munk modificada vs Energía para ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

Una vez obtenidos los valores de  $E_g$  se calcula la longitud de onda ( $\lambda$ , nm) correspondiente a cada catalizador usando la ecuación:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

$h$  = constante de Planck ( $4.13 \times 10^{-15}$  eV/s).

$c$  = velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s).

$E$  = energía en eV.

En la Tabla 4 se presentan los valores de  $E_g$  y su correspondiente valor de longitud de onda para cada catalizador, en el cual de acuerdo a los valores obtenidos y conforme se incrementa el porcentaje de nitrógeno sobre ZnO se presenta un desplazamiento batocrómico hacia la región del espectro visible y a partir del 20% de modificación se llega a un máximo ya que los catalizadores modificados entre el 25 y 30%, presentan valores de  $E_g$  de aproximadamente 2.9 eV.

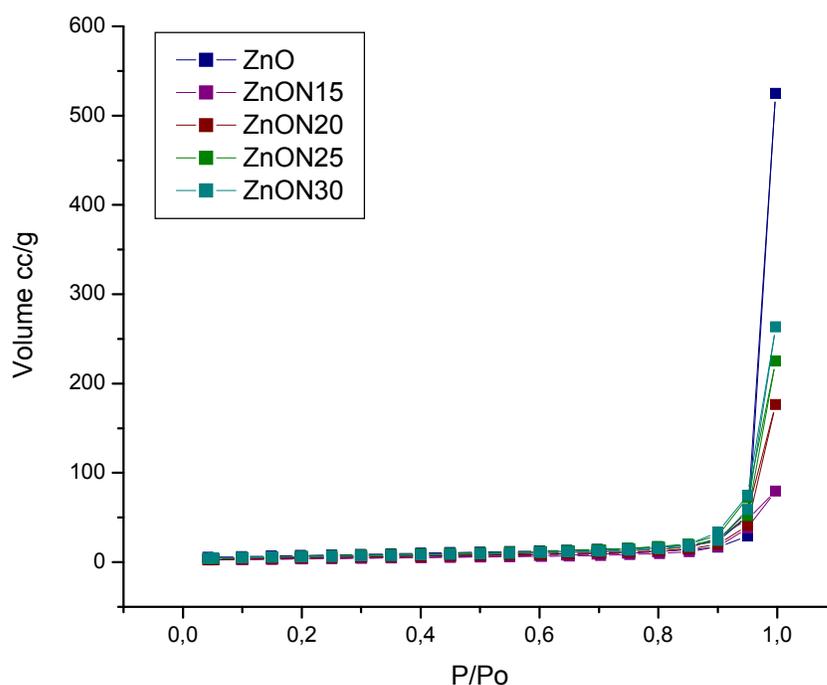
Estos resultados nos indican que a partir de la modificación al 20%, el N que es incorporado al material ya sea de manera sustitucional o intersticial está llegando a un valor límite.

**Tabla 4.** Valores de  $E_g$  y  $\lambda$  para los catalizadores ZnO y ZnO-N

<b>Catalizador</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>
ZnO (sol-gel)	3.06	405
ZnO-N (15%)	2.97	417
ZnO-N (20%)	2.85	435
ZnO-N (25%)	2.90	428
ZnO-N (30%)	2.87	432

#### 4.1.4. Análisis superficial

A partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  de los catalizadores se realizó el cálculo de los valores de área superficial mediante el método BET. En la Figura 11 se muestran las isotermas de adsorción de cada catalizador, en donde se observa que no presentan ciclo de histéresis, lo cual indica que los materiales no presentan una superficie porosa, y corresponden a una isoterma del tipo II según la IUPAC la cual es característica de sólidos macroporosos o no porosos y en el caso de los catalizadores sintetizados esto es indicativo de una adsorción física en multicapa [61].



**Figura 11.** Isotermas de adsorción de los catalizadores ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

Una vez conocida la cantidad de  $N_2$  adsorbido y el área que ocupa cada una de estas moléculas de gas es posible estimar el área superficial, de esta manera se obtuvieron dichos valores, los resultados se muestran en la Tabla 5.

De acuerdo a los valores obtenidos se observa que el catalizador modificado al 20% presenta el valor de área superficial semejante al ZnO sin modificar sin embargo, el modificado al 15% sufre una disminución en su valor de área superficial y solamente los catalizadores modificados al 25 y 30% presentan un incremento en su área superficial con respecto al ZnO, lo cual puede favorecer la actividad fotocatalítica de éstos semiconductores con respecto al ZnO sin modificar.

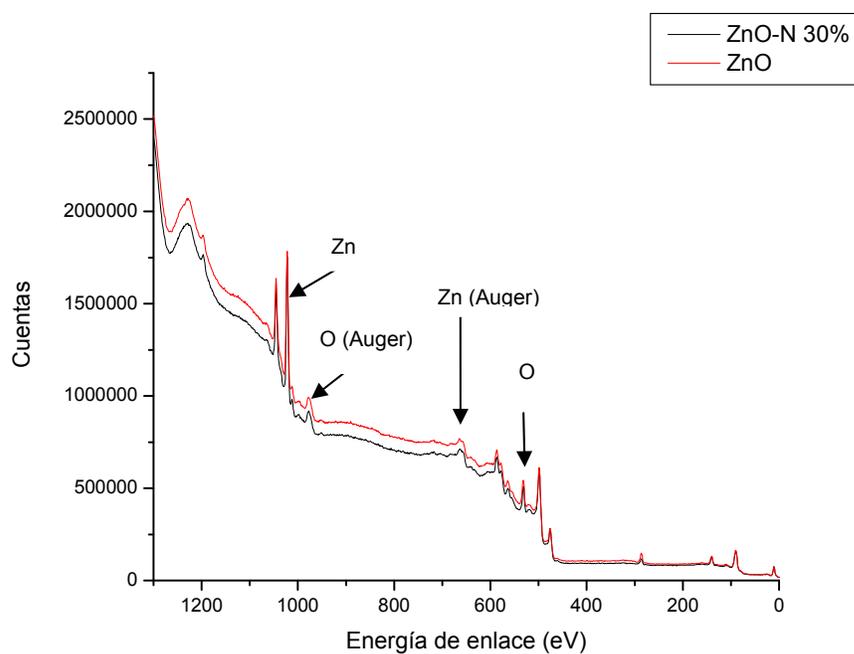
**Tabla 5.** Valores de área superficial (BET) del ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

<b>Material</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
ZnO	18.5
ZnO-N (15%)	13.8
ZnO-N (20%)	18.7
ZnO-N (25%)	25.8
ZnO-N (30%)	22.0

#### 4.1.5. Análisis por Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X fue empleado para determinar la presencia de nitrógeno en el catalizador modificado. A través de esta técnica también es posible estimar el porcentaje real incorporado de nitrógeno en el ZnO, además de dar información de los elementos que pueden estar enlazados y la estequiometria del compuesto.

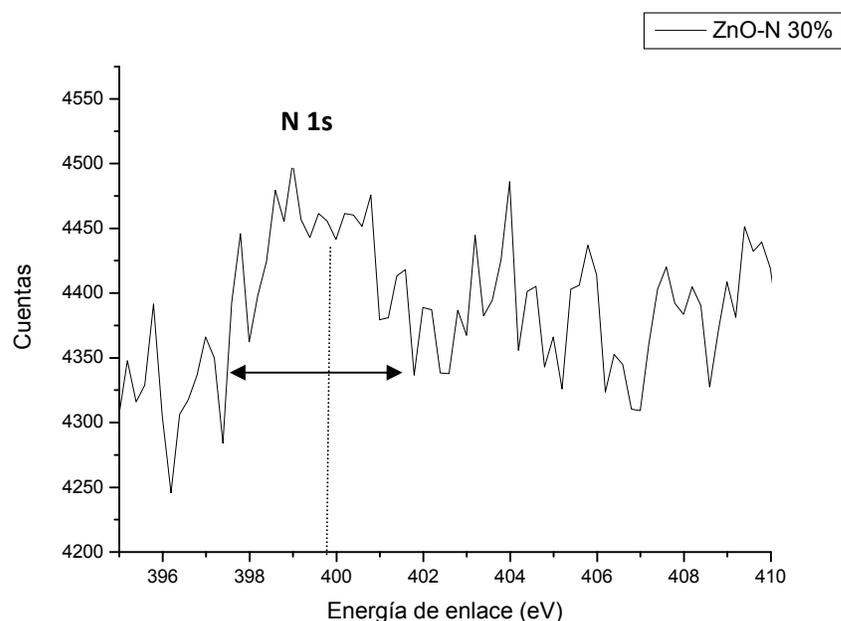
En la Figura 12 se muestran los espectros de XPS de los catalizadores ZnO y ZnO-N al 30% de modificación, indicando las señales características del Zn y O a 1032 y 532 eV, respectivamente; así como sus principales señales Auger.



**Figura 12.** Espectros XPS de ZnO y ZnO-N al 30% de modificación

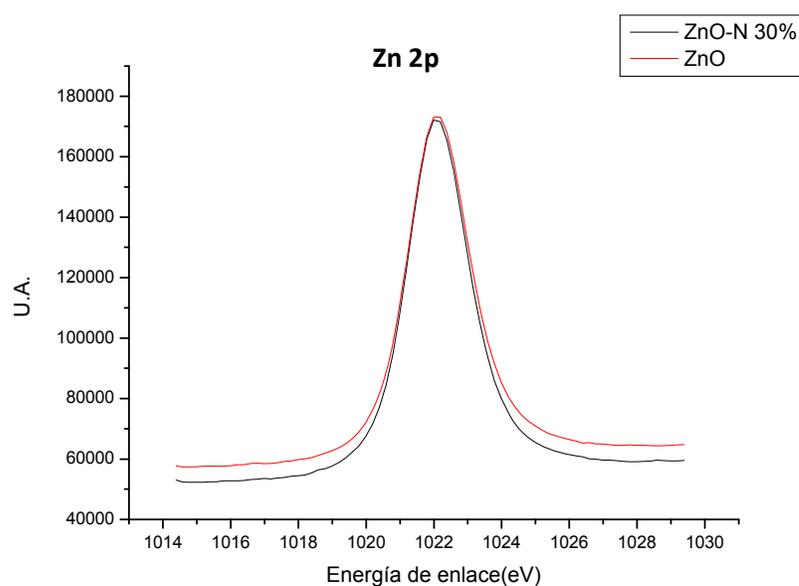
Debido a que la señal del nitrógeno (400 eV) no se alcanza a apreciar en el espectro completo, se realizó el análisis solamente en el área de interés donde debería de aparecer esta señal, para obtener una mayor resolución.

El espectro correspondiente al área del nitrógeno se muestra en la Figura 13 donde se observa una señal entre 398 y 402 eV, la cual concuerda con lo reportado por Shifu *et al.* al identificar nitrógeno por medio de esta técnica [48]; de esta manera se comprueba la incorporación de nitrógeno en el catalizador ZnO-N modificado al 30%.

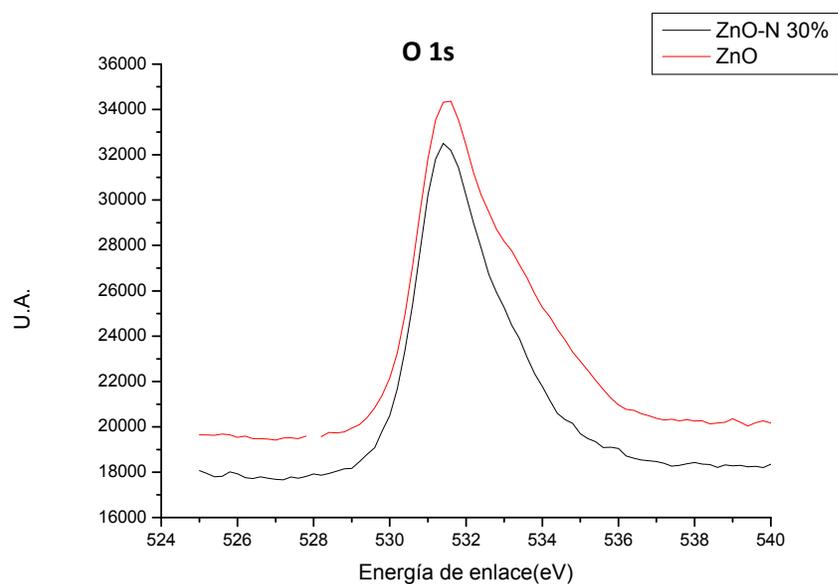


**Figura 13.** Espectro XPS del área del nitrógeno en ZnO-N modificado al 30% teórico

De la misma manera se realizó el análisis por área para las zonas del Zn y el O (Figura 14 y 15), para el ZnO y ZnO-N modificado al 30% con el objetivo de calcular los porcentajes atómicos (% at.) de cada elemento en ambos catalizadores y así conocer el porcentaje real de incorporación en el material modificado.



**Figura 14.** Espectro XPS del área del Zn en el ZnO y ZnO-N incorporado al 30% teórico



**Figura 15.** Espectro XPS del área del O en el ZnO y ZnO-N incorporado al 30% teórico

Con base en estos análisis se puede calcular el % atómico de cada elemento tomando en cuenta la intensidad del pico (en base al área) y el factor eficaz de fotoionización de cada elemento presente, como se muestra en la Ec. 5 y 6 para el ZnO.

$$O\% = \frac{I_O/S_O}{I_O/S_O + I_{Zn}/S_{Zn}} \times 100 = 50.95\% \quad (\text{Ec. 5})$$

$$Zn\% = \frac{I_{Zn}/S_{Zn}}{I_O/S_O + I_{Zn}/S_{Zn}} \times 100 = 49.05\% \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

$I$  = intensidad de la señal tomada a partir del área del pico.

$S$  = factor eficaz de fotoionización (factor que indica el número de fotoelectrones generados por número de fotones que golpean la muestra para determinado elemento).

Con base en los porcentajes obtenidos para el ZnO se confirma que la estequiometría del compuesto, ya que esto concuerdan con la relación 1:1, que es exactamente la estequiometría del material de partida.

De manera similar se calcularon los % atómico para el ZnO-N como se presenta a continuación en las Ec. 7, 8 y 9.

$$N \% = \frac{I_N / S_N}{I_N / S_N + I_O / S_O + I_{Zn} / S_{Zn}} \times 100 = 0.90 \% \quad (\text{Ec. 7})$$

$$O \% = \frac{I_O / S_O}{I_N / S_N + I_O / S_O + I_{Zn} / S_{Zn}} \times 100 = 46.41 \% \quad (\text{Ec. 8})$$

$$Zn \% = \frac{I_{Zn} / S_{Zn}}{I_N / S_N + I_O / S_O + I_{Zn} / S_{Zn}} \times 100 = 52.68 \% \quad (\text{Ec. 9})$$

De acuerdo al cálculo para el ZnO-N incorporado al 30%, se observa que existe un porcentaje real de incorporación de nitrógeno de aproximadamente 0.9%, esto puede ser la razón por la que el nitrógeno no pudo ser detectado por el análisis EDS, ya que se encuentra a muy baja concentración aunado a que solo tiene una línea de emisión y ésta es de menor intensidad, además de que las señales de Zn y O presentan una alta intensidad y disminuyen la posibilidad de que pueda ser detectado.

Además de la información cualitativa sobre la estequiometría del material analizado, la técnica de XPS puede indicar la manera en que el nitrógeno puede estar enlazado en el ZnO, esto basada en la posición de los picos de Zn y O de cada material.

Como se observa en la Figura 15 la señal del O sufre un corrimiento químico en el espectro de ZnO-N modificado al 30% con respecto al ZnO sin modificar, lo cual indica que el nitrógeno está ocasionando un cambio en el enlace químico de este elemento, caso contrario en la señal del Zn (Figura 14), donde no sufre ningún cambio en su espectro al comparar entre el material modificado y el ZnO sin modificar.

Adicional a esto se ha reportado que la señal de N obtenida en XPS a 400 eV se atribuye al enlace N-O [62], lo cual se relaciona al efecto de corrimiento señalado.

Este efecto junto con la disminución en el porcentaje de O calculado en la Ec. 8 indica que la incorporación de N en el ZnO, puede estar llevándose a cabo de manera sustitucional, reemplazando al oxígeno en la red cristalina, lo cual es reportado por varios autores en trabajos previos [63,64].

Está reportado que el N puede estar dentro de la red del ZnO como sustituyente de dos formas: como nitrógeno atómico en los sitios del oxígeno ( $N_o$ ) actuando como aceptor de electrones, o como nitrógeno molecular en los sitios del oxígeno actuando como donador. Debido a que el enlace N-N es más fuerte que el Zn-N el nitrógeno molecular tiende a escapar del material durante la etapa de calcinación siendo esta la principal razón por la cual la concentración de N decrece significativamente después de la etapa de calcinación [65].

Por esta razón el nitrógeno incorporado en el ZnO actúa como aceptor de electrones, cambiando la naturaleza del semiconductor de tipo "n" a tipo "p", lo cual se comprueba con los resultados mostrados con anterioridad, donde observamos una disminución en la  $E_g$ , y una disminución en el tamaño del cristalito, ocasionada por los defectos sustitucionales del N en la red cristalina del material, estos resultados junto con los análisis por XPS son evidencias de la transición que ocurre al cambiar el tipo de semiconductor [66].

En resumen cada técnica de caracterización utilizada en este trabajo permite conocer los cambios que ocurren en el ZnO al incorporar nitrógeno a la estructura, provocando cambios en la cristalinidad, morfología, área superficial,

valor de energía de banda prohibida y finalmente mediante XPS se logra determinar la presencia y estequiometría en el ZnO-N incorporado al 30%.

En la siguiente sección se reporta la evaluación fotocatalítica de cada catalizador entablando una relación entre el nitrógeno incorporado y la eficiencia en la degradación de una mezcla de herbicidas (2,4-D y picloram) en muestras sintéticas y mezcla comercial.

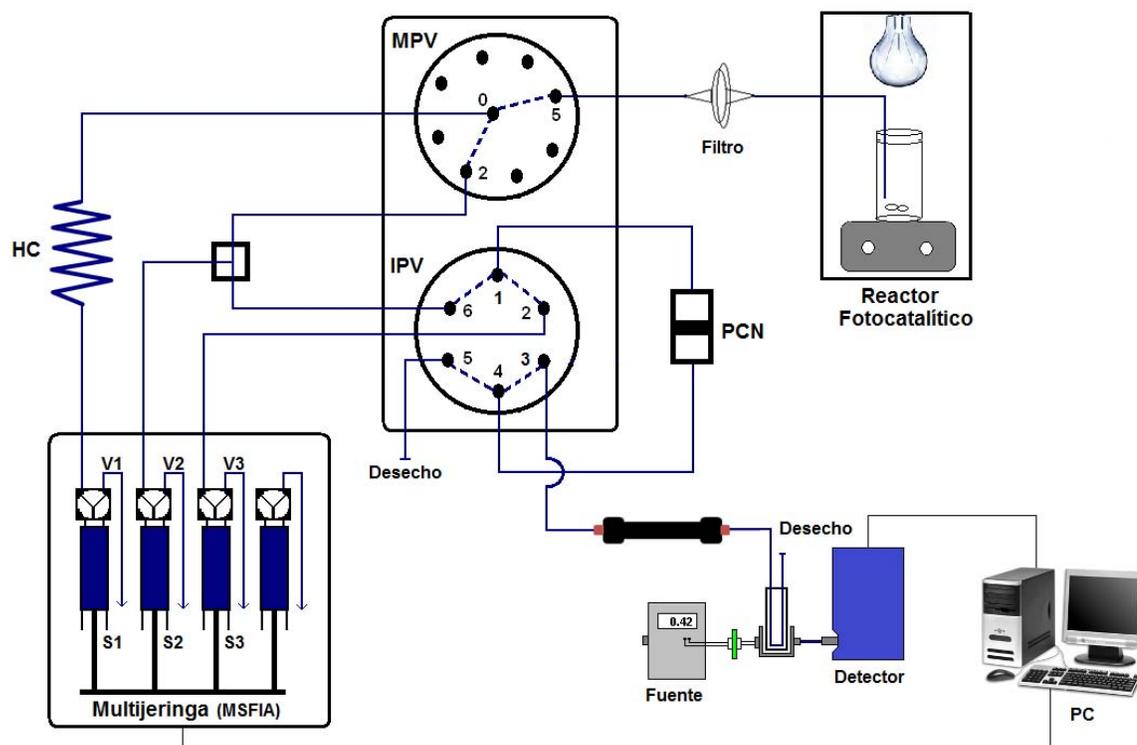
#### 4.2. Evaluación fotocatalítica de ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

La actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados se evaluó mediante la degradación de la mezcla de herbicidas (2,4-D y picloram), los cuales se usaron como contaminantes modelo tanto con estándares como con la mezcla comercial *Tordon 101*<sup>®</sup>, esta mezcla incluye a los herbicidas en una relación 4:1 2,4-D/picloram razón por la cual en las degradaciones con los estándares se mantuvo esta misma condición.

##### 4.2.1. Método cromatográfico multijeringa (MSC)

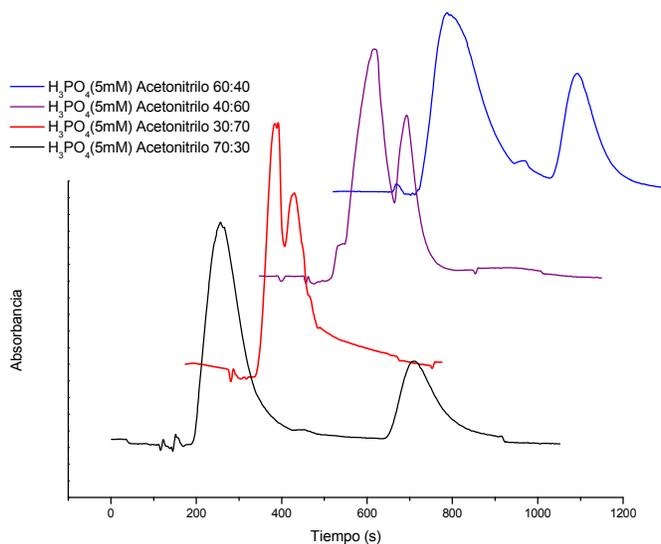
Se desarrolló un método cromatográfico multijeringa para la separación, detección y cuantificación de los herbicidas 2,4-D y picloram en el sistema de análisis en flujo MSFIA, con el propósito de seguir en tiempo real la degradación fotocatalítica de los herbicidas con cada catalizador modificado.

En la Figura 16 se puede observar el esquema del sistema cromatográfico multijeringa propuesto que se compone de un módulo multijeringa, módulo de válvulas de selección multicanal, columna cromatográfica monolítica C18, detección CCD que consta de una fuente con lámpara de deuterio y una computadora personal (PC), para el control, almacenamiento y tratamiento de los datos obtenidos se utiliza el software *AutoAnalysis v5.0*.



**Figura 16.** Esquema del sistema cromatográfico multijeringa del tipo MSFIA acoplado a un reactor fotocatalítico con fuente de radiación visible

En el sistema cromatográfico multijeringa se procedió a evaluar el efecto de la composición de la fase móvil para garantizar la mejor resolución y eficiencia en la separación y determinación de los dos herbicidas de estudio. En base a referencias bibliográficas se reporta el uso de una fase móvil constituida por ácido fosfórico (0.1%) y metanol [67], sin embargo, el empleo de metanol genera en el sistema burbujas y sobrepresión, por lo cual se utilizó como modificador orgánico acetonitrilo, obteniendo mejores resultados, por lo que se probaron diferentes relaciones de solvente y ácido fosfórico los cuales se presentan en la Figura 17.



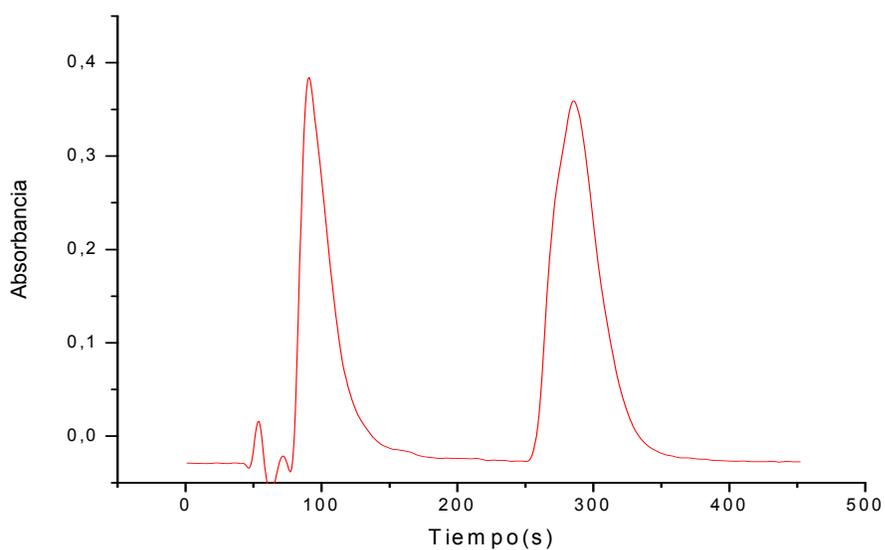
**Figura 17.** Efecto de la composición de fase móvil para la separación cromatográfica de picloram (10 mg/L) y 2,4-D (10 mg/L), caudal de 1 mL/min, longitud de detección 225 nm

Los cromatogramas obtenidos al evaluar las diferentes relaciones entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /acetonitrilo muestran que debido al carácter polar que presenta picloram y 2,4-D la relación 70:30 presenta una mejor resolución y eficiencia, caso contrario cuando se aumenta la fase orgánica en donde los dos analitos salen de la columna en tiempos similares impidiendo una separación adecuada.

En la Tabla 6 se muestran las condiciones bajo las cuales se logró una buena eficiencia y resolución de los cromatogramas para la mezcla de herbicidas 2,4-D y picloram.

**Tabla 6.** Condiciones cromatográficas para la determinación de 2,4-D y picloram

<b>Columna</b>	Monolítica C18 (25 x 4.6 mm)
<b>Volumen de inyección</b>	200 $\mu$ L
<b>Fase Móvil</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5 mM : ACN (70:30)
<b>Caudal</b>	1 mL/min
<b>Detector</b>	CCD ( $\lambda$ = 225 nm)



**Figura 18.** Cromatograma de 2,4-D a 25 mg/L ( $t_R$  = 5 min) y picloram a 6 mg/L ( $t_R$  = 2 min)

#### 4.2.2. Parámetros analíticos del método propuesto

Una vez seleccionadas las condiciones para la separación cromatográfica se procedió a realizar las curvas de calibración para cada uno de los herbicidas de estudio dentro del intervalo de concentraciones que obedecieran la ley de Lambert-Beer, dicho rango estuvo comprendido de 1.25 a 10 mg/L para picloram y de 5 a 40 mg/L para 2,4-D (Figura 19). La Tabla 7 muestra los parámetros analíticos obtenidos para la determinación de los herbicidas. El porcentaje de la desviación estándar relativa (%DSR) se determinó para dos niveles de concentración, (1.25 y 5 mg/L para la concentración baja, 10 y 40 mg/L para la concentración alta de picloram y 2,4-D, respectivamente). Como se observa, para el %DSR ningún valor sobrepasó el 5%, tal como lo recomienda la IUPAC para un método analítico. Además se determinaron los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) mediante el método de la IUPAC (Ec. 10 y 11), que indican que el método es más sensible para picloram que para 2,4-D.

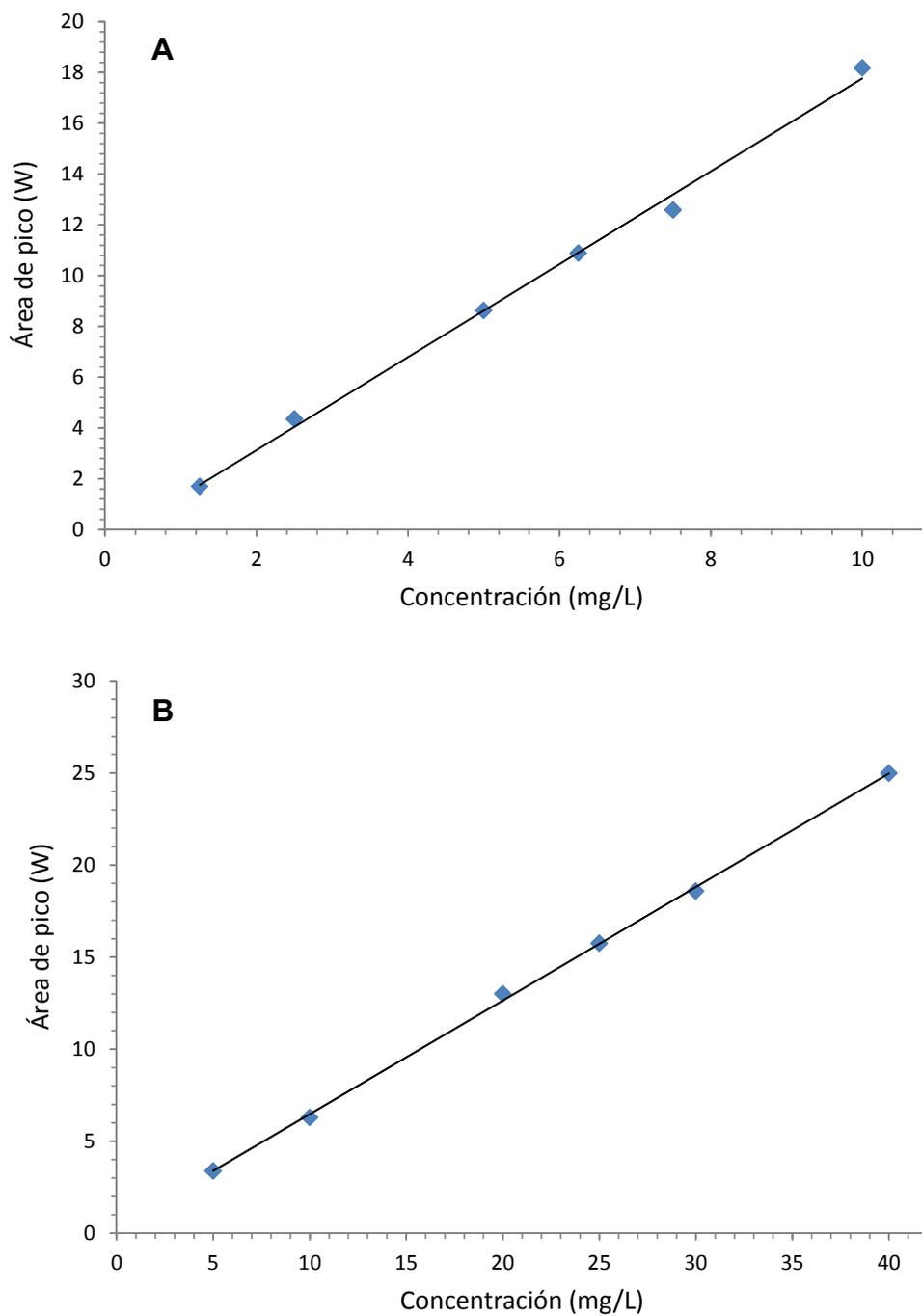
$$\text{LOD} = 3 \text{ Sb/m} \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\text{LOQ} = 10 \text{ Sb/m} \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde:

Sb = Desviación estándar de la lectura de 10 blancos reactivos a la longitud de onda de análisis.

m = Pendiente obtenida de la ecuación de la recta calculada a partir de la curva de calibración.



**Figura 19.** Curvas de calibración para A) picloram y B) 2,4-D en el sistema cromatográfico multijeringa, en el rango de 1.25 a 10 y 5 a 40 mg/L, respectivamente (longitud de onda de detección 225 nm)

**Tabla 7.** Parámetros analíticos en la determinación de picloram y 2,4-D en el sistema cromatográfico multijeringa ( $\alpha = 0.05$  y  $n = 3$ )

Parámetro	Picloram	2,4-D
Curva de calibración	$A = 1.830 [X] - 0.532$	$A = 0.617 [X] + 0.302$
Coefficiente de correlación (r)	0.9981	0.9996
Rango Lineal (mg/L)	1.25 – 10	5 – 40
LOD (mg/L)	0.6	1.1
LOQ (mg/L)	2.2	2.1
%DSR	1.25 mg/L = 4.5	5 mg/L = 3.3
	10 mg/L = 2.3	40 mg/L = 1.7

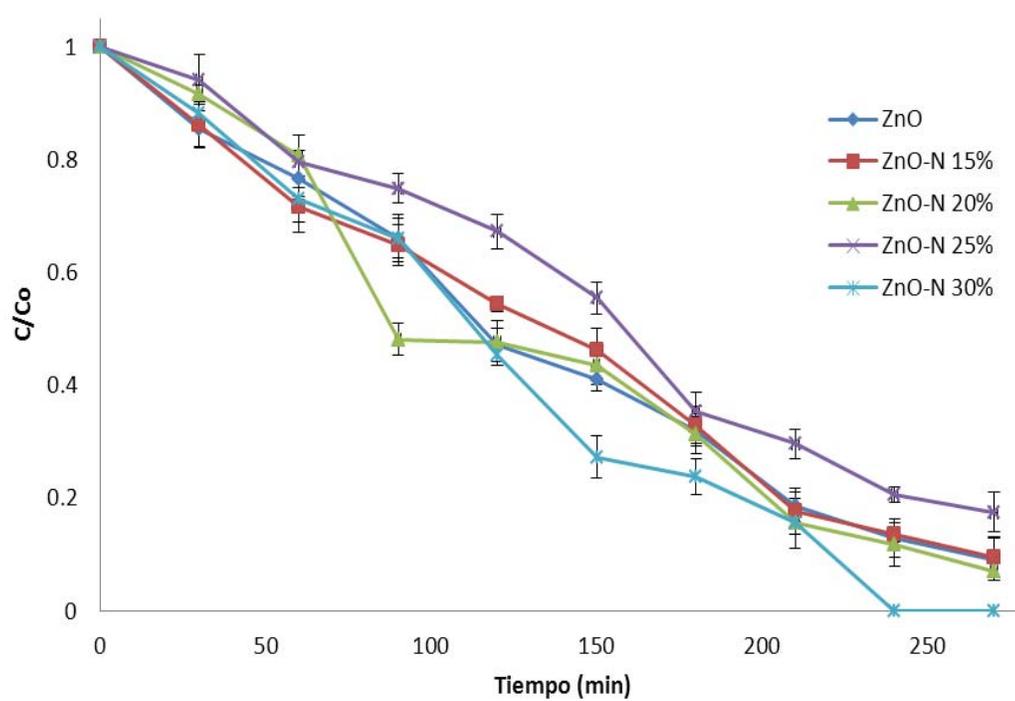
#### 4.2.3. Degradaciones fotocatalíticas

Los experimentos fotocatalíticos para evaluar la actividad de cada catalizador se realizaron en un reactor como el que se presenta en la Figura 20, en el cual se utilizó un volumen de 200 mL, 1 g/L de catalizador, pH de 7, concentración inicial de 20 y 5 mg/L de 2,4-D y picloram respectivamente en mezcla, bajo radiación visible mediante una lámpara marca Philips (350-700 nm, intensidad  $760 \text{ W/m}^2$ ) manteniendo el sistema ausente de luz del exterior.

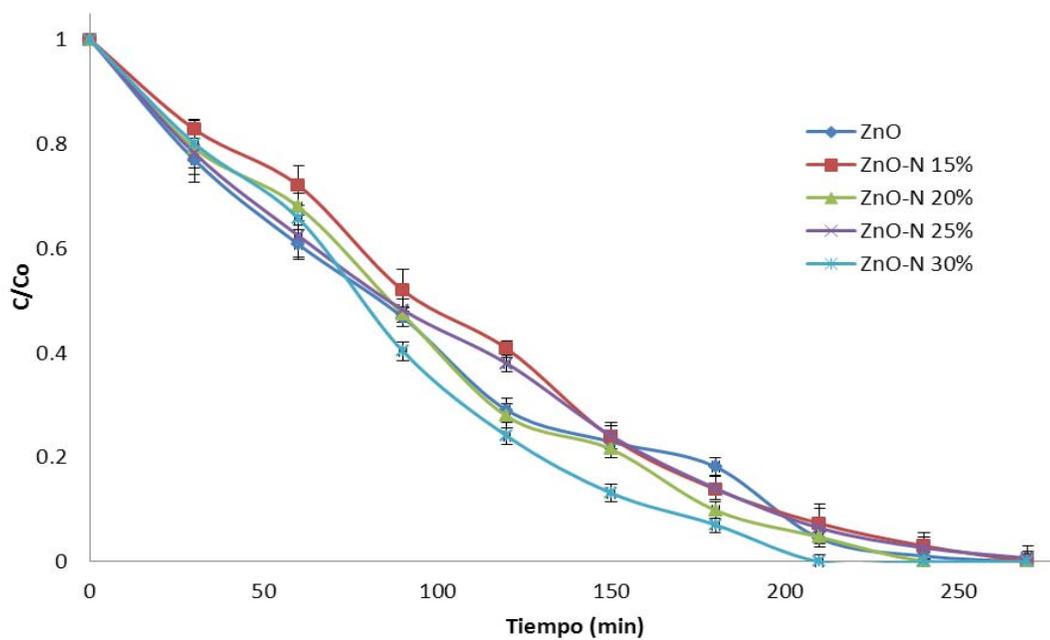


**Figura 20.** Reactor fotocatalítico

A continuación se presentan los resultados de la degradación fotocatalítica de la mezcla sintética de 2,4-D y picloram con cada uno de los catalizadores (Figuras 21 y 22). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante el sistema cromatográfico multijeringa del tipo MSFIA, cada experimento se realizó por triplicado, y en cada punto de los gráficos se marcan las barras de desviación estándar.



**Figura 21.** Degradación de picloram (5 mg/L) con ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

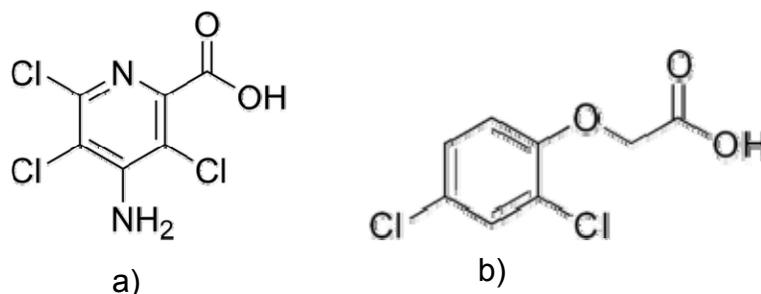


**Figura 22.** Degradación de 2,4-D (20 mg/L) con ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

Los resultados de las degradaciones fotocatalíticas mostraron que existe una mejora en la actividad fotocatalítica del ZnO cuando está modificado al 30% con nitrógeno, ya que en el caso de picloram éste llega a una degradación completa en 240 min cuando los demás catalizadores lo logran hasta los 270 min, de manera similar en el caso del 2,4-D su degradación completa se alcanza en 210 min, superando por 30 min al ZnO sin modificar y a los otros catalizadores con menor porcentaje de modificación.

A partir de estos resultados se observa que la molécula de 2,4-D es más susceptible al ataque de los radicales hidroxilo generados durante la fotocatalisis, ya que se logra la degradación completa en menor tiempo, caso contrario con el picloram que le tomó mayor tiempo para la degradación.

Este efecto se puede explicar debido a que la molécula de picloram es más estable y difícil de degradar por la mayor cantidad de sustituyentes que presenta en su estructura química (Figura 23), ya que se reporta en trabajos donde por medio de fotocatalisis heterogenea degradan herbicidas organoclorados (OC) que la molécula de contaminante tiende primero a perder los cloros, de esta manera un herbicida con mayor número de cloros en su estructura le llevará más tiempo que ocurra la deshalogenación [68].



**Figura 23.** Estructura molecular de picloram (a) y 2,4-D (b)

Debido a la baja polaridad y la estabilidad de los enlaces carbono-halógeno, los compuestos OC son poco reactivos y resistentes a la degradación biológica y fotoquímica, en este caso la molécula de picloram tiene mayor número de átomos de cloro presentes lo cual explica que éste sea más resistente a la degradación fotocatalítica que el 2,4-D además de la estabilidad que le confiere el anillo piridínico a la molécula [69].

Para complementar la información obtenida de las degradaciones fotocatalíticas, se realizaron mediciones de carbono orgánico total inicial y final en las disoluciones con cada catalizador para evaluar el grado de mineralización. Teóricamente la concentración inicial de COT para la mezcla de los herbicidas es de 10.1 mg/L, sin embargo, la medición inicial da como resultado un valor de 12.5 mg/L aproximadamente, esta variación es debido a fuentes externas como impurezas tanto en el herbicida como en el disolvente, los porcentajes de mineralización se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Porcentajes de mineralización en la evaluación de la actividad fotocatalítica de ZnO y ZnO-N (15, 20, 25 y 30%)

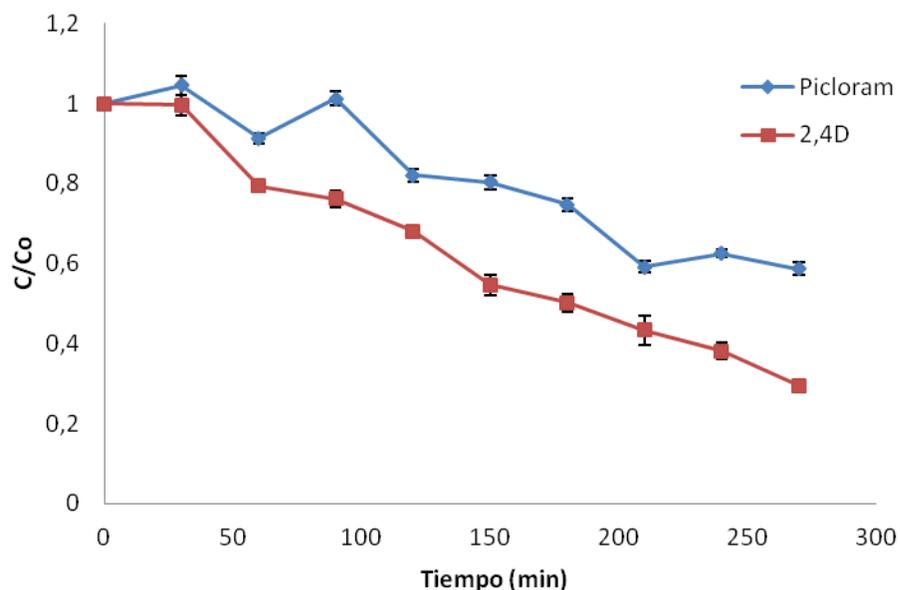
<b>Catalizador</b>	<b>Disminución de COT (%)</b>
ZnO	0
ZnO-N 15%	29
ZnO-N 20%	27
ZnO-N 25%	36
<b>ZnO-N 30%</b>	<b>57</b>

Los resultados de COT muestran que el ZnO-N modificado al 30% presenta un mayor porcentaje en la mineralización de la misma manera que durante la degradación demostrando que es capaz de remover 57% de carbono orgánico en 4.5 h.

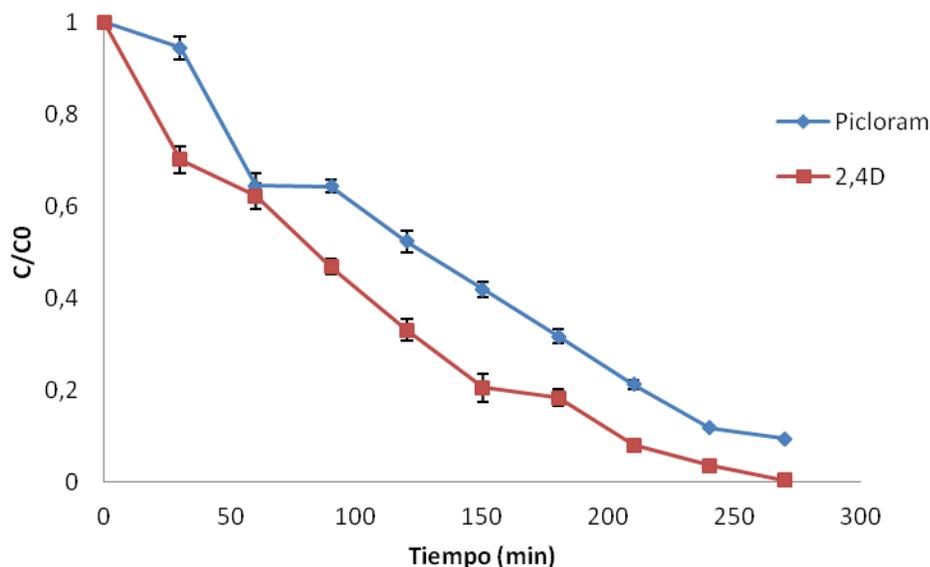
Esto demuestra que el porcentaje teórico de modificación necesario para alcanzar un cambio favorable en las propiedades fotocatalíticas es del 30%, presentando una mejora tanto en degradación como en mineralización de la mezcla de herbicidas (picloram y 2,4-D).

#### 4.2.4. Degradación fotocatalítica de un herbicida comercial

Se llevó a cabo el proceso de degradación en la mezcla comercial de 2,4-D y picloram *Tordon 101*<sup>®</sup>, utilizando ZnO y ZnO-N modificado al 30%, para realizar una comparación entre el herbicida comercial y los estándares. Se prepararon disoluciones de igual relación de concentración y las condiciones de reacción se mantuvieron iguales.



**Figura 24.** Degradación de la mezcla comercial *Tordon 101*<sup>®</sup> (2,4-D 20 mg/L, picloram 5 mg/L) utilizando ZnO (1 g/L) sin modificar



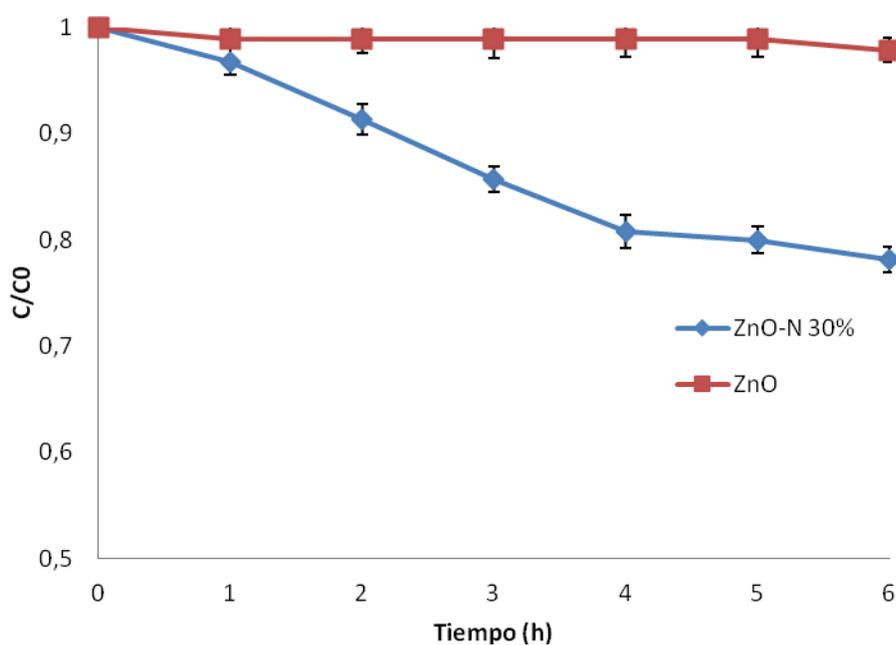
**Figura 25.** Degradación de la mezcla comercial Tordon 101<sup>®</sup> (2,4-D 20 mg/L, picloram 5 mg/L) utilizando ZnO-N 30% (1 g/L)

En las Figuras 24 y 25 se observan las degradaciones de la mezcla comercial Tordon 101<sup>®</sup> utilizando ZnO-N modificado al 30% y ZnO sin modificar, respectivamente, en ellos se demuestra que el material modificado supera ampliamente al ZnO sin modificar, logrando una completa degradación del 2,4-D y 90% de degradación para el picloram, mientras con ZnO se logró solamente 76% de degradación para 2,4-D y 59% para picloram.

Los resultados indican que la degradación de los herbicidas mantiene un comportamiento similar a las degradaciones con las muestras sintéticas a pesar de que la formulación de la mezcla comercial contiene más componentes en su

formulación, los cuales pueden inhibir o disminuir la degradación de los dos herbicidas en estudio.

Se complementó el estudio con el seguimiento del abatimiento de carbono orgánico total durante la degradación de la mezcla comercial usando ZnO-N modificado al 30% y ZnO sin modificar (Figura 26), la reacción se desarrolló durante un periodo de 6 h bajo las mismas condiciones antes mencionadas partiendo de una concentración inicial de COT de 32 mg/L.



**Figura 26.** Mineralización de la mezcla comercial Tordon 101<sup>®</sup> (2,4-D 20 mg/L, picloram 5 mg/L) usando ZnO-N 30% y ZnO sin modificar

Con base en estos resultados se observa una diferencia en la capacidad de remoción de COT por el catalizador ZnO-N modificado al 30% comparada con la mezcla sintética, ya que con este catalizador se alcanza una mineralización de 22% de la mezcla comercial (Tordon 101<sup>®</sup>), una menor degradación es de esperarse debido a que la formulación comercial contiene solventes como agua, etanol, humectantes y otros compuestos no especificados, esto aumenta la cantidad de COT inicial y retarda el proceso de mineralización de los herbicidas 2,4-D y picloram.

#### 4.2.5. Diseño de experimentos

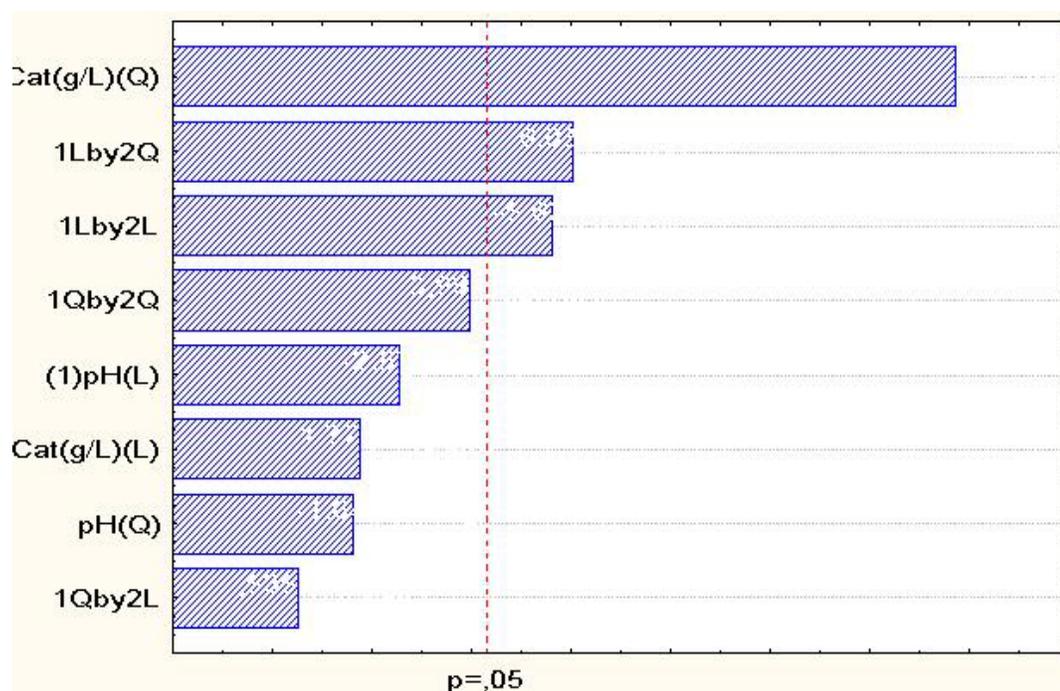
Una vez evaluada la actividad fotocatalítica de los catalizadores, se procedió a aplicar un diseño de experimentos tipo factorial  $3^2$  en donde se evaluó el efecto del pH y concentración de catalizador usando tres niveles para cada uno de ellos como se muestra en la Tabla 8, así mismo se realizan dos réplicas más para el punto central para evaluar la reproducibilidad del método. De acuerdo a la evaluación de la repetitividad del punto central ( $n = 3$  experimentos), se determinó la desviación estándar relativa (RSD) que fue de 3 y 4% para picloram y 2,4-D, respectivamente, lo cual indica una precisión aceptable en los experimentos de degradación.

**Tabla 9.** Diseño factorial 3<sup>2</sup> y resultados de la degradación de 2,4-D y picloram

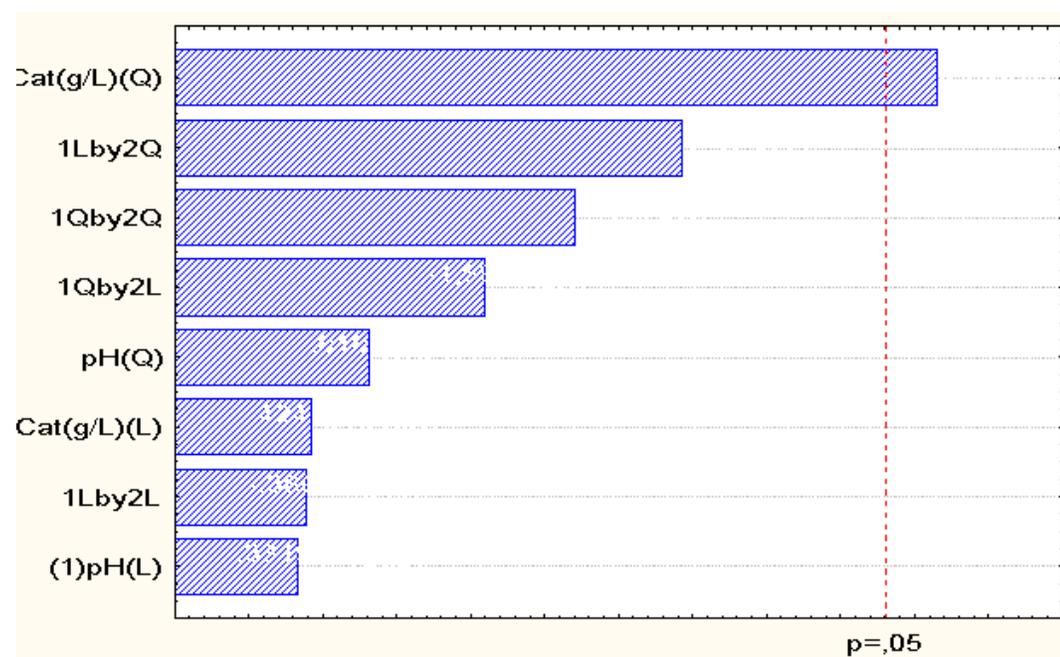
Experimento	pH	Catalizador	% Degradación picloram	% Degradación 2,4-D
1	5	0.5	60.4	79.3
2	5	1.0	72.5	80.8
3	5	1.5	75.4	85.4
4	7	0.5	53.3	81.0
5	7	1.0	84.2	99.4
6	7	1.5	57.9	75.5
7	9	0.5	60.5	75.5
8	9	1.0	83.3	94.2
9	9	1.5	50.5	78.7
10	7	1.0	84.2	97.2
11	7	1.0	80.4	92.2

Cada degradación se realizó durante 3 h, se registró el porcentaje de degradación obtenido para cada herbicida después de este tiempo como respuesta para el tratamiento estadístico posterior.

Una vez obtenidos los resultados de cada experimento se utilizó el software STATISTICA v8.0 para el tratamiento de los datos, inicialmente se obtuvieron los gráficos de *Pareto* de efectos en los cuales se consideraron interacciones entre cada factor lineales y cuadráticos, a partir de estos se encontró los factores e interacciones que más influyen en la degradación de cada herbicida (Figuras 27 y 28).



**Figura 27.** Gráfico de Pareto de efectos estandarizados para el porcentaje de degradación de picloram a un nivel de significancia de  $p = 0.05$

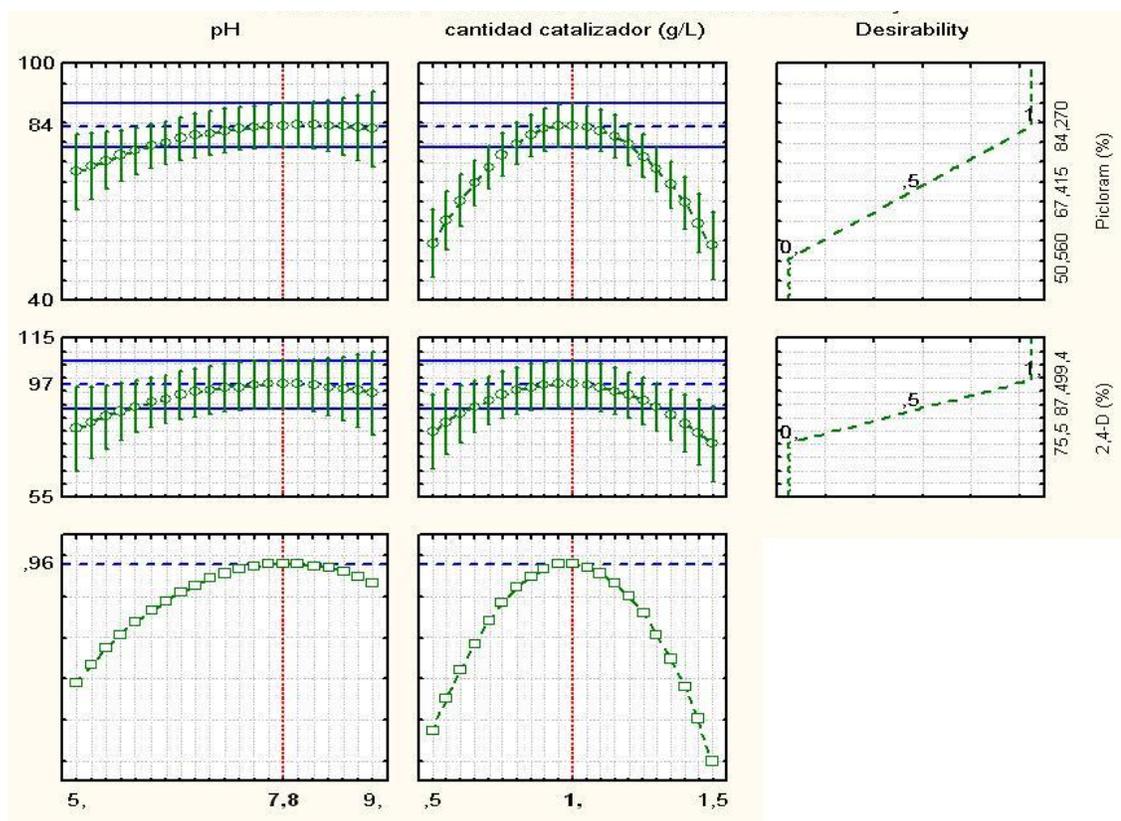


**Figura 28.** Gráfico de Pareto de efectos estandarizados para el porcentaje de degradación de 2,4-D a un nivel de significancia de  $p = 0.05$

Como se observa en las Figuras 27 y 28 el término cuadrático de la concentración de catalizador es el factor que más influye en el porcentaje de degradación de cada herbicida, sin embargo, para picloram también influye la interacción entre pH (1L) y el término cuadrático de la concentración de catalizador (2Q), así como la interacción lineal de ambos factores.

Teniendo esta información se concluye que ninguno de los dos factores individuales pH y concentración de catalizador afecta significativamente al porcentaje de degradación de ambos herbicidas, esto a un nivel de significancia de  $p = 0.05$  y en el rango de trabajo utilizado.

Se procedió a realizar un tratamiento a los datos obtenidos para encontrar las condiciones óptimas de degradación de los herbicidas dentro del rango de trabajo, esto se logró aplicando la función de deseabilidad en el software STATISTICA v8.0 tomando en cuenta los factores y sus interacciones cuadráticas.



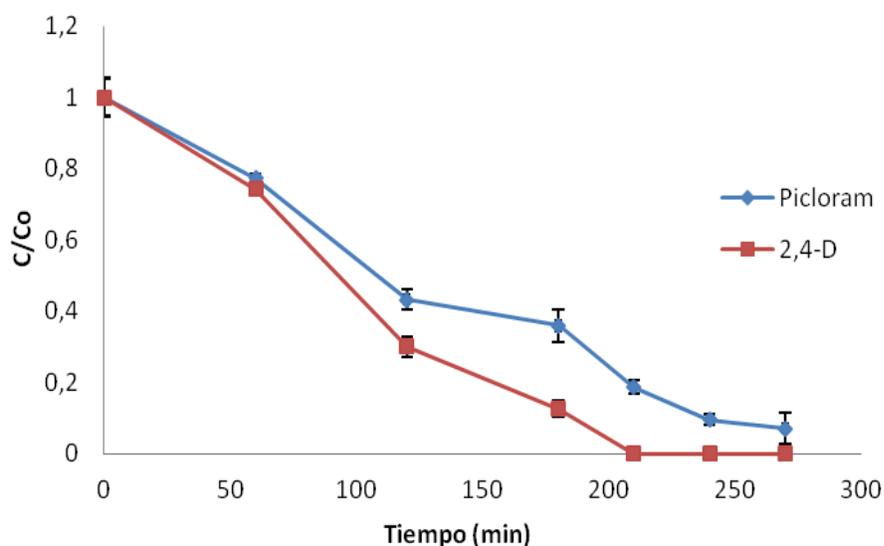
**Figura 29.** Perfiles de los valores pronosticados y función de deseabilidad para la degradación fotocatalítica de picloram y 2,4-D

En la Figura 29 se presenta los gráficos de cada factor con la función de deseabilidad, y los valores máximos y mínimos de degradación de cada herbicida obtenidos del diseño de experimentos.

De las gráficas de cada factor la línea roja punteada indican los valores óptimos generados a partir de los datos experimentales, dando como resultado un pH de 7.8 y una concentración de 1 g/L de catalizador, sin embargo, si se observa la Figura 29, se puede ver que en el gráfico de pH presenta un valor de degradación máxima para picloram y 2,4-D a partir de valores de pH mayores que 7. En el caso del gráfico de concentración de catalizador, el gráfico si

muestra un porcentaje máximo de degradación para los dos herbicidas empleando una cantidad de catalizador de 1 g/L.

Con las condiciones obtenidas usando la función de deseabilidad se procedió a realizar el experimento para comparar el porcentaje de degradación de los herbicidas teórico obtenido a partir de la función de deseabilidad de 84 y 97% para picloram y 2,4-D, respectivamente, utilizando las mismas condiciones experimentales durante el proceso de degradación fotocatalítico como fuente de radiación visible, una concentración inicial de 20 y 5 mg/L para 2,4-D y picloram en mezcla sintética, respectivamente.



**Figura 30.** Degradación de la mezcla sintética de picloram (5 mg/L) y 2,4-D (20 mg/L) bajo condiciones óptimas usando ZnO-N modificado al 30%

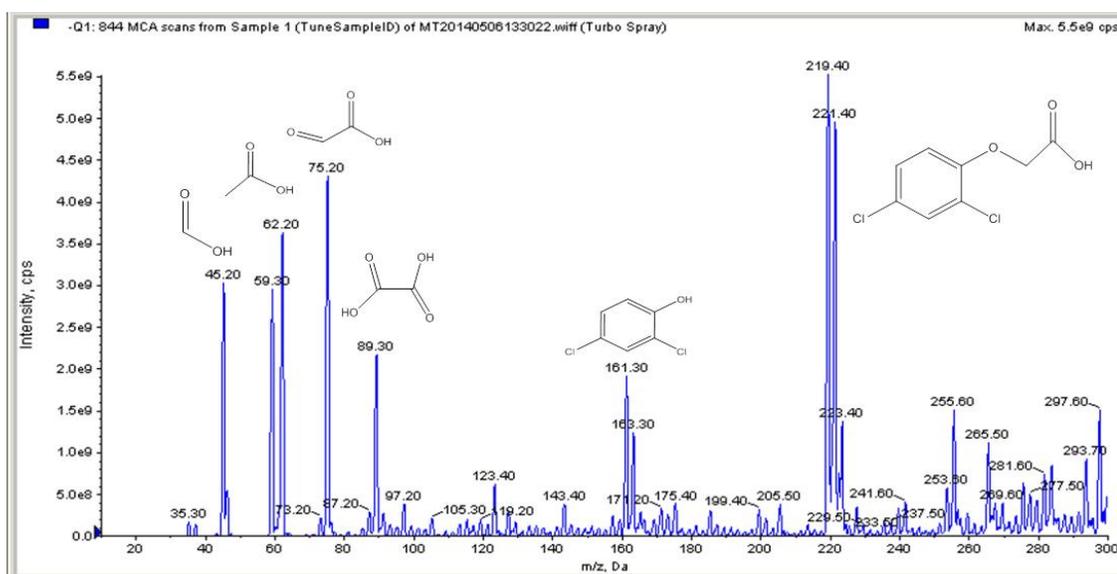
Los resultados experimentales de la degradación fotocatalítica bajo las condiciones obtenidas del diseño de experimentos (Figura 30) presentan un comportamiento similar al obtenido en la degradación convencional (pH 7, [ZnO-N 30%] = 1 g/L) usando el mismo catalizador, no encontrándose una diferencia significativa en el porcentaje de degradación de los dos herbicidas. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron 100% para 2,4-D en 210 min y 95% para picloram en 240 min. De la misma forma el porcentaje de mineralización fue similar al obtenido bajo las condiciones iniciales de degradación (Tabla 10). Estos resultados fueron comparables a los obtenidos teóricamente mediante la predicción con un error del 13.09% para picloram y del 3.09% para 2,4-D, lo cual indica que el modelo predice apropiadamente.

**Tabla 10.** Valores finales de COT de la degradación fotocatalítica de 2,4-D y picloram utilizando ZnO y ZnO-N 30% bajo condiciones óptimas resultantes del diseño de experimentos.

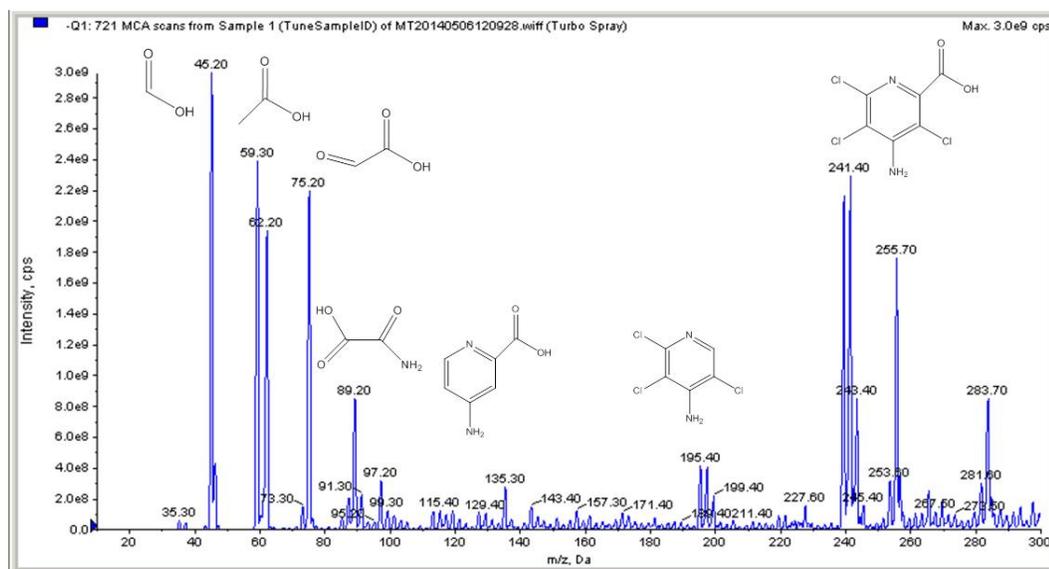
<b>Catalizador</b>	<b>Disminución de COT</b>
ZnO	0%
ZnO-N 30%	55%

#### 4.2.6. Espectrometría de masas

Las degradaciones de cada herbicida se realizaron durante un periodo de 160 minutos, llevándose las muestras a analizar por espectrometría de masas, en la Figura 31 y 32 se presentan los espectros de masas durante la degradación de 2,4-D y picloram, respectivamente. Se tomaron alícuotas cada 20 min para dar un seguimiento de los subproductos generados durante el proceso fotocatalítico aplicado de forma individual para cada uno de los herbicidas de estudio.



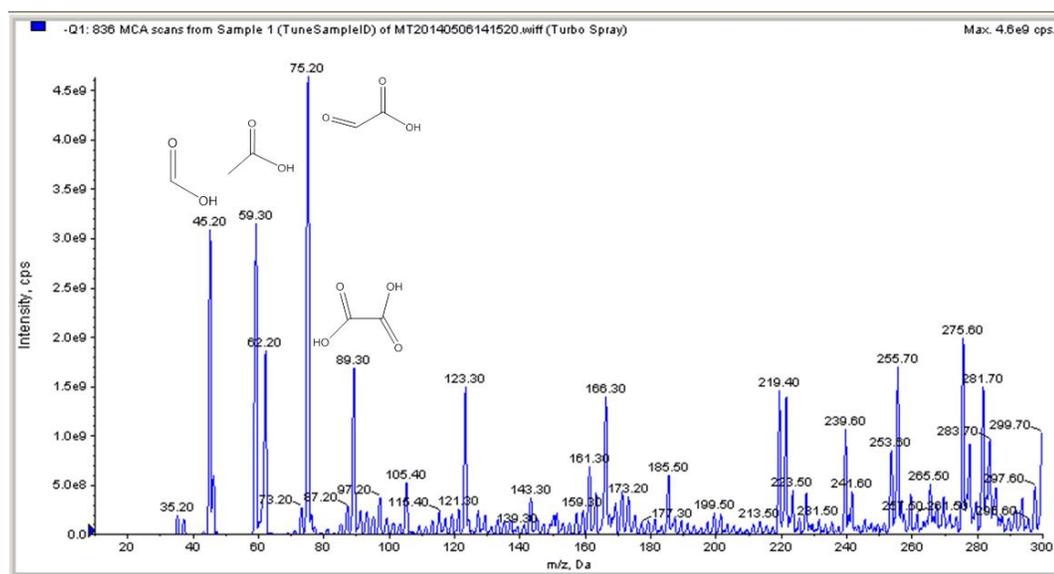
**Figura 31.** Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de 2,4-D a 20 min de iniciado el proceso fotocatalítico



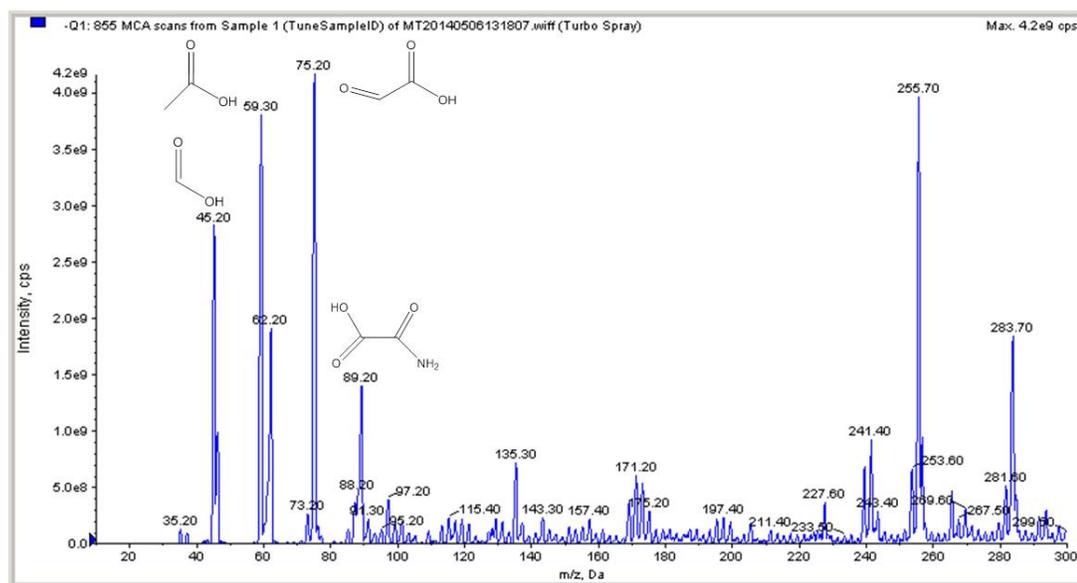
**Figura 32.** Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de picloram a 20 min de iniciado el proceso

Como se indica en ambos espectros de masas se puede observar la generación de subproductos de degradación fotocatalítica que corresponden a ácidos orgánicos de bajo peso molecular como el ácido oxálico, oxámico, acético y fórmico, así como en menor abundancia también se identifica al 2,4-diclorofenol, 2-cloro-1,4-benzoquinona y cloro-hidroquinona para el caso del 2,4-D, estos compuestos concuerdan con lo ya reportado por otros autores en la degradación de este herbicida por otros procesos avanzados de oxidación [70,71].

Para picloram se identificaron de la misma manera ácidos orgánicos de bajo peso molecular como el ácido oxámico y acético, siendo el ácido oxámico característico como producto de la degradación de este herbicida, de la misma manera se identifica a los compuestos 2,3,5-tricloropiridina-4-amina y ácido 4-aminopicolínico en una menor abundancia tal y como se reporta en trabajos previos donde se trabajó con este herbicida en su degradación [44,72,73].



**Figura 33.** Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de 2,4-D a 160 min.



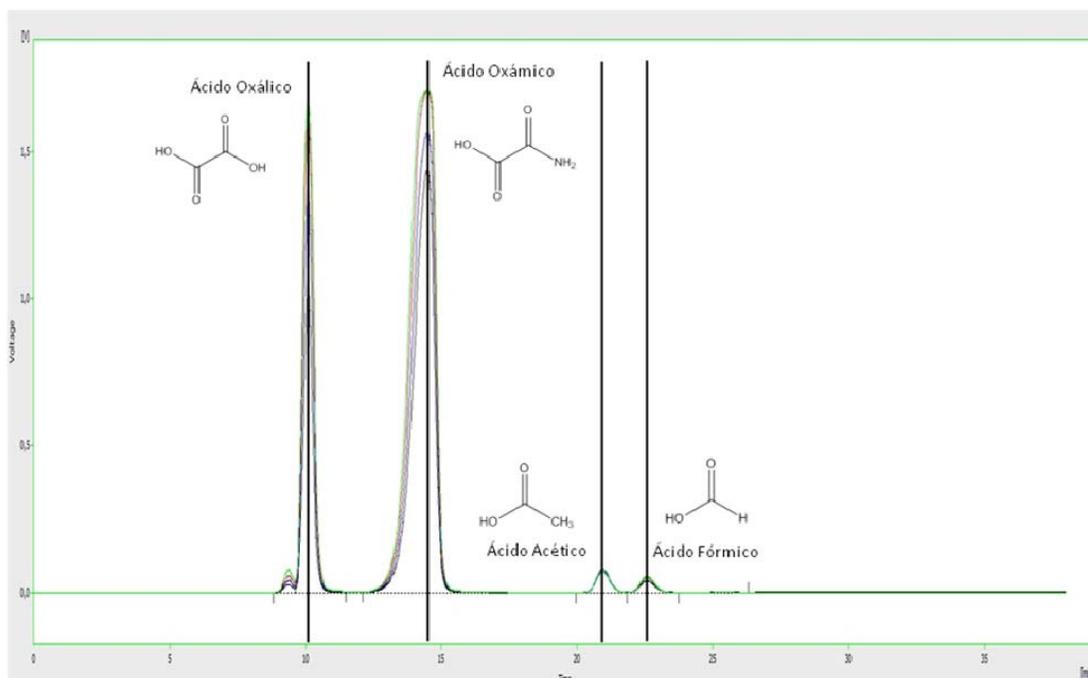
**Figura 34.** Espectro de masa de la degradación fotocatalítica de picloram a 160 min.

Finalmente en las Figuras 33 y 34 se presentan los espectros de masa que corresponden a los tiempos finales de degradación para 2,4-D y picloram, respectivamente. Se puede observar la disminución de las abundancias de la masa altas de cada uno de los herbicida de estudio, así como un incremento en la abundancia a masa baja que corresponde a los ácidos orgánicos de bajo peso molecular identificados tanto para 2,4-D como para picloram, la generación de estos ácidos indica claramente el por qué, en la degradación de la mezcla sólo se logra un 57% de mineralización en un periodo de tiempo de 4.5 horas, ya que las moléculas pequeñas tales como los ácidos orgánicos de bajo peso molecular identificados es bien reportado que son menos

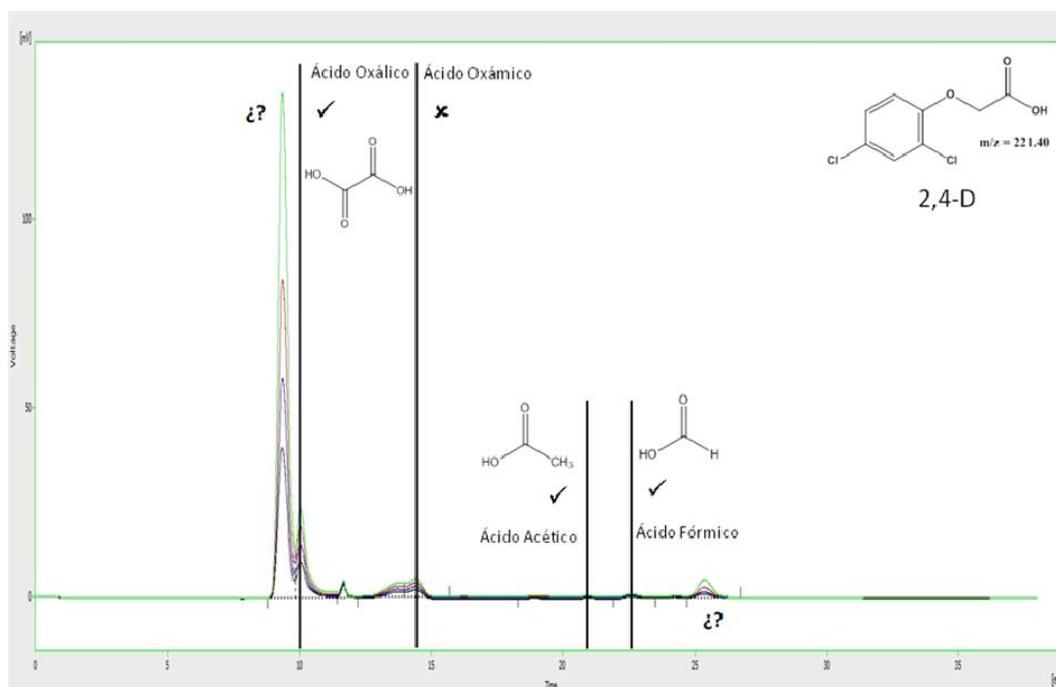
susceptibles al ataque de los radicales hidroxilo y por lo tanto persisten más y son los responsables de que no se llegue a una mineralización completa.

#### 4.2.7. Análisis de ácidos carboxílicos

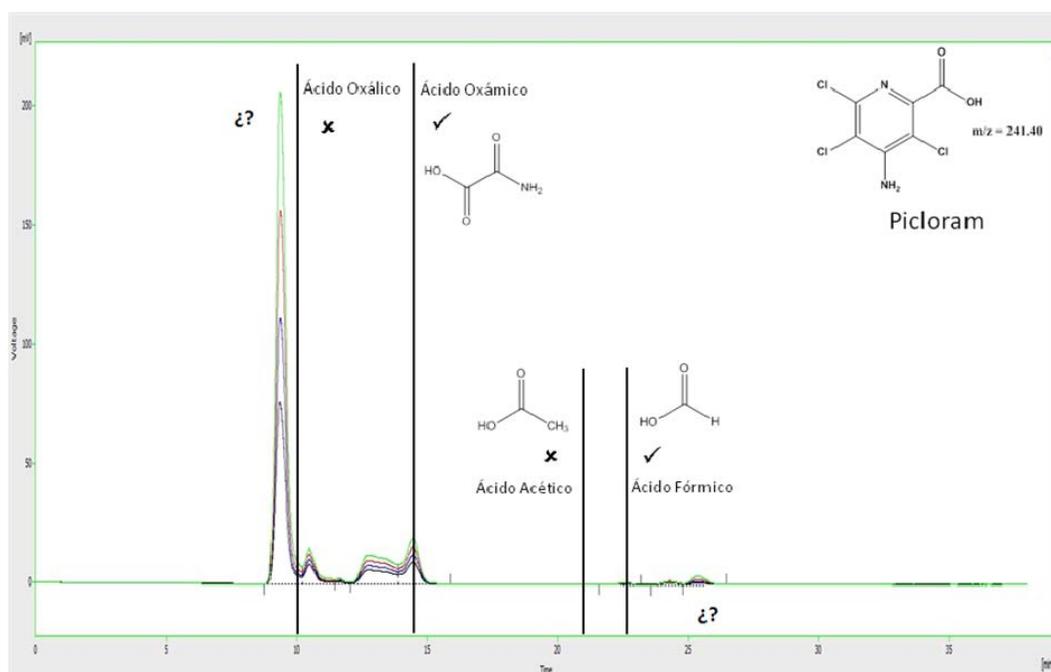
Para confirmar la presencia de los ácidos carboxílicos detectados por espectrometría de masas, se analizaron las muestras finales de la degradación fotocatalítica de ambos herbicidas por cromatografía de exclusión iónica, a continuación se presentan los cromatogramas de los estándares de los ácidos detectados por espectrometría de masas y de los tiempos finales de degradación de 2,4-D y picloram (Figura 35 a 37).



**Figura 35.** Cromatograma de los estándares de ácidos carboxílicos

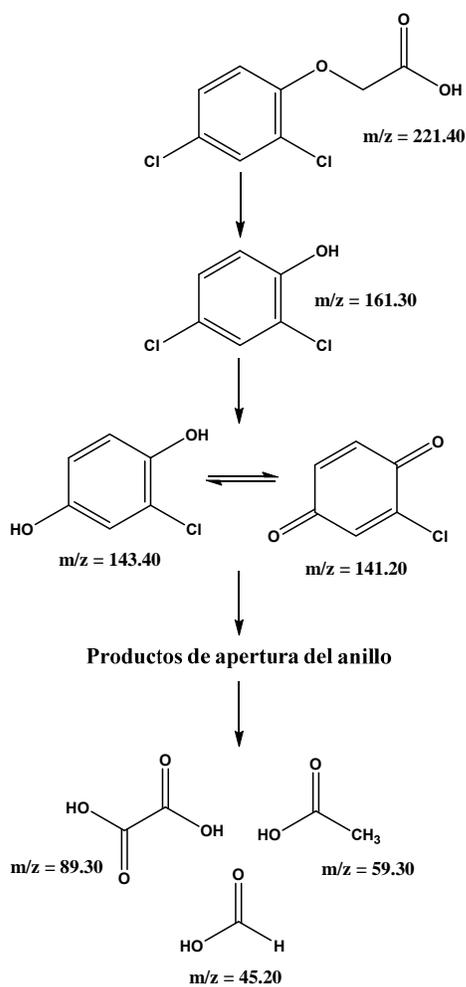


**Figura 36.** Cromatograma de la degradación fotocatalítica de 2,4-D a 160 min.

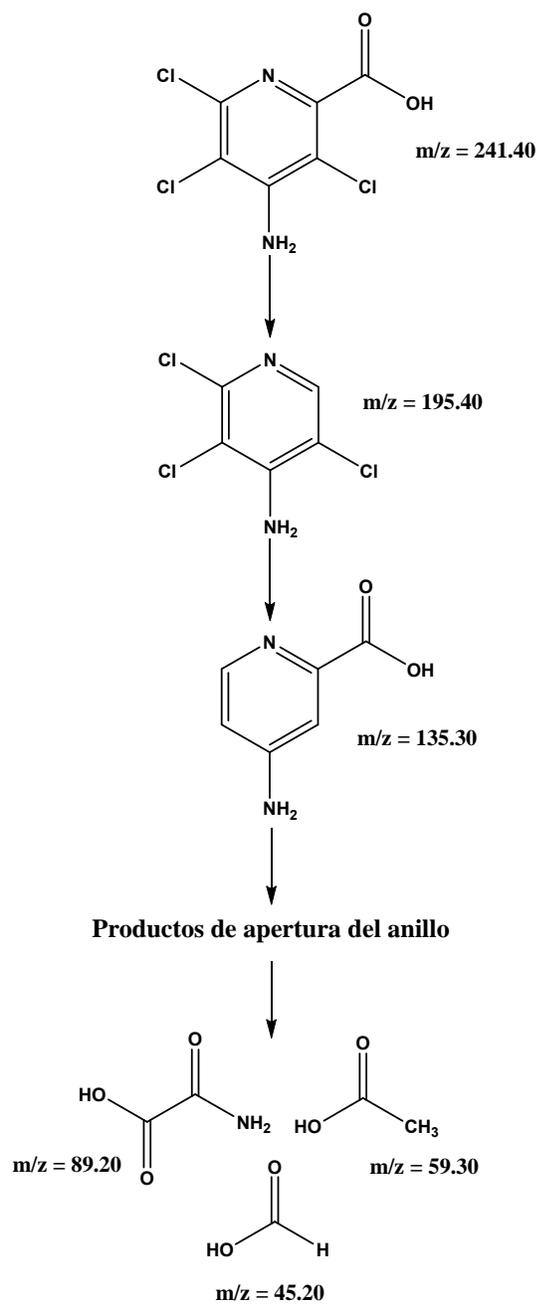


**Figura 37.** Cromatograma de la degradación fotocatalítica de picloram a 160 min.

En base a estos resultados y la identificación de estos subproductos de degradación para cada herbicida, se propone las posibles rutas de fragmentación las cuales se pueden observar en las Figuras 38 y 39.



**Figura 38.** Ruta de degradación fotocatalítica propuesta para 2,4-D



**Figura 39.** Ruta de degradación fotocatalítica propuesta para picloram

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

A través del método sol-gel fue posible sintetizar ZnO y ZnO modificado con nitrógeno partiendo de acetato de zinc y urea como fuente de nitrógeno.

La incorporación de N en el ZnO causa cambios en el tamaño de cristalito, en la morfología y en el valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor.

Se logró un aumento en el valor de su área superficial del ZnO al 25 y 30% con respecto al material ZnO sin modificar, sin embargo, en el caso del ZnO-N 25% este aumento no presenta una mejora en la actividad fotocatalítica debido a que la concentración de N en el ZnO no alcanza a modificar sus propiedades fotocatalíticas.

Se determinó la presencia de N en el catalizador ZnO modificado con N al 30% mediante la técnica de XPS, y se confirmó un 0.9% de N incorporado en el catalizador.

El N afecta los enlaces del oxígeno creando defectos sustitucionales en el ZnO confirmando un cambio en la naturaleza del semiconductor de tipo "n" a tipo "p".

El ZnO-N modificado al 30% presentó mayor eficiencia en la degradación y mineralización de la mezcla de herbicidas superando a los demás catalizadores.

El análisis del diseño de experimentos factorial aplicado mostró que no hay un efecto significativo del pH en el porcentaje de degradación, sin embargo, el término cuadrático de la cantidad de catalizador si influye en el porcentaje de degradación de la mezcla de los herbicidas. Razón por la cual no se encontraron diferencias con los porcentajes previamente descritos cuando se trabajó con una cantidad de catalizador de 1 g/L y pH 7.

Se logró identificar como principales productos de degradación para ambos herbicidas ácidos orgánicos de cadena corta como el ácido oxálico, oxámico, acético y fórmico, los cuales son los causantes de que no se alcance un mayor grado de mineralización durante el proceso fotocatalítico.

## Referencias

- 
- [1] CONAGUA. Estadísticas del agua en México. Actualizado al mes de agosto de 2013. Comisión Nacional del Agua. México, D.F. CD-ROM.
- [2] A. Ferrer, R. Cabral, Collective poisoning caused by pesticides: mechanism of production, mechanism of prevention. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 5, pp.161-201 (1993).
- [3] C. Bolognesi, Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutation Research* 543, pp. 251-272. (2003)
- [4] USEPA. "Types of Pesticides". United States Environmental Protection Agency [en línea]. <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.html>. (2010)
- [5] CICLOPLAFEST. Catálogo oficial de plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México D.F. 483 pp. (2005)
- [6] SENER. Anuario estadístico de la industria petroquímica. Secretaría de Energía. México, D.F. pp.289 (2007)
- [7] H.H. Cheng "Pesticides in the soil environments - An overview. En: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*" (H. Cheng, Ed.). Soil Science Society of America, book series. No. 2, Madison, WI, pp. 1-5. (1990)
- [8] E.D. Ongley "Control of water pollution from agriculture". *FAO Irrigation and Drainage Paper* 55. Roma, Italia, pp.111 (1996).
- [9] C.L. López, Exposición a plaguicidas organofosforados. *Perspectivas en Salud Pública* No. 18. México: Instituto Nacional de Salud Pública, (1993).

- 
- [10] LC Copping, Post-emergent herbicides, Agrow Reports DS230, 61-64, Richmond (2002).
- [11] Watkins S, World non-agricultural pesticide markets: 2nd edition, Agrow Reports DS 226, p.24, Richmond (2002).
- [12] World Health Organisation (WHO), The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard 2000-2002, Geneva ([http://www.who.int/ipcs/publications/en/pesticides\\_hazard.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/en/pesticides_hazard.pdf)). (2003)
- [13] A. Puricelli Leguizamón. pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices at Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California (2005).
- [14] R.D. Wauchope, T.M. Buttler, A.G. Hornsby, P.W.M. Augustijn Beckers, J.P. Burt, "The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making", *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*. 123, pp. 1–157. (1992)
- [15] J.R. Bauer, R.D. Baker, R.W. Bovey, J.D. Smith, *Weed Science*, Society of America 20 pp.305–309. (1972)
- [16] E.Esqueda "Efecto de la mezcla formulada de Picloram+Fluroxypir en hierba dulce (*Lippia nodiflora* (L.) Michx.) y puzgual (*Corton cortesianus* Kunth) en potreros" En: Memoria XXII Congreso Nacional de la Ciencia de la Maleza. Colima, Col. pp.:57. (2001).

- 
- [17] D.B. Donald, A.J. Cessna, E. Sverko, N.E. Glozier, "Pesticides in drinking-water supplies of the northern great plains" *Environmental Health Perspectives* 115, pp.1183–1191. (2007)
- [18] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilizacion".
- [19] D.J. Hamilton, A. Ambrus, R.M. Dieterle, A.S. Felsot, C.A. Harris, P.T. Holland, A. Katayama, N. Kurihara, J. Linders, J. Unsworth, S.S. Wong, "Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 75, pp. 1123–1155. (2003)
- [20] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment" *Waste Management*, 13, pp. 361-377 (1993).
- [21] US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [22] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [23] J.R. Bolton, S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).
- [24] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona, F. Martínez, Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal

- 
- Conc. Tech., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia, (1994).
- [25] D.F. Ollis, "Photochemical conversion and storage of solar energy", Kluwer Academic Publishers pp.593-622. (1991)
- [26] J. Blanco, S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería (1996).
- [27] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pilla, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea , M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental* 125, pp.331–349. (2012)
- [28] R.J. Candal, S.A. Bilmes, M. Blesa. Libro: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Capitulo "Semiconductores con actividad fotocatalítica" Editorial: CYTED (2da Edición), pp.79-101, Madrid (2004)
- [29] D. Li, H. Haneda, "Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis", *Chemosphere* 51 129–137. (2003)
- [30] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited", *Applied Catalysis A: General*. 304, pp.55–61. (2006)
- [31] F.C.M. Van de Pol, "Thin Film ZnO Properties and Applications", *American Ceramic Society Bulletin*. 69, 12, pp. 1959-1965. (2006)
- [32] J. Song, I. Pak, K. Yoon, W. Cho and K. Lim, *Journal of the Korean Physical Society*,.29, pp. 219. (1996)

- 
- [33] A. Hagfeldt, M. Graetzel, "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems", *Chemical Reviews*. 95, pp.49–68. (1995)
- [34] L. Chen, Y. Tu, Y. Wang, R. Kan, C. Huang, "Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 199, pp 170–178. (2008)
- [35] C.H.Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, "Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective" *Physical Review B* ; 66 (073202):1–3. (2002)
- [36] B.F. Abramovic'; D.V. Šojic'; V.B. Anderluh,; N.D. Abazovic'; M.I. Čomor, "Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> suspensions in photocatalytic degradation of mecoprop and (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid herbicides using various light", *Journal Desalination* 244, pp. 293-302. (2009)
- [37] Y. Liu, H. Song, Q. Zhang, D. Chen, "A preliminary study of the preparation of a KBr-doped ZnO nanoparticle and its photocatalytic performance on the removal of oil from oily sewage", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 4779–4782. (2012)
- [38] C.P. Ballard, A.J. Fanelli, "Sol-gel route for materials synthesis, in: Rao C.N.R. chemistry of advanced materials", Blackwell Scientific Publications (1993).
- [39] X. Cheng, S. Honglan, T. Adams, Timmons, M. Yinfa "Simultaneous screening of herbicide degradation by products in water treatment plants using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, pp.4588–4593. (2010)

- 
- [40] K. Vandecasteele, I. Gaus, W. Debreuck, K. Walraevens, "Identification and quantification of 77 pesticides in groundwater using solid phase coupled to liquid-liquid microextraction and reversed-phase liquid chromatography", *Analytical Chemistry* 72, pp. 3093-3101. (2000)
- [41] M.P. Cañizares Macías, H.M. González-San Miguel, V. Cerdá, "Implementing stepwise solvent elution in multisyringe liquid chromatography (MSC) to separate norepinephrine, epinephrine and dopamine", *Journal of the Mexican Chemical Society* 56, pp.194-200. (2012)
- [42] M.M. Fuente, V. Cerdà Martín, J. M. Estela Ripoll, "Aplicaciones de interés medioambiental, clínico e industrial del análisis por inyección en flujo multiconmutado", Tesis Doctoral Palma de Mallorca, (2007)
- [43] Chun Hu, Shengtao Xing, Jiuwei Qu, Hong He "Catalytic Ozonation of Herbicide 2,4-D over Cobalt Oxide Supported on Mesoporous Zirconia", *Journal of Physical Chemistry* 112, pp 5978-5983. (2008)
- [44] A. Özcan, Y.S. Şahin, A.S. Kopal, M.A. Oturan, "Degradation of picloram by the electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials* 153, pp. 718–727. (2008)
- [45] B. Abramovic, D. Šojic, V. Despotovic, D. Vione, M. Pazzi, J. Csanadi, "A comparative study of the activity of TiO<sub>2</sub> Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram", *Applied Catalysis B: Environmental* 105, pp.191–198. (2011)
- [46] T.C. Jagadale, S.P. Takale, R.S. Sonawane, H.M. Joshi, S.I. Patil, B.B. Kale, S.B. Ogale, "N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Based Visible Light

- 
- Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method”, *The Journal of Physical Chemistry* 112, pp.14595–14602. (2008)
- [47] H. Qin, W. Li, Y. Xia, T. He, “Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on ZnO and N-Doped ZnO”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3, pp.3152–3156. (2011)
- [48] C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, L. Wei, ”Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder” *Chemical Engineering Journal* 148, pp. 263–269. (2009)
- [49] S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, “Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 113, pp.70–77. (2012)
- [50] D.J. Lee, S. A. Senseman, S. Sciumbato, S. Jung, L.J. Krutz “The Effect of Titanium Dioxide Alumina Beads on the Photocatalytic Degradation of Picloram in Water” *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, 51, pp. 2659-2664. (2003)
- [51] A. Aronne, F. Sannino, R. Bonavolont, E. Fanelli, A. Mingione, P. Pernice, R. Spaccini, D. Pirozzi “Use of a New Hybrid Sol-Gel Zirconia Matrix in the Removal of the Herbicide MCPA: A Sorption/Degradation Process”, *Environmental Science Technolgy* 46, pp. 1755–1763. (2012)
- [52] A. Bianco-Prevot, D. Fabbri, E. Pramuro, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, “Continuous monitoring of photocatalytic treatments by flow

- 
- injection. Degradation of dicamba in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions”  
Chemosphere 44, pp. 249-255. (2001)
- [53] C.V. Santos, J.C. Masini, “Applying sequential injection analysis (SIA) and response surface methodology for optimization of Fenton-based processes”,  
Talanta 77, pp.1081-1086. (2009)
- [54] C.A. Chávez-Moreno, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, L. Ferrer, V. Cerdà, “ On-line monitoring of the photocatalytic degradation of 2,4-D and dicamba using a solid-phase extraction-multisyringe flow injection system”, Journal of Environmental Management 129, pp. 377-383. (2013)
- [55] T.C. Jagadale, S.P. Takale, R.S. Sonawane, H.M. Joshi, S.I. Patil, B.B. Kale, S.B. Ogale, “N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method”, The Journal of Physical Chemistry 112, pp.14595–14602. (2008)
- [56] Skoog, D.A., West, D.M. Análisis Instrumental. Madrid, McGraw Hill (2001).
- [57] Reimer, I. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. New York: Ed. Springer, vol. 45 (1985).
- [58] JPCDS 36-1451, H. McMurdie, Powder diffraction , 1, 76, 1986.
- [59] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Determination of Crystal Structures by Xray Diffraction, en Solid State Physics, Harcourt Brace College Publishers, cap.6 pp.95-110 (1976).

- 
- [60] R. López, R. Gómez “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2012) 61, pp. 1–7.
- [61] S. Lowell, J.E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes “Characterization of porous solids and powders :Surface area, pore size and density” Ed. Springer pp 12-13. (2006)
- [62] K. Merritt, R.S.Wortman, M. Millard, S.A. Brown, “XPS analysis of 316 LVM corroded in serum and in saline” *Organs Biomaterials Medical Devices and Artificial Organs* 11, pp. 115–127. (1983)
- [63] J.G. Ma, Y.C. Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, “Method of control of nitrogen content in ZnO films: Structural and photoluminescence properties” *Journal of Vacuum Science and Technology B* 22, pp. 94–98. (2004)
- [64] H. Maki, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Sekiguchi, H. Haneda, J. Tanaka, N. Ichinose, “Nitrogen ion behavior on polar surfaces of ZnO single crystals”, *Japanese Journal of Applied Physics* 42, pp. 75–77. (2003)
- [65] C.L. Perkins, S.H. Lee, X.N. Li, S.E. Asher, T.J. Coutts, “Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via X-ray photoelectron spectroscopy”, *Journal of Applied Physics* 97, pp. 034907-1-7. (2005)
- [66] H. Nian, S.H. Hahn, K.K. Koo, E.W. Shin, E.J. Kim, “Sol–gel derived N-doped ZnO thin films” *Materials Letters* 63, pp. 2246–2248. (2009)
- [67] L. Do-Jin, S.A. Senseman, A.S. Sciumbato, J. Sang-Chul, L.J. Krutz “The Effect of Titanium Dioxide Alumina Beads on the Photocatalytic Degradation

- 
- of Picloram in Water” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, pp. 2659-2664. (2003)
- [68] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis “Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways” *Applied Catalysis B: Environmental* 42, pp. 319–335. (2003)
- [69] L. Albert. “Compuestos Orgánicos Persistentes, Introducción a la toxicología ambiental” Cap.20, Centro de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud de la OMS.
- [70] E. Brillas, J. C. Calpe, J. Casado, “Mineralization of 2,4-d by advanced electrochemical oxidation processes”, *Journal Water Research*. Vol. 34, No.8, pp. 2253-2262, (2000)
- [71] C.Y. Kwan, W. Chu, A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation, *Water Research*, Vol. 38, pp. 4213-4221 (2004)
- [72] M.A. Rahman, M. Muneer, Heterogeneous photocatalytic degradation of picloram, dicamba, and floumeturon in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, Vol. 40, pp. 247-267 (2005)
- [73] A. Ghauch, Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder, *Chemosphere*, Vol. 43, pp. 1109-1117 (2001)