Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERIA AMBIENTAL

"DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ATRAZINA CON DIÓXIDO DE TITANIO SENSIBILIZADO CON UNA FTALOCIANINA DE ZINC ASIMETRICA TIPO A_3B"

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Karla Celis Balboa

Asesor de Tesis: Dr. José Luis Sosa Sánchez

Asesor interno: Dr. Adán Luna Flores

Puebla, Pue. Octubre 2018

Agradecimientos:

Gracias a Dios por….. todo.

Gracias a mis padres Isabel Balboa y Miguel A. Celis que me han apoyado en este proceso de crecimiento personal y que en el fondo sabían que este trabajo de tesis lo culminaría en algún momento. Pero realmente fue gracias a su guía y perspectiva de vida una de las razones que me impulsaron a terminarlo. ¡Los quiero! También gracias a una bonita compañía llamada Paola Celis.

Gracias al Dr. Jose Luis Sosa Sánchez por su paciencia, su apoyo, comprensión, asesoría y por compartir sus experiencias de vida como una base para renovar el panorama que uno tiene por delante.

Gracias al Dr. Adán Luna Flores, quien me enseño que no es suficiente echarle ganas a los proyectos, también hay que saber darles dirección y utilizar las herramientas que se han adquirido para que comiencen a tomar forma. Gracias a su orientación y apoyo mi trabajo de tesis fue evolucionando.

Gracias al Dr. Marco Marín Torres quien en los inicios del trabajo me ayudo a delimitar mi tema y a encaminarme.

Gracias al Dr. Luis Antonio Ortega Jiménez quien me apoyo dándome asesorías para comprender mejor la parte estadística del trabajo.

Gracias al Dr. José Antonio Rivera Márquez quien gracias a sus consejos y orientaciones comprendí lo que significa realizar una tesis.

Gracias al Dr. Manuel Sánchez Cantú por verificar mi trabajo de manera detallada y hacerme saber los puntos a mejorar.

Gracias a Maritza Méndez por ser importante pieza en el desarrollo de esta tesis, por brindarme su apoyo, su ayuda y amistad.

De Igual manera gracias a Ángel quien me proporciono el apoyo para utilizar el laboratorio de la facultad de ingeniería Química.

Gracias al Dr. Daniel Cruz Gonzales por su disponibilidad para incorporarse a este trabajo de tesis.

Gracias a mis compañeros de laboratorio…. con algunos conviví mucho, con otros me faltó tiempo para conocerlos mejor pero cada una de ellos formaron parte de mi vida, gracias por brindarme su amistad a Maritza, Laura, Erika, Marisol, Jenny, Emmy, Harummi, Delfina, Diego, Carlos, Anayantzin, Don Jorge, Don Pepe, Marcos.

Igualmente, gracias a los antiguos compañeros y amigos que han estado a mi lado en este proceso: Karla Karen, Karen, Mary, Monse, Bere, Catty, Lu, Rafita, Vale, Jesika, Yessi, Karla, Paola, Diana, Gerardo, Iris, Paulina Sánchez, Miguel Sánchez, Don Lalo y más…. Aún faltan personas especiales por mencionar que estoy feliz por haberlas encontrado en mi camino.

Gracias también a alguien que igualmente de una u otra forma me echaba porras para culminar, una persona que estoy feliz de conocerla Alejandro Lima Pérez.

Y por último… gracias a mi misma.

Índice

Resumen ..... **VIII**

Objetivo General ..... **IX**

Objetivo específico ..... **IX**

Introducción ..... **X**

Capítulo 1: Antecedentes **1**

1.1 Contaminación del agua. *3*

1.1.1 Contaminantes emergentes 4

1.1.2 Plaguicidas y contaminación del agua 4

1.2 Uso del herbicida atrazina *5*

1.2.1 Contaminación del agua por infiltración y escurrimiento del herbicida atrazina 7

1.2.2 Afectaciones a la salud por agua contaminada con herbicida atrazina. 8

1.2.3 Estudios de Infiltración del herbicida atrazina a las aguas subterráneas 9

1.3. Procesos de oxidación avanzada *10*

1.3.1 Fotocatálisis 10

1.3.2 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis 13

1.3.3 Sensibilización de dióxido de titanio (TiO_2) con colorantes 17

1.3.4 Fotocatálisis solar 18

1.3.5 Medición de la radiación ultravioleta y luz visible 19

1.4 Ftalocianinas *20*

1.4.1 Ftalocianina de zinc asimétrica 21

1.4.2 Síntesis de ftalocianina asimétrica de zinc tipo A_3B 22

1.5 Espectroscopia UV-vis *23*

Capítulo 2: Metodología **28**

2.1 Selección del fotocatalizador de TiO_2 sensibilizado con una ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B. *29*

2.2 Reproducción de fotocatalizador seleccionado (sensibilización de TiO_2 con ftalocianina de zinc asimétrica). *29*

2.3 Reactor fotocatalítico utilizado en experimentos bajo radiación de luz artificial (luz visible y UV) *31*

2.4 Experimento de adsorción-desorción *32*

2.5 Experimentos de fotocatálisis bajo radiación de luz artificial. *32*

2.6 Reactor fotocatalítico utilizado en experimentos bajo radiación solar. *33*

2.7 Experimentos de fotocatálisis bajo radiación de luz artificial. *34*

2.8 Tratamiento de muestras y medición. *35*

2.8.1 Curva de calibración para calcular la concentración de las muestras obtenidas. 36

Capítulo 3: Resultados 38

3.1 Selección del fotocatalizador de TiO_2 sensibilizado con ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B. *38*

3.2 Pruebas de adsorción-desorción. *39*

3.3 Pruebas fotocatalíticas con TiO_2 sin sensibilizar bajo radiación de luz artificial. *40*

3.4 Pruebas fotocatalíticas con FDP-04 bajo radiación de luz artificial. *41*

3.5 Comparación entre resultados de degradación fotocatalítica de atrazina entre fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2 bajo radiación de luz artificial. *43*

3.6 Pruebas de fotólisis bajo radiación de luz solar. *44*

3.7 Pruebas fotocatalíticas con TiO_2 sin sensibilizar bajo radiación de luz solar. *45*

3.8 Pruebas fotocatalíticas con FDP-04 bajo radiación de luz solar *46*

3.9 Comparación de resultados de degradación fotocatalítica de atrazina entre fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2 bajo radiación de luz solar. *47*

3.10 Contraste de resultados obtenidos de experimentos de fotocatálisis con radiación visible y radiación solar (FDP-04 y TiO_2) *49*

3.11 Degradación del herbicida atrazina *50*

3.12 Características físicas de los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2. ..... *53*

Conclusiones 56

Referencias **57**

Anexo 1: Prueba con fotocatalizador FDP-04 con luz visible **64**

Anexo 2: Prueba de fotocatálisis sin chaqueta de enfriamiento **65**

Anexo 3: Posible presencia de deriva en espectrofotómetro UV-Vis **66**

Índice de figuras

Figura 1: Estimación de la disponibilidad de agua dulce en el mundo.(Cambra 2006) X

Figura 2: Tratamientos convencionales en común entre agua potable y aguas residuales (Arroyo A. G., La contaminación del agua y los procesos de tratamiento de aguas contaminadas, 2011). 3

Figura 3: Principales procesos que participan en la movilidad del herbicida atrazina en el suelo (Canela, 2006). 7

Figura 4: Representación general de la brecha de energía para los tres principales tipos de materiales de acuerdo a su conductividad eléctrica (Chawake, 2014)..... 11

Figura 5: Proceso de fotocatálisis en una partícula del dióxido de titanio. 12

Figura 6: Parámetros que influyen en el desarrollo de la degradación fotocatalítica. 13

Figura 7: Dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la intensidad de la iluminación. 16

Figura 8: Mecanismo de transferencia de electrones de la partícula de colorante hacia el sólido semiconductor. 18

Figura 9: Radiómetro de banda ancha UV y luz visible 19

Figura 10: Clasificación general de las ftalocianinas asimétricas dependiendo de la posición de sus sustituyentes (Victor N. Nemykin, 2013). 21

Figura 11: Ftalocianina de zinc asimétrica del tipo A_3B. 22

Figura 12: Esquema simplificado de la síntesis de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B. 22

Figura 13: Tipos de radiación electromagnética en base a su longitud de onda y frecuencia. 24

Figura 14: Formación de los espectros de absorción mostrados por el espectrofotómetro Uv-vis. 25

Figura 15: Mezcla de TiO_2, DMSO y ftalocianina de zinc tipo A_3B colocada para calentamiento en horno de microondas adaptado..... 30
Figura 16: Proceso de filtración de fotocatalizador de TiO_2 sensibilizado denominado catalizador FDP-04. 30
Figura 17: Reactor fotocatalítico con luz artificial ultravioleta y visible. 31
Figura 18: Explicación a detalle de elementos que conforman el reactor fotocatalítico 33
Figura 19: Montaje del reactor solar e instalación del radiómetro. 34
Figura 20: Espectros característicos del herbicida atrazina con diferente concentración. 36
Figura 21: Curva de calibración y ecuación resultante de la regresión lineal. 37
Figura 22 Comparación de TiO_2 sensibilizado con diferente cantidad de solución de ftalocianina . 38
Figura 23: Resultados de experimentos de adsorción-desorción (promedio de tres repeticiones). 39
Figura 24 Resultados de experimentos realizados con TiO_2 bajo radiación artificial (UV-vis) (tres repeticiones). 41
Figura 25 Resultados de experimentos realizados con FDP-04 bajo radiación artificial (UV-vis) (tres repeticiones). 42
Figura 26 Comparación de actividad fotocatalítica de experimentos con FDP-04 y TiO_2 realizados bajo radiación artificial (UV-vis). 43
Figura 27 Resultados de experimentos de fotólisis bajo radiación solar. 44
Figura 28 Resultados de experimentos realizados con TiO_2 bajo radiación solar (tres repeticiones). 45
Figura 29 Resultados de experimentos realizados con FDP-04 bajo radiación solar (tres repeticiones). 46
Figura 30 Comparación de actividad fotocatalítica de experimentos con FDP-04 y TiO_2 bajo radiación solar. 48
Figura 31 a) Resultados obtenidos de las pruebas bajo radiación artificial (UV-vis), b) Resultados obtenidos de las pruebas bajo radiación solar 49
Figura 32 Principales subproductos que se van formando en el proceso de fotocatálisis con TiO_2 (Hequet, Cloirec, Gonzales, & Meunier, 2000) 51
Figura 33 Espectro de absorción del comportamiento del fotocatalizador FDP-04 bajo radiación solar absorbancia vs. longitud de onda. 52
Figura 34 Espectro de absorción UV-Vis con intervalos de longitud de onda desde 190 nm. 53

Figura 35 Fotocatalizadores FDP-04 y TiO2 antes y después de las pruebas de degradación en estado de reposo. 54
Figura 36 Proceso de recuperación de fotocatalizador FDP-04. 55
Figura 37 Diferencia visual entre el fotocatalizador sensibilizado y el fotocatalizador recuperado. 55

Índice de tablas

Tabla 1: Principales características químicas del compuesto atrazina. 6
Tabla 2: Muestra de los estudios realizados en México acerca de infiltración de plaguicida atrazina y otros plaguicidas. 9
Tabla 3: Principales reactivos utilizados en la parte experimental. 28
Tabla 4: Equipos utilizados en la parte experimental. 28
Tabla 5: Resumen de experimentos realizados con los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2. 35
Tabla 6 Experimentos de fotocatálisis realizados con TiO_2 bajo radiación artificial (UV-vis). 41
Tabla 7 Experimentos de fotocatálisis con FDP-04 realizados bajo radiación artificial (UV-vis)..... 42
Tabla 8 Resultados de la comparación de los experimentos entre fotocatalizador FDP-04 y TiO_2 bajo radiación artificial (UV-vis). 43
Tabla 9 Experimentos de fotólisis realizados bajo radiación solar. 45
Tabla 10 Experimentos de fotocatálisis realizados con TiO_2 bajo radiación solar. 46
Tabla 11 Experimentos de fotocatálisis realizados con FDP-04 bajo radiación solar. 47

Resumen

En este trabajo de tesis se realizaron pruebas fotocatalíticas para degradar herbicida atrazina en agua. En las pruebas de degradación se evaluó el desempeño del semiconductor dióxido de titanio marca Degussa P-25 sensibilizado con pigmento de ftalocianina de zinc asimétrica del tipo A_3B, bajo radiación de luz artificial y luz solar. Este composito ya fue probado antes en la degradación fotocatalítica de Rodamina B bajo luz visible, en el trabajo de tesis realizado por el Dr. Adán Luna Flores (A. Luna Flores, 2017) en el cual, se obtuvieron resultados favorables en la mejoría de la degradación de Rodamina B con respecto al semiconductor dióxido de titanio sin sensibilizar. Lo que se intentó lograr con este trabajo de tesis fue expandir el campo de aplicación de este nuevo fotocatalizador sintetizado hacia los plaguicidas específicamente con herbicida atrazina.

Se realizaron pruebas experimentales de comparación entre los fotocatalizadores dióxido de titanio (TiO_2) sensibilizado con ftalocianina de zinc asimétrica del tipo A_3B y para dióxido de titanio (TiO_2) sin sensibilizar con el compuesto atrazina. Se utilizaron dos modalidades en los experimentos, modalidad A: reactor fotocatalítico acondicionado con luz artificial (luz visible + luz UV) y modalidad B: reactor fotocatalítico expuesto a radiación de luz solar .La concentración utilizada de herbicida fue de 5 ppm, con un tiempo de exposición a la radiación de 150 min, las pruebas se realizaron por triplicado; además de realizar pruebas de adsorción-desorción para verificar el comportamiento de los fotocatalizadores en obscuridad y agitación.

En los experimentos realizados con el reactor fotocatalítico de luz artificial, los resultados obtenidos del espectrofotómetro UV-vis muestran que no hay diferencia significativa entre la actividad fotocatalítica (degradación del herbicida atrazina) de los fotocatalizadores TiO_2 sensibilizado y TiO_2 sin sensibilizar.

Con respecto a los experimentos realizados bajo radiación de luz solar, se encontró que existía una mejora de alrededor del 10% con respecto al TiO_2 sin sensibilizar. La controversia entre los resultados con radiación artificial y con radiación de luz solar, se le atribuye al espectro de emisión de cada fuente indicando que en el caso del Sol por la amplitud de longitudes de onda que emite en el rango visible, logra activar el pigmento de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B en la superficie del TiO_2.

Objetivo General

Evaluar el desempeño del dióxido de titanio (TiO_2) marca Degussa P-25 sensibilizado con compuesto de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B $(\mathrm{AZnPc} - TiO_2)$ en la degradación de herbicida atrazina bajo radiación solar y radiación visible-ultravioleta,

Objetivo específico

Comparar el desempeño del dióxido de titanio (TiO_2) sensibilizado con ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B con el desempeño el dióxido de titanio (TiO_2) sin sensibilizar con respecto a la velocidad de degradación del herbicida atrazina.

Introducción

Desde tiempos remotos, el ser humano ha utilizado el agua para subsistir y también como una herramienta para su desarrollo. Algunos autores afirman que fueron los lagos y no la agricultura la matriz de sedentarización de los pueblos que se asentaron en la cuenca de México (Villaseñor, 2000)

Actualmente el agua es prácticamente indispensable para nuestra existencia y la de los ecosistemas en el planeta Tierra, sin embargo, una vez que es utilizada por el hombre para fines específicos, el agua queda en un estado que difícilmente podría ser ocupada de la misma manera nuevamente, es decir, se contamina. El agua a pesar de estar presente en la mayor parte de la superficie de la Tierra, no toda se encuentra disponible para ser utilizada por el hombre, en la *Figura 1* puede observarse la distribución global del agua.

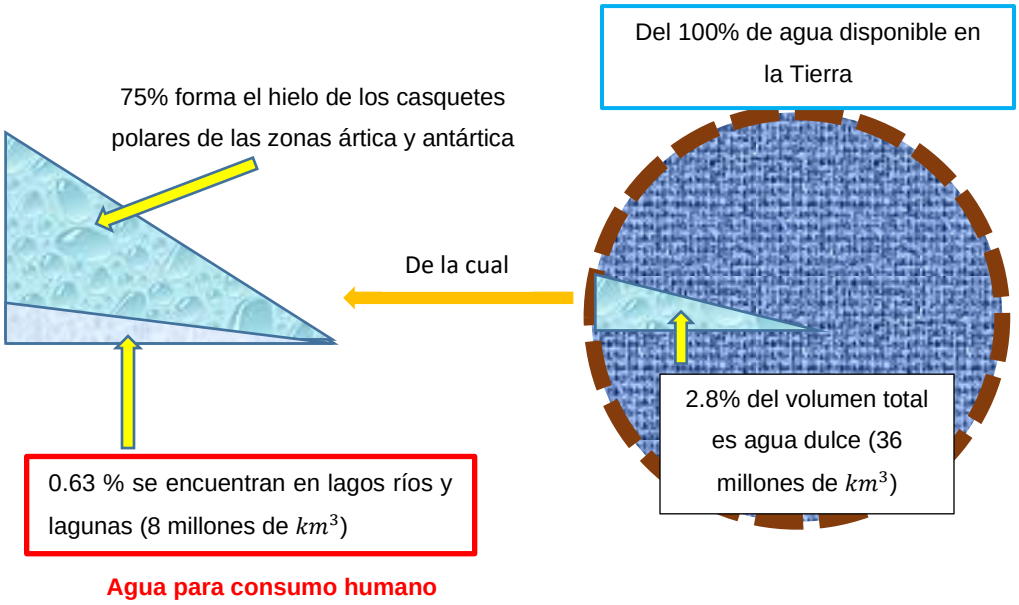


Figura 1: Estimación de la disponibilidad de agua dulce en el mundo. (Cambra 2006)

En algunos casos la naturaleza tiene la capacidad de depurar las aguas contaminadas por el hombre mediante procesos naturales, pero actualmente, es cada vez más la diversidad de contaminantes que son vertidos en el agua que algunos de ellos llegan a convertirse en compuestos persistentes y no logran ser degradados durante dichos procesos o en otros casos, la carga de contaminación es mayor a la capacidad de depuración de los procesos naturales del agua.

Los contaminantes de origen antropogénico se dividen en contaminantes industriales, contaminantes de origen agropecuario y contaminantes urbanos (Geissler & Arroyo, 2011).

El sector agroalimentario también contribuye en materia de contaminación del agua principalmente por el uso desmedido y/o inadecuado de plaguicidas y fertilizantes, los cuales son utilizados para aumentar el rendimiento de los cultivos y abastecer la demanda de alimento.

La palabra plaguicida engloba una gama amplia de productos químicos que son utilizados para actuar como: fungicidas, insecticidas, herbicidas, entre otros, los cuales dependiendo de la familia química a la que pertenecen es la forma en la que se van clasificar.

La forma en que los plaguicidas pueden contaminar las aguas superficiales es mediante escurrimiento provocado por las lluvias abundantes o por la aplicación de riegos excesivos, ya que la mayoría de los campos de cultivo generalmente están asociados a llanuras, costeras y valles cruzados por ríos. También se encuentra reportado que algunos plaguicidas tienen la capacidad de infiltrarse hasta el subsuelo con la posibilidad de alcanzar los mantos acuíferos (Arrazcaeta Orta, 2002).

De manera particular dentro del sector de los plaguicidas, se encuentra un herbicida llamado atrazina, el cual es considerado una sustancia recalcitrante, debido a que una vez liberado en el medio ambiente presenta persistencia a los mecanismos naturales de degradación. El sector científico se ha dado a la tarea de encontrar alternativas para la eliminación de este tipo de contaminantes persistentes en el agua. La fotocatálisis se ha postulado entre uno de los procesos alternativos para llevar a cabo la remoción de contaminantes recalcitrantes. Este trabajo de tesis se basa en la utilización del proceso de fotocatálisis para la degradación del herbicida atrazina en el agua, proponiendo como punto central de la investigación la sensibilización del fotocatalizador dióxido de titanio (TiO_2) con un pigmento de ftalocianina para mejorar su desempeño en la degradación en presencia de luz solar.

Capítulo 1: Antecedentes

La fotocatálisis heterogénea es una opción prometedora para la degradación de contaminantes emergentes (C. García Gómez, 2011) , en el mejor de los casos al final del proceso se logra la fotomineralización del contaminante, transformándolo en dióxido de carbono y/o especies de carbono, ácidos minerales y agua. (AOPs and AOTs, 2003). Los fotocatalizadores más utilizados son materiales semiconductores como el caso de dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), oxidos de hierro (FeO_3), sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de cadmio (CdS).

Las características de estos materiales que tienen impacto en el proceso de fotocatálisis son: el ancho de su banda prohibida y la energía libre de Gibbs de formación. Dicha información está directamente relacionada con la estabilidad y la capacidad de generar especies oxidantes.

Tabla 1 Ancho de banda prohibida y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.

Semiconductor	TiO_2 (rutilo)	TiO_2 (anatasa)	ZnO	ά-Fe_2O_3	ά-ZnS	CdS	ZnSe
E_g/eV	3.03	3.20	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58
-ΔG_f/kJ mol^{-1}	889,406	883,266	320.5	743,523	201	156.5	163.0

En la *Tabla 1* puede apreciarse que el semiconductor TiO_2 posee los más altos valores de ambas características, por dicha razón se posiciona como un material resistente a la fotocorrosión, químicamente inerte. Su posición relativa entre las bandas de energía y su potencial de reducción es la apropiada para su desempeño fotocatalítico, además de no agotar su fotoactividad tras una única utilización. (Candal, Bilmes, & Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalitica, 2003) (Tuesta & Guitarra, 2004)

En 1977, S. N. Frank y A. J. Bard exploraron por primera vez las aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea (llamada de esta manera por la dispersión de un sólido en un líquido) usando dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador en la oxidación de un componente químico llamado ion cianuro (N. Frank & J. Bard, 1977); a partir de entonces se comenzaron a realizar estudios para su aplicación en la degradación de contaminantes que afectan al medio ambiente.

En forma particular en el año 2004 Sandra Parra y colaboradores realizaron la comparación de la eficiencia en la degradación del herbicida atrazina con TiO_2 en dos diferentes formas: en suspensión y adherido a una superficie. En el estudio se detectó la influencia de ciertos parámetros de operación como, pH, intensidad de la luz y temperatura en el proceso de degradación. El herbicida atrazina fue degradado en ambos sistemas, no obstante, no se logró la mineralización (degradación

total) del compuesto debido a que el producto final de la degradación de atrazina es el ácido cianúrico, un compuesto de baja toxicidad pero muy estable pero puede ser degradado con procesos complementarios como foto-fenton. (Oh & Jenks, 2004) (Parra , Sarmiza Stanca, & K. Ravindranathan , 2004).

Igualmente se han realizado otros experimentos como el caso de T.A. Mc Murray y colaboradores quien en 2006 realizo nuevamente experimentos con TiO_2 para degradar herbicida atrazina utilizando nanopartículas de TiO_2 inmovilizadas, (McMurray, Dunlop, & Byrne, 2006)

La fotocatálisis necesita de una fuente radiante de energía (luz) para iniciar el proceso de degradación, siendo para el TiO_2 la luz ultravioleta la más adecuada. Para poder expandir la fotorespuesta del TiO_2 y así mejorar su actividad fotocatalítica frente al Sol, los investigadores recurren a un proceso de modificación de la superficie del TiO_2 llamado “sensibilización”.

La sensibilización consiste en la adición de un colorante o especie química en la superficie del TiO_2. En el trabajo realizado en 2006 Ming Ge y colaboradores sensibilizaron partículas de TiO_2 con partículas de plata (Ag) y utilizaron el sol como fuente de luz para degradar herbicida atrazina en agua; ellos notaron que entre el porcentaje de degradación del TiO_2 sensibilizado y el TiO_2 que estaba sin sensibilizar mostraban una diferencia considerable (Ming , Assaf , Kun , & Klaus Sattler, 2006). Uno de los componentes químicos considerados para ser utilizados como sensibilizantes del TiO_2 son las ftalocianinas, estos compuestos tienen la capacidad de poseer diferentes iones metálicos en el centro de la molécula denominándose ftalocianinas metálicas. En 2007 Antonio E. H. y colaboradores evaluaron la eficiencia de la sensibilización del TiO_2 con ftalocianina de zinc (Zn) para el tratamiento de aguas residuales usando luz solar como fuente de luz (H. Machado, Franca, Velan, & Magnino, 2008) y en 2010 L. Lin y colaboradores, estudiaron la interacción del proceso de sensibilización entre el TiO_2 y la ftalocianina de zinc (II) (Pirbazari Ebrahimain, 2017).

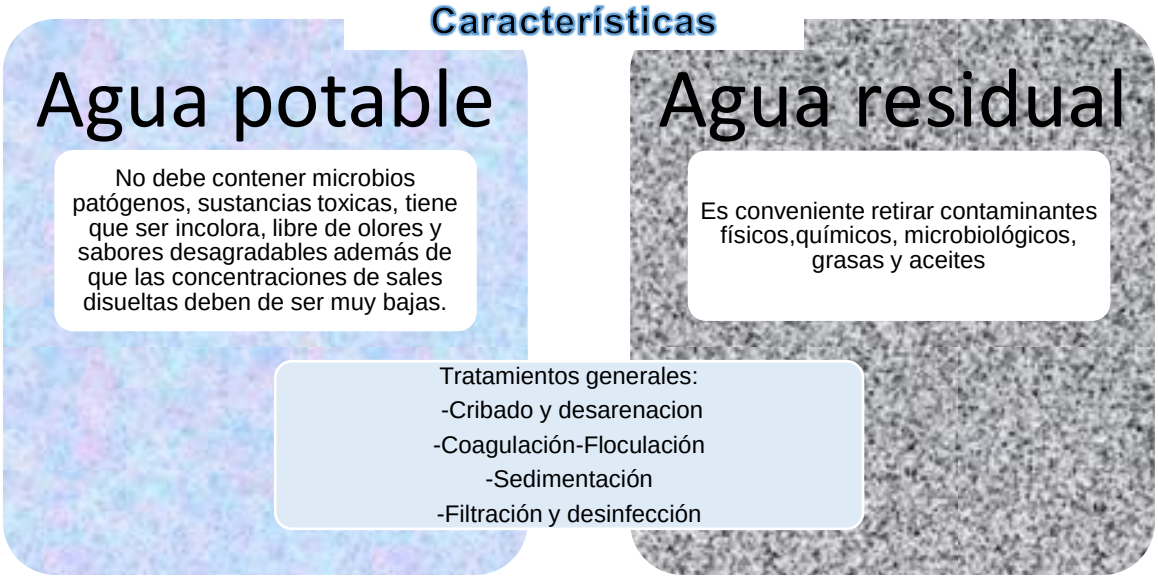
Es posible realizar ciertas modificaciones a las moléculas de ftalocianina dándoles características singulares (funcionalización). En 2017, A. Luna-Flores y colaboradores utilizaron una ftalocianina de zinc asimétrica de tipo “push-pull” para sensibilizar el TiO_2 y degradar Rodamina B utilizando luz visible (Luna Flores , Valenzuela M. , Luna López , & Hernandez de la Luz , 2017).

Con fines de comenzar a expandir la aplicación del fotocatalizador utilizado en el trabajo de A. Luna- Flores, en este estudio de tesis se realizarán experimentos en donde será puesto a prueba el uso del fotocatalizador TiO_2 sensibilizado con una ftalocianina de zinc del tipo A_3B asimétrica en la degradación del herbicida atrazina.

1.1 Contaminación del agua.

Es necesario que el agua atraviese procesos de tratamiento antes y después de ser utilizada por la población, debido a la existencia de políticas de salud pública y de sustentabilidad en su uso. El agua destinada para consumo humano proviene de la lluvia, manantiales, ríos y lagos; esta agua en la mayoría de los casos se encuentra aparentemente limpia, pero puede llegar a contener microorganismos patógenos, sustancias tóxicas o incluso contener una gran cantidad de sales. En el caso contrario cuando las aguas ya fueron utilizadas y ahora se encuentran contaminadas pueden contener elementos físicos químicos microbiológicos grasas y aceites, debido a que las aguas no pueden contenerse en lugares en específicos, estas aguas son vertidas a los ríos aledaños de la zona como una alternativa para su disposición final lo cual es alarmante porque estos efluentes por lo regular terminan desembocando en presas o mares.

Los contaminantes liberados en el agua comienzan a interaccionar con el entorno de diferentes maneras, por ejemplo alterando el equilibrio de los ecosistemas que se encuentren a su paso y afectando la salud de las poblaciones que viven a las orillas de los efluentes, además de tener la posibilidad de contaminar cuerpos de agua destinados para su uso como agua potable. Es por ello que empresas y el sector gubernamental en parte han gestionado el tratamiento de las aguas residuales antes de ser devueltas a su origen. (Cisneros Jiménez, 2001)



1.1.1 Contaminantes emergentes

Como contraparte del desarrollo tecnológico y derivado de los procesos físicos y químicos de las industrias hoy en día se producen descargas de aguas residuales, producto de los procesos físicos y químicos de las industrias con contaminantes cada día más diversos y en la mayoría de los casos tóxicos. Las sustancias químicas orgánicas e inorgánicas detectadas por la American Chemistry Society hasta junio del 2014 sumaban 88.3 millones, sin considerar las secuencias de proteínas y nucleótidos. Sin embargo, sólo el 0.03% de tales sustancias está regulada por alguna agencia internacional (Ramirez Sánchez, Martínez Austria, & Quiróz Alfaro, 2015). Estas sustancias tienen la posibilidad de incorporarse en el ambiente como deshechos, convirtiéndose así en contaminantes emergentes.

Los métodos convencionales de tratamiento de agua residual y potable no son del todo satisfactorios en materia de remoción de contaminantes emergentes (como es el caso del herbicida atrazina), al punto, que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aun después de los tratamientos de la tercera etapa del tren de tratamiento (Janet Gil, María Soto, Ivan Usma, & Dario Gutierrez, 2012).

Los contaminantes emergentes por lo regular son encontrados como contaminantes en partes por millón o partes por billón; sin embargo, aún en bajas concentraciones tienen la capacidad de generar alteraciones en el medio ambiente y en la salud de los seres humanos (García Gómez , Gortáres-Mayoroqui , & Drogui , 2011). Dichos contaminantes provienen principalmente de productos farmacéuticos, de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes y plaguicidas.

Los contaminantes emergentes, en la mayoría de los casos, no están regulados y existe información escasa sobre sus efectos potenciales a la salud y sobre datos de monitoreo con respecto a su incidencia. No obstante estos contaminantes son candidatos para la regulación futura (Becerril Bravo, 2009).

1.1.2 Plaguicidas y contaminación del agua

Debido a la gran diversidad de compuestos químicos utilizados como plaguicidas, de un tiempo a la fecha estos comenzaron a considerarse contaminantes emergentes, los plaguicidas son sustancias químicas que tienen como propósito eliminar las plagas (animales y hierbas) que de otro modo disminuirían el rendimiento y la calidad de los productos en el sector agrícola.

Los plaguicidas contienen un ingrediente activo principal que ataca a una plaga en específico, debido a esto, los plaguicidas se dividen en herbicidas, fungicidas insecticidas y acaricidas (Morell & Candela, 1998).

"Según su naturaleza química, en principio, los plaguicidas pueden clasificarse en inorgánicos y orgánicos. Los primeros no plantean, en general, una problemática importante desde el punto de vista de su toxicidad y evolución en el suelo" (Sánchez Martín & Sanchez Camazano, 1984).

Existe una extensa variedad de plaguicidas que se encuentran en diferentes presentaciones, ya sean granulados, líquidos o en emulsiones. Tanto desde el punto de vista económico como ambiental es necesario asegurar el correcto aprovechamiento del plaguicida en la zona de uso sin que sea esparcido hacia otras áreas donde no es necesaria su aplicación. Existen factores que afectan el logro de dicho propósito, como lo son: factores meteorológicos, características del producto y de su aplicación (Sánchez Martín & Sanchez Camazano, 1984).

Cuando los plaguicidas entran en contacto con el ambiente, una parte es absorbida por la maleza y otra parte atraviesa por diferentes medios de transporte que hacen, en la mayoría de los casos, que su destino final sean las aguas subterráneas o superficiales, ya sea por la acción del viento, precipitación, evaporación o lixiviación. Cada tipo de plaguicida, una vez liberado en el ambiente y dependiendo de sus características fisicoquímicas, tendrá mayor o menor impacto en cuanto a su transportabilidad (Orta Arrazcaeta, 2002).

1.2 Uso del herbicida atrazina

Los herbicidas tienen como propósito inhibir o interrumpir el crecimiento y desarrollo de una planta que se encuentra simultáneamente en los sembradíos de algún producto agroalimentario, debido a que la presencia de estas hierbas ocasionan mermas en el rendimiento y la calidad de los productos cosechados, incrementando así los costos de producción (Gonzáles Flores & Esqueda Esquivel, 2008).

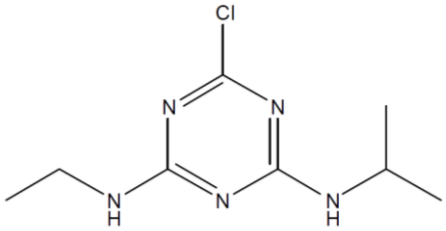
Los herbicidas también se dividen por familias químicas al igual que los demás plaguicidas. Existe una familia química llamada triazinas y dentro de ésta particularmente se encuentra un herbicida en el que se enfocó este trabajo de tesis cuyo nombre común es atrazina.

El herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) es un herbicida post- emergencia y pre- emergencia a la vez, es decir, que puede utilizarse sobre la maleza en sus primeros días de desarrollo o antes de que la maleza se presente. Este herbicida es absorbido por las raíces o por vía foliar actuando como un inhibidor móvil de la fotosíntesis causando necrosis (muerte celular y de tejidos) en las plantas, la cual empieza en los márgenes de las hojas.

El uso de la atrazina empezó en México en 1975 y son diversas las empresas productoras del herbicida en el país, Gesaprim es el nombre comercial más conocido; sin en cambio existen otros productos con el mismo ingrediente activo (M. Hansen, Treviño Quintanilla, Márquez Pacheco, & Villada Canela, 2013).

La atrazina es utilizada principalmente en cultivos de maíz, sorgo (granífero) y caña de azúcar. En el año 2007 datos del INEGI indican que en el estado de Puebla, de un total de 994 mil Ha. dedicadas a la agricultura, 60.1% se siembran con maíz (Flores Cruz, García Salazar, Mora Flores, & Pérez Soto, 2014). En un boletín publicado por el Colegio de Posgraduados en Puebla recomiendan el uso del herbicida atrazina para los cultivos de las diferentes variedades de maíz (Comite Consultivo de Semillas del Estado de Puebla , 2016) ,además de ser altamente recomendado para el control de maleza del maíz temporal por la agenda técnica agrícola de Puebla (SAGARPA, 2015); esta información ayuda a inferir que el herbicida atrazina es medianamente utilizado en el estado.

Tabla 2: Principales características químicas del compuesto atrazina.

ATRAZINA	
Nombre Químico:	(2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina)
Nombre Comercial:	Fortaleza 90, Gesaprim, etc.
Familia Química:	Triazinas
Solubilidad:	$0.48\ g/cm^3$
Solubilidad en agua:	$33\ mg/l\ a\ 20\ °C$
Peso molecular:	215.72
Coeficiente de absorción del suelo:	87.8 mL/g
Estructura química	

1.2.1 Contaminación del agua por infiltración y escurrimiento del herbicida atrazina

Cuando el atrazina entra en contacto con el suelo una parte es absorbida por la planta y el resto queda expuesta a procesos de adsorción-desorción. La molécula de atrazina es muy estable, presenta una alta resistencia al ataque microbiano (sus características pueden observarse en la *Tabla 2*), no obstante, en el suelo se dan procesos que pueden influir en la degradación del herbicida atrazina tanto en la superficie, con la participación del proceso de fotólisis (degradación del herbicida por medio de la luz solar), como en el subsuelo con la presencia de algunos microorganismos degradadores que utilizan la molécula como fuente de nitrógeno, entre otros procesos.

Durante el proceso de lixiviación de atrazina (migración del herbicida a los mantos acuíferos), participan varios factores como la temperatura, manejo del suelo, características del herbicida .y del cultivo, en la *Figura 3* pueden apreciarse los principales procesos que suceden en el suelo con respecto a la infiltración (Nájera Ruiz , 2001). Por ejemplo, un suelo que contenga un alto contenido de arena, carencia de materia orgánica y arcilla, pierde la habilidad para atenuar el movimiento del herbicida, entonces éste es desplazado a zonas más bajas donde los microrganismos degradadores están ausentes y siendo comprobado el hecho que el compuesto atrazina es más persistente en el subsuelo que en la superficie, esta situación representa un riesgo de contaminar los mantos freáticos (Canela Villada, 2006).

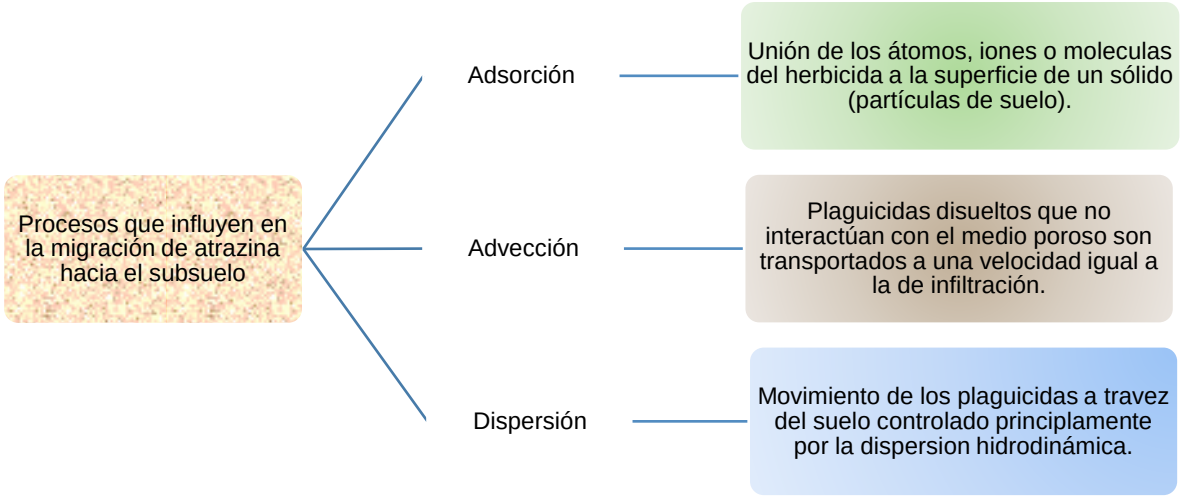


Figura 3: Principales procesos que participan en la movilidad del herbicida atrazina en el suelo (Canela, 2006).

Los aspectos que intervienen en el esparcimiento del herbicida atrazina por el ambiente, generando un riesgo de contaminar aguas superficiales son:

La volatilización: representa la tendencia que tiene el plaguicida para pasar de la fase sólida o líquida a la fase gaseosa.

La presión de vapor: Es un determinante importante de la velocidad de volatilización del plaguicida hacia el aire desde los suelos.

La constante de Henry: Describe la tendencia de un plaguicida a volatilizarse en el agua o suelo húmedo (Corporacion Autonoma Regional del Cauca, 2004).

La vida media de la atrazina en agua fluctúa entre 30 a 86 días. En sedimentos es de alrededor de 75 días, otros autores informan valores de vida media que dependen del pH del medio y radica desde los 34,8 días (pH= 2.9), 174 días (pH=4.5), 398 días (pH=6.0) hasta 742 días (pH=7.0) (FAO 1992).

En México el herbicida atrazina es comercializado libremente, su uso actualmente no está restringido ni tampoco está regulado en las normas de calidad de agua potable, como se observa en la norma NOM-127-SSA1-1994, la cual comienza a establecer límites máximos permitidos para algunos plaguicidas, pero no incluye al herbicida atrazina.

Organismos internacionales como la Organización de las Naciones Unidas (ONU) y la World Health Organization (WHO) han establecido sus límites máximos permisibles para el herbicida atrazina en el agua con una concentración máxima de 2 µg/L; en países como Italia también se encuentra regulada la concentración de atrazina en aguas subterráneas siendo su límite máximo permisible de 300 µg/L que es varias veces más alto que el establecido por la ONU (M. Hansen, Treviño Quintanilla, Márquez Pacheco, & Villada Canela, 2013).

1.2.2 Afectaciones a la salud por agua contaminada con herbicida atrazina.

Debido a que la atrazina pertenece al grupo de “contaminantes emergentes” carece de estudios suficientes donde se obtenga información acerca de sus efectos en los seres humanos a corto o largo plazo, sin embargo, existen ya algunos trabajos realizados donde pudieron detectar sus posibles áreas de afectación.

La atrazina podría afectar a mujeres embarazadas retardando el crecimiento normal de sus bebes. En animales expuestos a altos niveles de atrazina se han observado daños al hígado y al corazón. (Centros para el control y la prevención de enfermedades, 2016)

El herbicida atrazina en regiones de Europa y Estados Unidos de América, se encuentra actualmente restringido, debido a que es un compuesto altamente tóxico, provoca mutaciones y alteraciones en los sistemas reproductivos de peces y anfibios y está clasificado como disruptor del sistema endocrino en humanos causando un desequilibrio hormonal.

En parejas de agricultores expuestos a atrazina se ha observado un aumento en el número de nacimientos prematuros, además de que se ha asociado con un aumento en la incidencia de cáncer de estómago, a su vez, se le asocia con incremento de tumores de ovarios, cáncer de mama, linfoma de Hodking y problemas de fertilidad masculina (Garnica Tafoya, 2008).

1.2.3 Estudios de Infiltración del herbicida atrazina a las aguas subterráneas

De un tiempo a la fecha se ha investigado de manera más detallada la infiltración de los plaguicidas en el suelo y el peligro latente de que estos compuestos lleguen a los mantos acuíferos (*Tabla 3*); sin embargo pese a que en México aún son escasos los estudios respaldan la teoría de que la infiltración de los plaguicidas hacia los mantos acuíferos si es posible.

Tabla 3: Recopilación de estudios realizados en México acerca de infiltración de plaguicida atrazina y otros plaguicidas en el subsuelo.

Estudio	Resultados
Estimación del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltración de herbicida atrazina en distritos de riego en México. (Mariana Villada Canela 2006)	Tres de nueve distritos de riego abarcados en este estudio, fueron identificados como vulnerables: Guasave Sinaloa en la región Norte, La antigua Veracruz en la región sureste, Rosario Mezquite Michoacán en la región centro del país; se encontraron evidencias de contaminación de mantos freáticos.
Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y	Se encontraron resultados positivos sobre la presencia del herbicida atrazina en aguas

sedimentos. (Arturo Hernández–Antonio y Anne M. Hansen 2011)	subterráneas en una zona agrícola ubicada en Guasave Sinaloa

1.3. Procesos de oxidación avanzada

Para hacer frente a la problemática de aguas contaminadas por compuestos altamente persistentes, se han desarrollado nuevas tecnologías de tratamiento, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) son un claro ejemplo de ello. Por mencionar algunos procesos de oxidación se encuentran la ozonización, fotólisis ultravioleta de vacío (UVV), fotólisis/fenton y fotocatálisis heterogénea. Dichos procesos se encuentran en una etapa temprana de aplicación y aún se trabaja en realizar mejoras en el proceso, no obstante, en algunos casos ya son desarrollados a gran escala como el caso de la fotocatálisis heterogénea en la plataforma Solar en Almería, España. Los procesos de oxidación avanzada involucran la generación "in situ" de especies transitorias altamente reactivas por ejemplo: el peróxido (H_2O_2), radicales hidroxilo (OH^+), superóxido (O_2^+) e incluso ozono (O^3). Dichas especies reactivas, en el mejor de los casos, dan como resultado la mineralización de los compuestos orgánicos persistentes. La mineralización hace referencia a la conversión de los contaminantes persistentes en únicamente agua (H_2O) dióxido de carbono (CO_2) y ácidos orgánicos simples. (Forero, Ortiz, & Rios, 2005) (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2004)

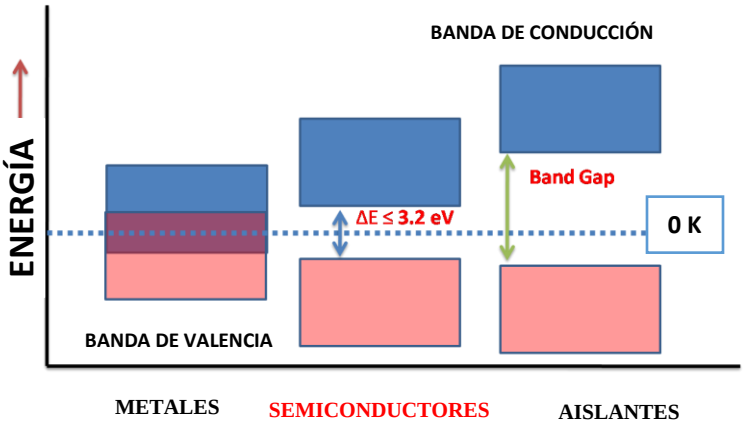
1.3.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis pertenece al grupo de los procesos de oxidación avanzada (POAs), en general la fotocatálisis es una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato y se caracteriza por el uso de un semiconductor sólido (catalizador) disperso en una matriz liquida. (Madjene, Aoudjit, Igoud, & Lebik, 2013).

Para comprender el mecanismo del proceso de fotocatálisis, es necesario destacar que los materiales sólidos a nivel molecular, constituyen una red tridimensional infinita que provoca que los orbitales atómicos puros de los átomos de la molécula, se combinen produciendo orbitales deslocalizados en todo el sólido. Entre mayor sea la cantidad de orbitales moleculares diseminados en toda la molécula, se considera que la diferencia entre dos estados electrónicos parecidos es prácticamente nula lo que da lugar a considerarlos en conjunto como una banda de energía. (Candal, Bilmes, & Blesa, Semiconductores con actividad fotocatálitica, 2014)

Con base a la teoría de bandas la cual se deriva de la teoría del orbital molecular, se indica que los materiales poseen dos bandas electrónicas resaltables (banda de valencia y banda de conducción), (*Figura 4*) la diferencia radica en que, en estado fundamental y a 0° Kelvin, la banda de valencia se encuentra llena de orbitales moleculares de enlace y la banda de conducción puede encontrarse parcialmente llena o incluso vacía de orbitales de antienlace. Cabe mencionar que la banda de conducción es considerada como la banda de mayor energía; la distancia que separa a estas dos bandas se le llama brecha de energía entre las bandas o mejor conocida como "Band Gap" (Kotz, Treichel Jr., & Weaver, 2005).

Para el caso de los materiales semiconductores, el tamaño de la brecha de bandas es lo suficientemente pequeña para que los electrones puedan saltar de la banda de valencia hacia la banda de conducción cuando son irradiados con energía (luz) y a su vez estas bandas están lo suficientemente separadas como para que no exista intercambio electrónico entre ellas en estado natural.

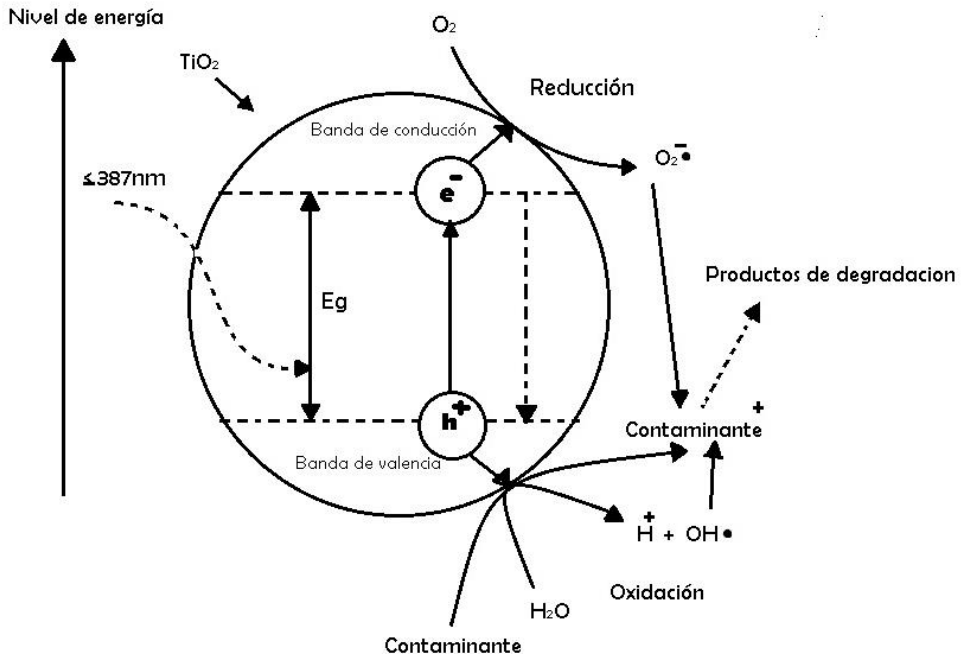


El semiconductor más utilizado para procesos de fotocatálisis heterogénea es el dióxido de titanio (TiO_2) que presenta una actividad fotocatalítica relativamente alta y estabilidad frente a la foto-corrosión (estabilidad fotoquímica), además de ser relativamente barato, químicamente estable y poseer una baja o nula toxicidad (Hashimoto & Irie, 2005).

El TiO_2 es activado con luz ultravioleta (luz con longitud de onda menor a 380 nm), este tipo de radiación posee la suficiente energía (hv) para igualar o superar la brecha de energía entre las bandas (Band Gap) formadas por los estados electrónicos combinados.

Para el caso del TiO_2son necesarios 3.2 eV, en su fase cristalina anatasa, para ser activado, la exposición del TiO_2 a la luz ultravioleta provoca la promoción de un electrón (e^-) de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dando a su vez origen a un hueco (h^+) en la banda de valencia. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor y así mismo son desplazados los huecos fotogenerados (Rubiano , Claudia , Laguna , & William, 2005).

Tanto los electrones como los huecos generados pueden emigrar a la superficie del catalizador, quedando atrapados en sitios superficiales y reaccionando con especies donadoras de electrones. Los huecos reaccionan con moléculas de agua o iones hidroxilos unidos a la superficie del catalizador generando los radicales hidroxilo ($OH^\bullet$) principales responsables de la degradación de la materia orgánica. A su vez los e^- generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente O^2 para formar el ion superóxido (Peiró, Ayllón, José, & Doménech, 2001) (Peiró 2003).



En la *Figura 5* se muestran gráficamente las principales reacciones que ocurren en el proceso de fotocatálisis con dióxido de titanio (TiO_2) las cuales pueden resumen de la siguiente manera (Meng Nan , Jin, W. K, & Saint, 2010) (Pelaez, Seery, Suresh , & Falaras, 2012):

$$Fotoexictación: \ TiO_2 + hv \rightarrow \ e^-{}_{BC} + h^+{}_{BV} \quad (1)$$

$$Formación\ radical\ superóxido: O_2 + e^-{}_{BC} \rightarrow O_2{}^{\bullet -} \quad (2)$$

$$Formación\ radical\ hidroxilo: OH + \ h^+{}_{BV} \ \rightarrow \cdot OH \quad (3)$$

$$Oxidación\ de\ especies\ orgánicas: \ \cdot OH + contaminante \ \rightarrow\rightarrow\rightarrow \ H_2O + CO_2 \quad (4)$$

$$Protonación\ de\ superóxido: O_2{}^{\bullet -} + \cdot OH \rightarrow \ \cdot OOH \quad (5)$$

$$Formacion\ de\ peróxido: \ \cdot OOH + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (6)$$

1.3.2 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis

En el proceso de fotocatálisis heterogénea existen varios factores que influyen en la eficiencia global de la degradación, dichas condiciones serán descritos brevemente a continuación.

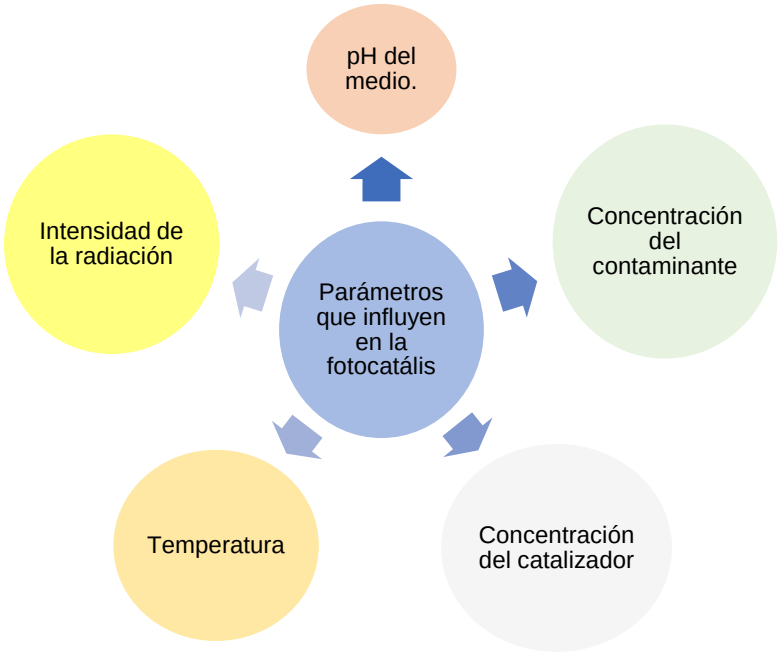


Figura 6: Parámetros que influyen en el desarrollo de la degradación fotocatalítica.

pH: Este afecta la carga superficial de las partículas del catalizador, el tamaño de los agregados formados por el catalizador y la forma química del compuesto a degradar. La carga superficial del catalizador está directamente relacionada con el punto isoeléctrico el cual dependerá del método de síntesis utilizado. Cuando existe cierto tipo de adsorción especifica de iones sobre la superficie de la partícula coloidal se produce un cambio en su carga superficial y con la presencia de estos iones el sistema alcanza carga neta nula a un pH específico, a esta condición se le llama punto isoeléctrico.

En los casos en donde el pH del medio se encuentra arriba o debajo del punto isoeléctrico del semiconductor (para el caso del TiO_2 Degussa P-25 su punto isoeléctrico se encuentra alrededor de los valores de pH = 6.5 y 6.8), entonces cambiara la carga del catalizador de forma negativa o positiva respectivamente; estas condiciones influyen directamente en el aumento o disminución de la tendencia del sustrato a adsorberse sobre el catalizador. En las *ecuaciones 6 y 8* se muestran los sitios presentes en la red cristalina del TiO_2 donde pKa_1 y pKa_2 son las constantes de acidez de los sitios, en los cuales participan reacciones protolíticas superficiales creando la carga superficial positiva o negativa. (Balda Estrella, 2011; Valencia, Marín, & Restrepo, 2011)

$$pK_{a1} a_1 \qquad TiOH_2^+ \underset{}{\overset{pKa1}{\rightleftharpoons}} Ti - OH + H^+ \qquad (7)$$

$$pK_{a2} a_2 \qquad TiOH \overset{pKa2}{\rightleftharpoons} Ti - O^- + H^+ \qquad (8)$$

Concentración del catalizador: La cantidad de catalizador utilizada en el proceso de fotocatálisis, influye directamente en la velocidad de la reacción. Sin en cambio, cuando la cantidad de TiO_2 llega a ser excesiva, da como resultado un estado de saturación, en donde el coeficiente de adsorción de fotones disminuye debido al exceso de fotocatalizador en suspensión; esta situación crea una “pantalla” que reduce el área superficial expuesta a la radiación de las partículas que se encuentran esparcidas en el medio (en áreas más alejadas de la radiación) reduciendo así la eficiencia en el proceso. Para el fotocatalizador comercial TiO_2 Degussa P25 tras varias investigaciones, se ha designado el rango óptimo general de concentración de catalizador el cual radica entre los 0.1g/l a 5.0 g/l variando con respecto a la naturaleza del compuesto y la geometría de fotoreactor (Rashed, 2013).

Temperatura: La energía en forma de calor, no afecta considerablemente la actividad fotocatalítica del TiO_2 según ensayos basados en experimentos realizados bajo luz solar, no obstante, algunas investigaciones han demostrado que el incremento de la temperatura mayor a 80 °C promueve la recombinación de cargas y desfavorece la adsorción de los componentes orgánicos en la superficie del TiO_2. Con respecto a la temperatura mínima se recomienda este arriba de los 20 °C. (Rashed, 2013)

Concentración del contaminante: Investigaciones previas han demostrado que existe dependencia del tiempo necesario de irradiación con respecto a la carga de contaminante. La variación de la cantidad del sustrato se ajusta al modelo cinético de la ecuación de Langmuir-Hinshewood (Ibañez Fernandez, 2003).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K_i \cdot C_i}{1 + K_i \cdot C_i} \tag{9}$$

$k_r = constante\ de\ reacción$

$K_i = constante\ adsorción\ de\ contaminante\ orgánico\ en\ el\ catalizador$

$C_i = concentracion\ instantánea\ del\ contaminante$

Los principios que rigen esta ecuación son los siguientes:

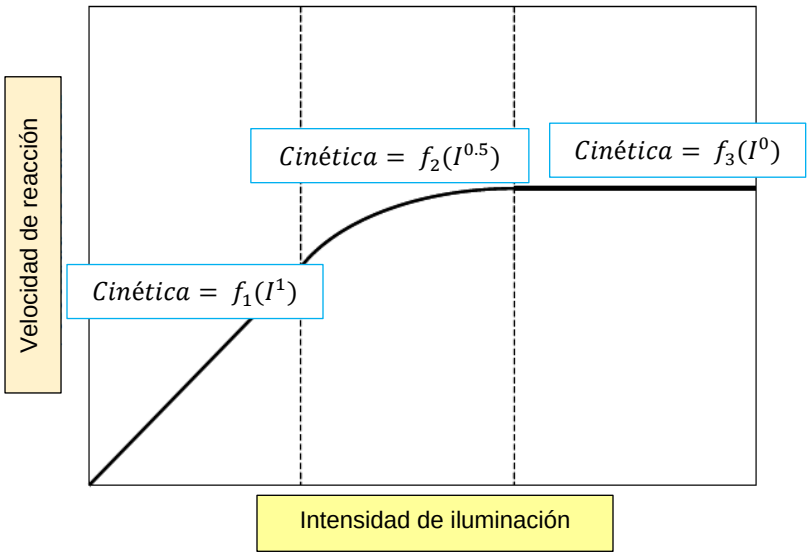
1. El número de sitios activos para la adsorción es fijo en el equilibrio.
2. En cada centro activo sólo puede adsorberse una molécula del sustrato.
3. La entalpía de adsorción es la misma para cada sitio activo e independiente de la cobertura de la superficie.
4. La interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes es nula.
5. La velocidad de adsorción del sustrato es superior a la velocidad de las reacciones subsecuentes.
6. El bloqueo irreversible de los centros activos no existe.

En general, altas cantidades de contaminante repercuten directamente con la saturación de la superficie del TiO_2 y reduce la eficiencia fotónica provocando la desactivación del fotocatalizador. (Balda Estrella, 2011)

Fenómeno de adsorción-desorción: Cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito ocurre un intercambio de carga en la superficie hasta que se igualan los potenciales

electroquímicos de ambas fases, es decir las cargas se reordenan. En el semiconductor se forma una capa eléctrica ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución; a esta capa se le denomina carga espacial (Tuesta & Guitarra, 2004).

Intensidad de la radiación: La intensidad de la radiación es proporcional a la velocidad con la que se desarrolla la reacción fotocatálitica, el rango de longitudes de onda de radiación electromagnética más común utilizado en los procesos de fotocatálisis va desde los 280 nm a 700 nm. Este rango abarca desde la región ultravioleta (280 nm -380 nm) hasta la visible (400 nm-700 nm) dependiendo del tipo de fotocatalizador. La fase cristalina que posee el semiconductor interactúa directamente con la radiación electromagnética absorbida. Para el caso del TiO_2.Degussa P-25 conformado por las fases cristalinas: anatasa 72 % y rutilo 25 % aproximadamente, las longitudes de onda menores a 380 nm son suficientes para activarse y comenzar el proceso fotocatalítico en el TiO_2 (Meng Nan , Jin, W. K, & Saint, 2010).



Con respecto a la variación de la intensidad de la radiación (*Figura 7*) se ha detectado que en situaciones de baja intensidad de iluminación, los productos de reacción que se obtienen en el medio dependen linealmente con dicha iluminación (orden 1). Para flujos intermedios de radiación significa que la recombinación de los e^-_{BC} y h^+_{BV} empiezan a limitar el aprovechamiento de los fotones

(orden 0.5), en flujos elevados de iluminación no existe dependencia con respecto a la obtención de los productos de reacción (orden 0). (Blanco Gálvez, 2006)

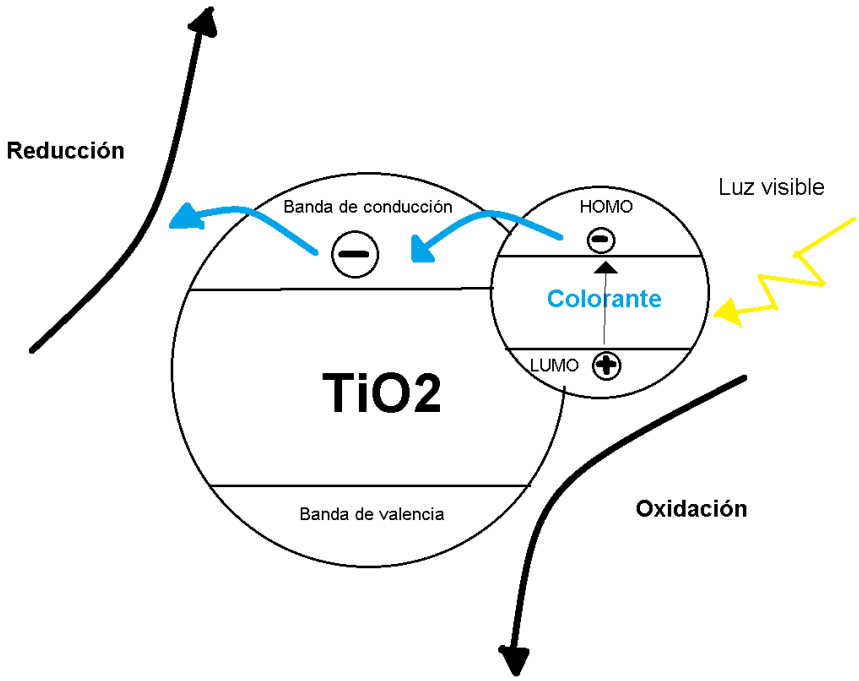
1.3.3 Sensibilización de dióxido de titanio (TiO_2) con colorantes

La sensibilización del TiO_2 con colorantes ha sido reportada como una de las formas más efectivas para extender su fotorespuesta hacia la región de luz visible. La sensibilización consiste en la adición de un colorante en la superficie del TiO_2 ya sea por adsorción física, enlace covalente o interacción electroestática. El papel que desempeña el colorante en el proceso de fotocatálisis es el de absorber fotones de la luz visible y provocar la excitación de un electrón desde su orbital ocupado con más alta energía (HOMO) hacia el orbital desocupado de más baja energía (LUMO) (*Figura 8*) ya que estos compuestos también poseen orbitales moleculares combinados (teoría de bandas). La molécula del colorante excitada transfiere subsecuentemente los electrones hacia la banda de conducción del TiO_2convirtiéndose el colorante en un radical catiónico para este.

El TiO_2 actua como aceptor en el proceso de transferencia de electrones del sensibilizante hacia el substrato, permaneciendo intacta su banda de valencia. En el proceso, el nivel de energía LUMO de la molécula del colorante debería ser más negativo que la banda de conducción del TiO_2. Los electrones inyectados saltan rápidamente hacia la superficie del TiO_2 donde reaccionan con las moléculas de oxígeno presentes en el agua para formar radicales superóxido ($O_2^{\bullet -}$) y el radical peróxido de hidrogeno ($\bullet OOH$). Otras especies oxidantes como el oxígeno singulete (átomo de oxígeno en un estado excitado) podrían estarse formando bajo ciertas condiciones experimentales.

Es de gran importancia la transferencia interfacial de electrones entre el semiconductor y los absorbatos moleculares y uno de los propósitos de mejora en la sensibilización es el logro de la inyección ultrarrápida de electrones la cual ha sido reportada para varios sistemas de TiO_2 sensibilizados con colorantes. Dicha inyección depende de la naturaleza del sensibilizante, del semiconductor y de su interacción.

La sensibilización también podría evitar la recombinación de los electrones del TiO_2es decir disminuye la posibilidad que los electrones de la banda de valencia regresen a la banda de conducción sin haber reaccionado con las especies absorbentes (Pelaez, Seery, Suresh , & Falaras, 2012).



1.3.4 Fotocatálisis solar

El sol emite un amplio espectro de radiaciones electromagnéticas, desde longitudes de onda corta como los rayos gamma, hasta longitudes de ondas largas de tipo infrarrojo. Además de brindar iluminación y permitir apreciar los colores del entorno, el sol es una esfera de gas que produce una enorme cantidad de energía inagotable. Hoy en día se buscan diversas formas de aprovechar el espectro electromagnético emitido por el Sol. En el caso de la fotocatálisis, la luz solar es utilizada para reemplazar la fuente de luz artificial en el proceso de degradación de contaminantes, la radiación que más atrae la atención es la radiación ultravioleta (387-410 nm), debido a que es la radiación que activa a la mayoría de los fotocatalizadores utilizados en fotocatálisis (Estrada Leónidas , 2012).

La radiación solar atraviesa la atmósfera hasta llegar a la superficie terrestre, durante dicho proceso, parte de las radiaciones electromagnéticas emitidas quedan atrapadas por diferentes componentes atmosféricos (ozono, oxígeno, dióxido de carbono, aerosoles e incluso las nubes), haciendo que la intensidad de la radiación sea variable (Malato Rodriguez & Blanco Galvez, 2003).

La radiación UV conforma entre el 3.5 y el 8 % del total del espectro electromagnético emitido por el Sol (los valores varían dependiendo de la localización geográfica y el clima de la zona) y alrededor del 49% de la radiación emitida es luz visible (400 a 700 nm) (Peixoto & Oort, 1992). Debido a esto a lo largo del tiempo se ha intentado expandir la fotorespuesta del TiO_2 para aprovechar de manera óptima la radiación solar. Existen 3 tipos de radiación UV: A, B y C. La radiación UVA (320 a 400 nm) alcanza el suelo con valores de 50 W/m^2al mediodía en verano dependiendo la zona geográfica. La radiación UVB (280 a 320 nm) por lo regular alcanza la superficie terrestre con valores inferiores a 2 W/m^2 y por último la radiación UVC (280 a 100 nm) la cual no alcanza nunca la superficie terrestre (Lorente, 2010).

1.3.5 Medición de la radiación ultravioleta y luz visible

La radiación solar, a diferencia de la luz artificial, no es constante debido a que la intensidad de la radiación depende de las características climatológicas del área, esta situación impacta directamente en el rendimiento de la reacción fotocatalítica haciendo que los resultados de los experimentos varíen considerablemente en ciertas condiciones climáticas.

La radiación solar directa (cambia de dirección al interaccionar con los componentes de la atmosfera) y la radiación solar difusa (llega a una superficie determinada tras su reflexión previa en el suelo) son las radiaciones que tienen mayor impacto en el proceso de fotocatálisis. Para monitorear la radiación que llega a la superficie terrestre en una zona determinada (luz ultravioleta y luz visible) es necesario el uso de un radiométro.

El radiómetro es un dispositivo que trabaja por medio de sensores fotovoltaicos (piranómetros) en donde la radiación incide en un fotodiodo que es capaz de diferenciar el espectro solar por la frecuencia de onda electromagnética y mediante lectura de voltaje se conocen los datos de la cantidad de radiación detectada (*Figura 9*). Debido a los factores climatológicos que interactúan con la radiación solar antes mencionados, se recomienda realizar el cálculo de la radiación acumulada en los experimentos de fotocatálisis para obtener información acerca de la cantidad total de energía que llega a la muestra en determinado tiempo. La radiación acumulada en el sistema (Q_{uv}) puede calcularse mediante la siguiente ecuación (Olleros Carbajo, 2013)

$$Q_{uv} = Q_{uv-1} + \Delta t UV_G \frac{A_i}{V_T} \tag{10}$$

Donde:

$UV_G = flujo\ promedio\ de\ radiación\ UV\ incidente\ en\ la\ superficie\ del\ sistema$

$V_T = Volúmen\ del\ reactor$

$A_i = Área\ irradiada$

1.4 Ftalocianinas

Las ftalocianinas son moléculas aromáticas de 18 electrones π conjugados formadas por 4 grupos isoindoles, los grupos isoindoles están caracterizados por poseer un anillo de benceno y otro de pirrol, estos 4 grupos se encuentran fusionados formando su estructura molecular. Las ftalocianinas son clasificadas como compuestos de coordinación y fueron descubiertos a comienzos del siglo XX; en un principio su uso estaba enfocado hacia pigmentos para tintas de impresión y para la industria textil.

Las ftalocianinas son en su mayoría de un color azul intenso, están relacionadas estructuralmente al sistema de anillo macrocíclico de la porfirina, son estables térmicamente, químicamente y carecen de toxicidad. Pueden coordinar en su cavidad central más de 70 elementos de la tabla periódica tales como los iones hidrógeno o iones metálicos. (Kharisov & Garza Rodriguez , 2008)

Las ftalocianinas que contienen uno o dos iones metálicos reciben el nombre de ftalocianinas metálicas (M-Pcs). En la última década, como resultado de su alta capacidad de transferencia de electrones, las M-Pcs han sido utilizadas en muchas más aplicaciones tales como la terapia fotodinámica, discos ópticos, cristales líquidos, metales sintéticos, celdas solares, sensores eléctricos, dispositivos optoelectrónicos y catálisis. (Ohno-Okumura & Sakamoto , 2009)

1.4.1 Ftalocianina de zinc asimétrica

En el Laboratorio de Síntesis de Semiconductores Orgánicos ubicado en el Centro de Investigación de Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP) se sintetizan ftalocianinas de diferentes tipos y elementos; recientemente en el laboratorio se sintetizó una ftalocianina con un centro diamagnético metálico (colocando un átomo de zinc en su cavidad central), substituyendo además dos hidrógenos en uno de los cuadrantes de la molécula por dos átomos de cloro para formar así una ftalocianina asimétrica del tipo A_3B, en la *Figura 10* puede observarse la clasificación de las ftalocianinas por la ubicación de su sustituyentes.

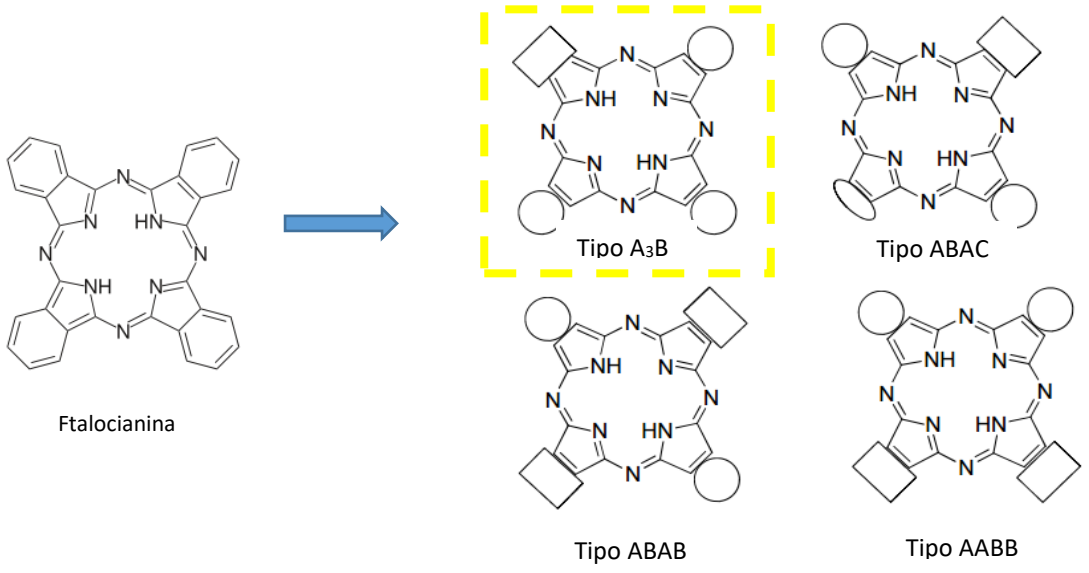
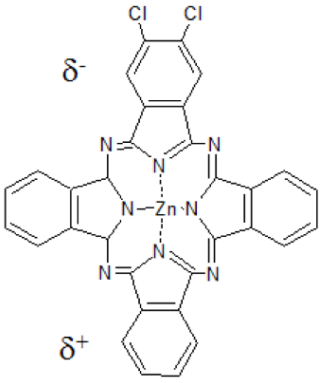


Figura 10: Clasificación general de las ftalocianinas asimétricas dependiendo de la posición de sus sustituyentes (Victor N. Nemykin, 2013).

Se sabe, a partir de la literatura científica, que los compuestos de ftalocianina diamagnéticos podrían actuar como fotosensibilizadores eficientes en la conversión de oxígeno triplete $(O_2\ estado\ basal)$ en oxígeno singulete $(O_2\ estado\ excitado)$ (D. Sharma. et al.), en este caso, la ftalocianina sintetizada en el laboratorio posee su cavidad central un átomo de zinc el cual es considerado un elemento diamagnético debido a que no cuenta con electrones desapareados en su última capa de valencia.

En la molécula de ftalocianina del tipo A_3B (*Figura 11*) los cloros sustituyentes polarizan la molécula debido a la alta electronegatividad que posee el átomo de cloro y por tanto al estar la densidad electrónica más concentrada en el cuadrante asimétrico, este deja a los otros anillos bencénicos cargados positivamente y crea simultáneamente un efecto push-pull (jalando y empujando a los electrones de un lado a otro de la molécula) favoreciendo la transferencia de carga en el sistema del proceso fotocatalítico (Luna Flores , Valenzuela M. , Luna López , & Hernandez de la Luz , 2017) Dicha ftalocianina fue utilizada para sensibilizar al TiO_2 con la intención de aumentar su fotorespuesta frente a la luz visible y subsecuentemente aumentar su eficiencia fotocatalítica en presencia de la radiación solar.



1.4.2 Síntesis de ftalocianina asimétrica de zinc tipo A_3B

La ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B, fue proporcionada por el Laboratorio de Síntesis de Semiconductores Orgánicos (BUAP). Esta ftalocianina fue obtenida a partir de una subftalocianina de boro (llamada subftalocianina debido a que solo posee 3 grupos isoindoles) sintetizada también en el mismo laboratorio, los reactivos iniciales generales para la síntesis de una ftalocianina es el uso de una sal metálica, ftalonitrilo, un solvente y una fuente de nitrógeno (urea).

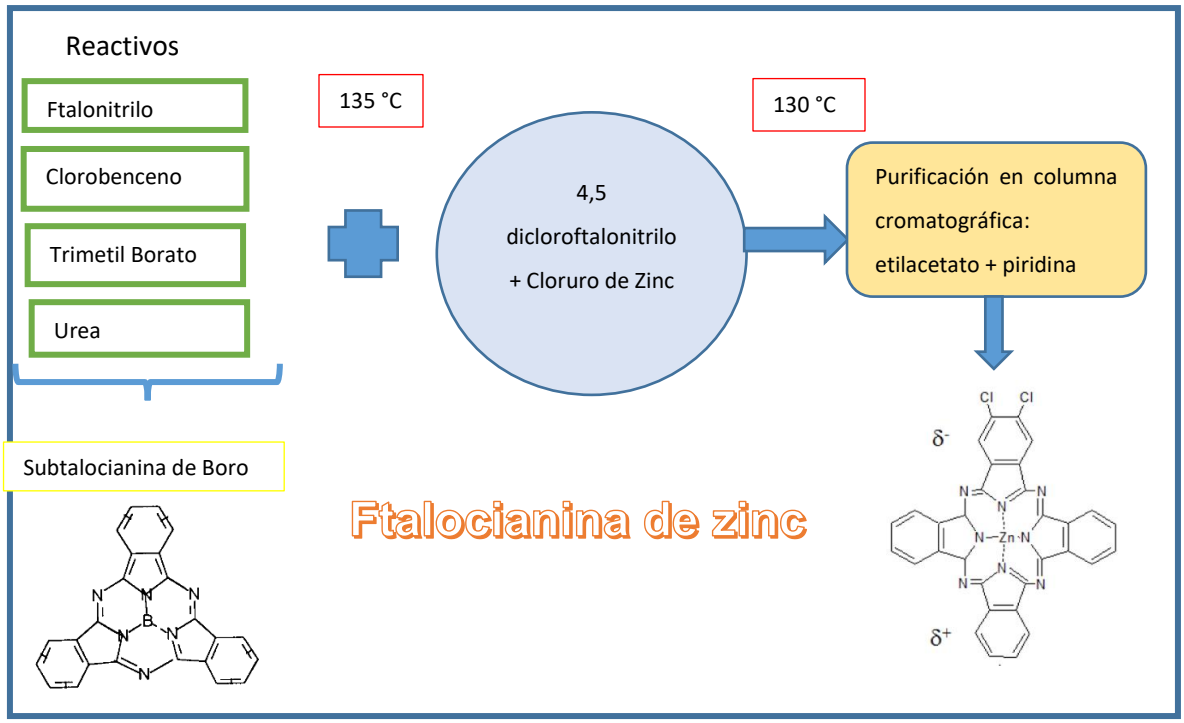


Figura 12: Esquema simplificado de la síntesis de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B

Después de dicho proceso se obtienen alrededor de 500 mg de material crudo, posteriormente es purificado por cromatografía de columna obteniendo finalmente la ftalocianina asimétrica de zinc tipo A_3B, el rendimiento obtenido es del 18% del producto.

1.5 Espectroscopia UV-vis

Una de las técnicas utilizadas para monitorear el proceso de degradación de compuestos contaminantes en experimentos de fotocatálisis, es la espectroscopía UV-vis.

Esta técnica se basa en el comportamiento de la materia ante la radiación electromagnética La radiación electromagnética es el resultado de la correlación entre un campo eléctrico y un campo magnético, toda radiación electromagnética posee un longitud de onda (λ), una frecuencia (v) y una energía (E). La relación existente entre ellas está dada por la ecuación de Planck (Castro Esparza, Litter, Wong, & Mori, 2009).

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \tag{11}$$

Donde:

$E = energía\ tansportada\ por\ la\ radiacion\ en\ forma\ cuantos\ o\ fotones$

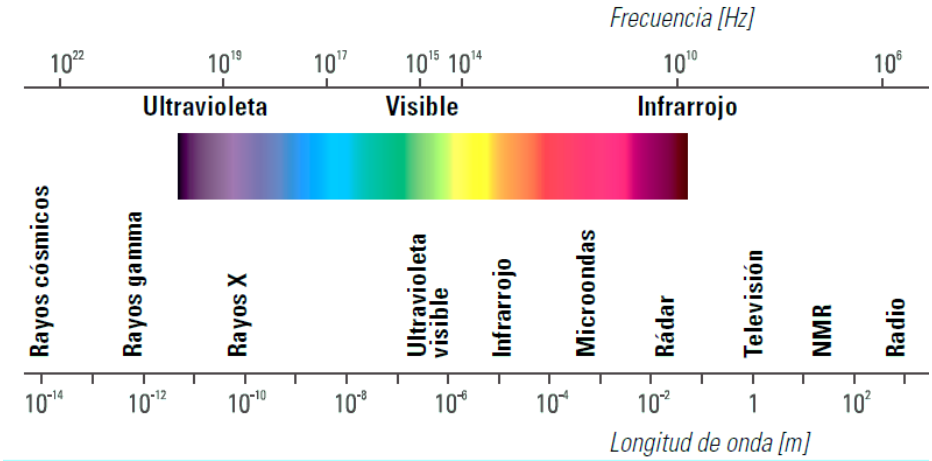
$h = constante\ de\ Planck\ (6{,}6256\ x10^{-34}\ j\ s\ fotón^{-1})$

$c = velocidad\ de\ la\ luz\ (2{,}9979\ x\frac{10^8 m}{s})$

$\lambda = longitud\ de\ onda\ (m)$

$v = frecuencia\ de\ la\ radiación\ (s^{-1})$

La radiación electromagnética está considerada como un conjunto de ondas en el espacio con diferente longitud, algunas de ellas pueden percibirse por el ojo humano como el caso de la radiación visible o pueden ser no detectadas como la radiación de tipo infrarroja (*Figura 13*). Dependiendo de la longitud que las ondas electromagnéticas posean, será la energía que transmitirán, las longitudes de onda más cortas son las que presentan mayor energía. El espectrofotómetro Uv-vis posee una fuente de luz, que emite longitudes de onda que abarcan desde los 1000 nm a los 190 nm. Es decir abarca desde la región de radiación ultravioleta (190 nm – 380nm), pasando por la luz visible (400 nm – 700 nm) y terminando en el espectro infrarrojo (780 nm- 1000 nm) (Owen , 2000).

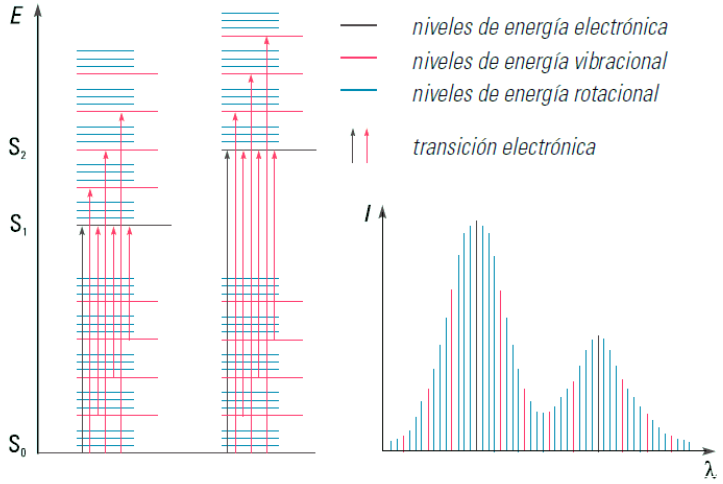


La radiación electromagnética puede interaccionar con la materia de diferentes formas ya sea en forma de reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia/fosforescencia o reacciones fotoquímicas.

Para el caso del espectrofotómetro Uv-vis la absorbancia es el parámetro que se utiliza para obtener información acerca de la muestra ya sea la concentración del compuesto químico o el tipo de molécula que posee (análisis cuantitativo y cualitativo respectivamente).

Para realizar el análisis de una muestra en el espectrofotómetro Uv-vis tiene que encontrarse en estado líquido y en disolución, debido a que muestras muy concentradas alterarían los resultados. La muestra se introduce dentro de una celda transparente y un haz de luz, pasando previamente por un monocromador o filtro, la irradia con el rango de longitudes de onda específicas establecidas por el usuario, entonces la cantidad de luz recibida después de atravesar la muestra es convertida a una señal eléctrica que es mandada a un transductor, el cual procesa y emite información (Kenneth A. Rubinson, 2001).

Cuando la muestra es irradiada, los fotones proporcionados por la luz causan que el contenido de energía en las moléculas aumente, dando como resultado transiciones electrónicas en las moléculas, es decir provoca el movimiento de un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. Cuando el transductor procesa la señal imprime en pantalla un gráfico (espectro) que muestra las longitudes de onda en las que presenta la molécula mayor absorción. En el espectro, adicional a las transiciones electrónicas se muestran también movimientos de la molécula ante la energía vibracional y la energía rotacional (tal como se muestra en la *Figura 14*), ya que se encuentran superpuestas sobre los niveles de energía electrónica (Owen , 2000).



En el espectrofotómetro Uv-vis es posible medir la absorbancia (cantidad de luz absorbida por la muestra) o la transmitancia (cantidad de luz que logra pasar a través de la muestra) de un compuesto en disolución.

$$T = \frac{P}{P_o} \qquad (12)$$

Fórmula para calcular la transmitancia

$$A = -log\ \frac{P}{P_o} = -\log T \qquad (13)$$

Fórmula para calcular la absorbancia

Donde:

$P = radiación\ transmitida$ $\quad P_o = radiación\ transmitida\ por\ el\ blanco$ $\quad T = transmitancia$

La espectrofotometría Uv-vis en el análisis cuantitativo de un compuesto involucra el uso de la ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia depende de la cantidad de especies absorbentes que la ruta de la luz encuentra cuando atraviesa la celda que contiene a la muestra en solución, es decir la luz es afectada por la concentración de la muestra.

$$A = a * c * l \qquad (14)$$

Donde:

$a = constante\ de\ absortividad$

$l = longitud\ del\ camino\ óptico$

$c = concentración\ de\ la\ sustancia\ absorbente$

Utilizando la *ecuación 14* es posible encontrar la concentración de una sustancia problema, sustituyendo las variables necesarias. En la mayoría de los casos en vez de utilizar dicha ecuación se opta por utilizar una herramienta llamada curva de calibración, debido a que en la ecuación de Lambert Beer es necesario un alto grado de precisión para obtener el valor de la variable absortividad lo cual podría aumentar el margen de error en los cálculos de la concentración la curva de calibración consiste en realizar mediciones con concentraciones conocidas, tomar una longitud

de onda de referencia en la que se medirá la degradación y realizar una gráfica con los resultados de cada concentración. Con los puntos graficados se obtiene una línea que se asemejan a una recta (curva de calibración) y posteriormente con dicha recta se obtiene la ecuación que mejor se ajuste a ella por el método estadístico de mínimos cuadrados (Castro Esparza, Litter, Wong, & Mori, 2009).

En este trabajo se utilizará el espectrofotómetro Uv-vis para monitorear las bandas de absorción de muestras representativas que contienen la atrazina en intervalos de tiempo y de esta manera obtener información acerca del desempeño de los fotocatalizadores en el proceso de degradación del herbicida.

Capítulo 2: Metodología

La parte experimental se realizó en el Laboratorio de Síntesis de Semiconductores del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del Instituto de Ciencias de la BUAP.

Reactivos:

Tabla 4: Principales reactivos utilizados en la parte experimental.

Compuesto	*Formula Molecular*	*Marca*	*Pureza (%)*
Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	Fortaleza 90 (grado agrícola)	90
Dióxido de Titanio	TiO_2	Degussa P-25	70% anatasa 30 % rutilo
Agua desionizada	H_8O	NA	
Acetona	C_3H_6O	JT Baker	
DMSO	H_2H_6OS	JT Baker	

Equipos:

Tabla 5: Equipos utilizados en la parte experimental.

Equipo	*Marca*	*Modelo*
Baño Ultrasónico	Fisher Scientific	FS20H
Parrilla de agitación		
Espectrofotómetro Uv-Vis	Varian	Cary 50
Horno de microondas adaptado para reacciones	Whirpool	
Radiómetro de banda ancha UV	Solar Co,	Model PMA2100 Dual-Input Data Logging Radiometer
Centrífuga	Solbat	J-40

2.1 Selección del fotocatalizador de TiO_2 sensibilizado con una ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B.

Como producto de la tesis doctoral de A. Luna-Flores, se tenían en existencia 4 fotocatalizadores de TiO_2 sensibilizados con diferente cantidad de solución de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B (1 ml, 2 ml, 4 ml y 5 ml).

Se realizaron pruebas preliminares de fotodegradación con cada uno de los fotocatalizadores sensibilizados bajo condiciones de luz visible y luz ultravioleta en el laboratorio, para así seleccionar el fotocatalizador que presentara mejor actividad fotocatalítica ante el herbicida atrazina.

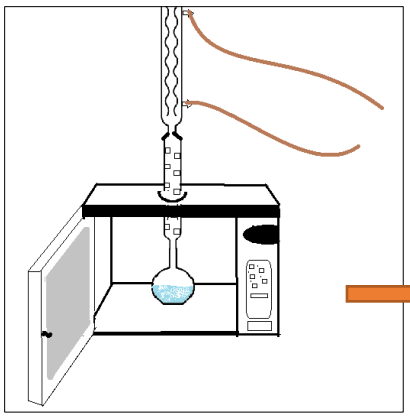
Como resultado de dichas pruebas fue seleccionado el fotocatalizador sensibilizado con 4 ml de solución de ftalocianina.

2.2 Reproducción de fotocatalizador seleccionado (sensibilización de TiO_2 con ftalocianina de zinc asimétrica).

Para reproducir el fotocatalizador seleccionado de los experimentos previos (4 ml de solución de ftalocianina para sensibilizar el TiO_2), se realizó el siguiente procedimiento: se prepararon 25 ml de solución de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B con una concentración de 40 ppm, esto se logró diluyendo 1 mg del compuesto en 25 ml de dimetil sulfóxido (DMSO).

Fueron tomados 4 ml de dicha solución y vertidos en un matraz de bola que contenía 200 mg de TiO_2 marca P25 Degussa dispersados en 20 ml del mismo solvente (DMSO).

Previamente dispersada la mezcla en ultrasonido se colocó en un horno de microondas adaptado para reacciones químicas, con su respectivo refrigerante acoplado, la mezcla fue sometida a radiación de microondas por 3 min a una potencia de 70% *(Figura 15)*.



- 4 ml de solución de ftalocianina
- 200 mg de TiO_2
- 20 ml de DMSO.

Posteriormente la mezcla se colocó en la parrilla de agitación por 15 min, se filtró para obtener únicamente un sólido, el fotocatalizador sensibilizado. Esto se logró colocando la mezcla en un embudo Buchner (filtro) en donde por medio de una bomba de vació se succionó todo el líquido realizando enjuagues con etanol y con agua de forma alternada hasta completar a 2 ciclos.

Posteriormente, se secó en un horno el fotocatalizador sólido de TiO_2 ligeramente coloreado de azul (*Figura 16*) al cual se le etiquetó como FDP-04.

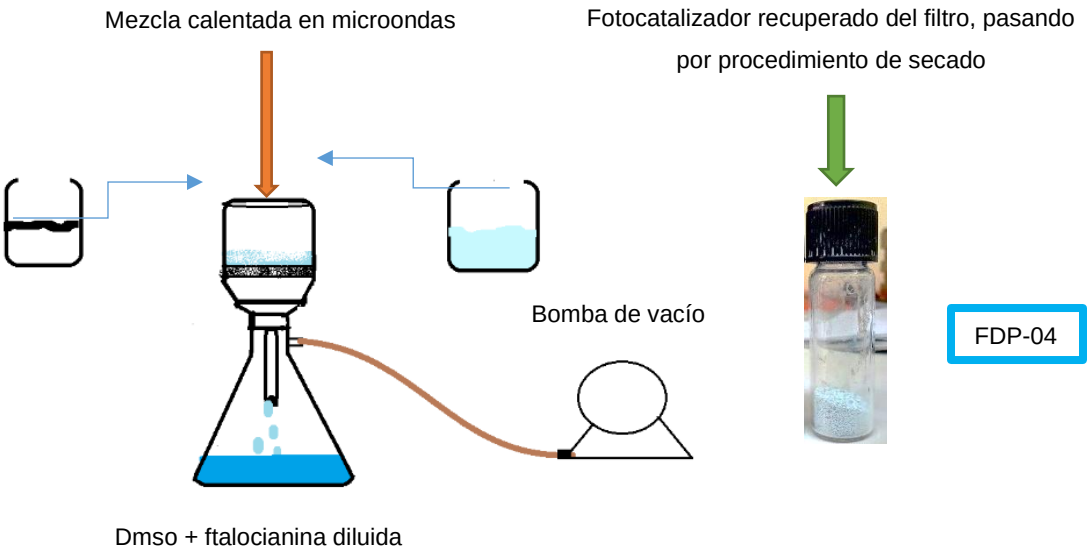


Figura 16: Proceso de filtración de fotocatalizador de TiO_2 sensibilizado denominado catalizador FDP-04.

2.3 Reactor fotocatalítico utilizado en experimentos bajo radiación de luz artificial (luz visible y UV)

El reactor fotocatalítico del laboratorio fue diseñado con una chaqueta de enfriamiento para mantener la temperatura de la reacción constante. Toda la superficie interna del reactor fue cubierta con material reflejante (aluminio) para dispersar de forma uniforme la radiación. Además el reactor contar con bomba de aire que abastece de oxígeno la muestra (*Figura 17*). (Luna Flores , Valenzuela M. , Luna López , & Hernandez de la Luz , 2017).

Para seleccionar la fuente de luz a utilizar en los experimentos de atrazina, se tomó el criterio de la emisión de la luz solar, la cual es una combinación de diversas radiaciones electromagnéticas, no obstante las principales radiaciones emitidas principalmente son: luz ultravioleta con un porcentaje de emisión entre el 4-8% según autores y luz visible con un porcentaje del 49% (Peixoto & Oort, 1992).

En base a dicha información se tomó la decisión de colocar dentro del reactor una lámpara de luz Ultravioleta y una lámpara de luz visible para intentar emular el porcentaje con que estas radiaciones son emitidas por la radiación solar y comenzar a comparar de forma preliminar la actividad de los fotocatalizadores, considerando que no se está recreando la emisión del espectro solar. Las lámparas utilizadas poseen la siguiente potencia de radiación: la lámpara de luz UV emite 58.3 W/m^2 y la lámpara de luz visible 423 W/m^2, el consumo de cada lámpara es de 20 watts y 10 watts respectivamente.

2.4 Experimento de adsorción-desorción

Se realizaron pruebas de adsorción-desorción con los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2sin sensibilizar. Se colocaron 50 ml de solución de atrazina con concentración de 5 ppm en un tubo de vidrio alargado, se le adicionaron 12.5 mg de fotocatalizador y se colocó el tubo en completa obscuridad y agitación con bomba de aire por una hora, tomando alícuotas cada 10 min, las pruebas se realizaron con cada uno de los fotocatalizadores por triplicado. Esta prueba se realizó para verificar la cantidad de atrazina que se sustrae de la solución original por procesos de adsorción y así evitar atribuir equivocadamente la disminución de concentración de atrazina al proceso de degradación catalítica.

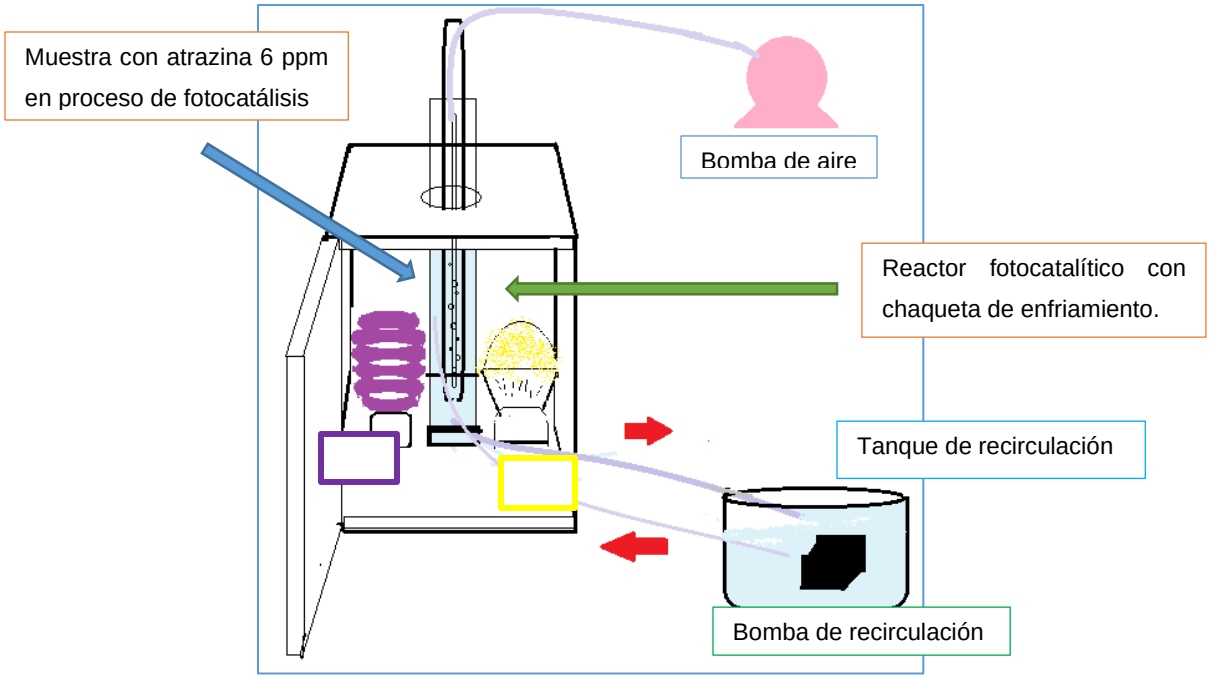
2.5 Experimentos de fotocatálisis bajo radiación de luz artificial.

Para complementar la información obtenida acerca del desempeño del fotocatalizador FDP-04 (TiO_2 sensibilizado) en el proceso de degradación fotocatalítica del herbicida atrazina con respecto al TiO_2 sin sensibilizar en los experimentos realizados bajo luz solar, se realizaron experimentos de fotocatálisis con radiación de luz artificial, ya que en los experimentos con radiación solar natural las condiciones no son controladas. Los experimentos en el laboratorio se realizaron con tres repeticiones cada uno para aumentar el porcentaje de confiabilidad en los resultados.

Se preparó 1 litro de solución de herbicida atrazina con una concentración de 5 ppm, esta solución fue utilizada para todas las pruebas fotocatalíticas realizadas y por lo mismo el matraz volumétrico se cubrió todo el tiempo con papel aluminio para evitar su fotolisis. En cada experimento se midieron 50 ml de solución de atrazina y se adicionaron 12.5 mg del fotocatalizador correspondiente en un vaso de precipitados agitando la mezcla en baño ultrasónico.

Posterior, se colocó la muestra en el reactor fotocatalítico del laboratorio (*Figura 18*). Primeramente, la muestra se dejó en obscuridad y agitación por 20 min para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción-desorción, posteriormente se encendió la lámpara de luz ultravioleta y luz visible durante 2 horas y media. El tiempo destinado para los experimentos es alrededor de dos horas en promedio dependiendo del fotocatalizador a utilizar. Debido a esto se designaron 150 min para observar el desempeño del fotocatalizador FDP-04 (Parra , Sarmiza Stanca, & K. Ravindranathan , 2004).

Durante dicho periodo de tiempo se tomaron alícuotas de 3 ml cada 20 min durante toda la reacción y fueron almacenados en tubos Eppendorf en ambiente de obscuridad para su posterior análisis en el espectrofotómetro Uv-vis.



2.6 Reactor fotocatalítico utilizado en experimentos bajo radiación solar.

El reactor fotocatalítico utilizado en los experimento bajo radiación de luz solar, fue diseñado en base al reactor utilizado en la tesis doctoral del Dr. Adán Luna Flores (A. Luna Flores, 2017).El reactor consiste en un colector solar parabólico tipo batch (discontinuo) construido con una inclinación de 30°, debido a que se recomienda utilizar como punto de inclinación la latitud del lugar más 10° (Pérez Berriz, 2007).

En el caso de la ciudad de Puebla que está ubicada en una latitud de 19.0133° la suma de 10° da un total de 29° de inclinación que el colector solar debe tener. Igualmente el colector cuenta con una bomba aire que suministra oxígeno en el proceso. La medición de la radiación visible y radiación ultravioleta se realizó con un radiómetro, el cual se colocó igualmente a 29°. Se realizaron 3 experimentos por día simultáneamente (fotólisis, FDP-04 y TiO_2) para que cada muestra recibiera la misma cantidad de radiación y comparar la eficiencia de degradación de cada uno de ellos.

Procurando que las condiciones climatológicas fueran similares en cada experimento, realizándose en el mes de diciembre alrededor de las 12:00 horas.

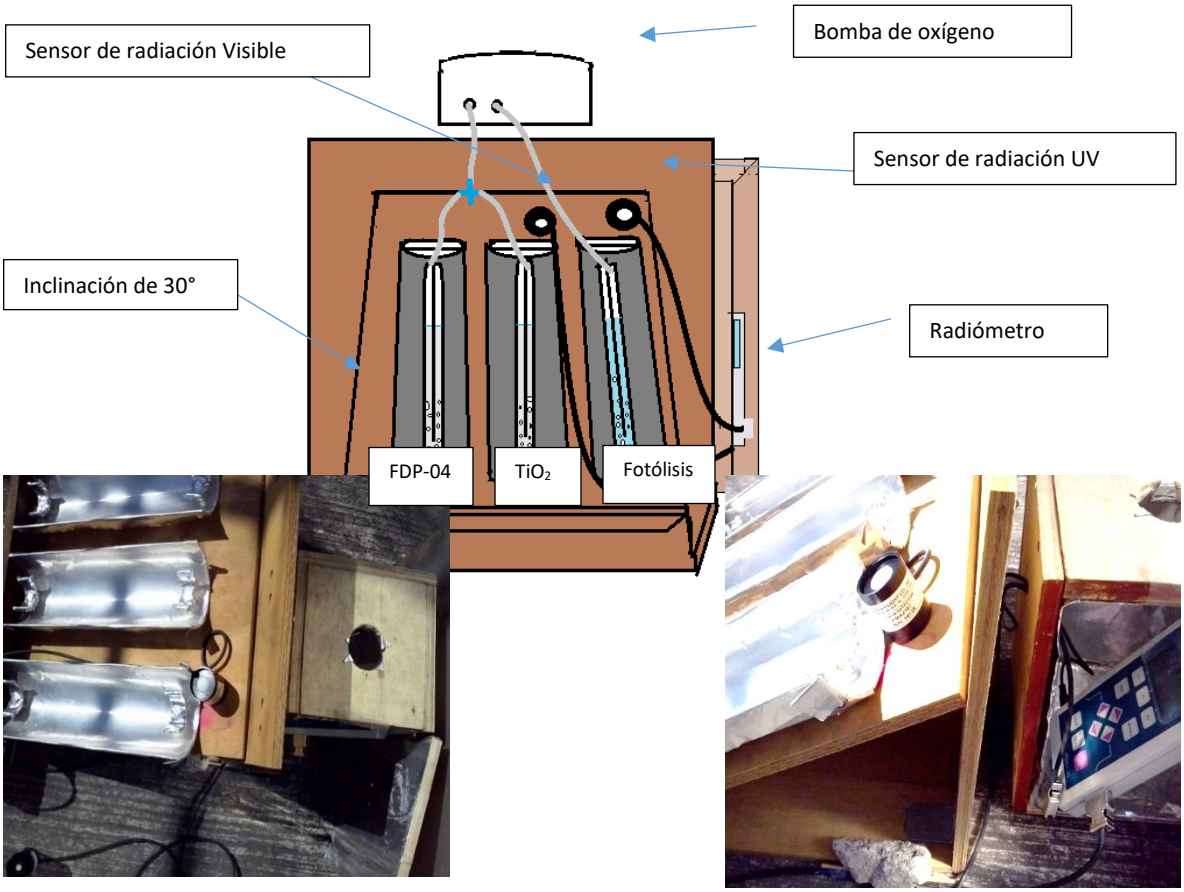


Figura 19: Montaje del reactor solar e instalación del radiómetro.

2.7 Experimentos de fotocatálisis bajo radiación de luz artificial.

Para la obtención de información acerca del desempeño del fotocatalizador FDP-04 (TiO_2 sensibilizado) en el proceso de degradación fotocatalítica solar del herbicida atrazina con respecto al TiO_2 sin sensibilizar, se realizaron experimentos bajo radiación se luz solar natural con tres repeticiones cada uno para aumentar el porcentaje de confiabilidad en los resultados.

Se colocaron 50 ml de solución de atrazina de 6 ppm en tres tubos de vidrio adaptados para su uso en el reactor solar, en uno se colocó el TiO_2 sin sensibilizar, en otro de los tubos el

fotocatalizador de prueba FDP-04 y en el último no se le agregó ningún fotocatalizador debido a que es la prueba de fotólisis.

Las muestras se colocaron previamente en condiciones de obscuridad por 20 min y posteriormente fueron expuestas a radiación solar por 180 min, tomando alícuotas de 3 ml cada 20 min. y guardándose en la obscuridad para su posterior análisis en el espectrofotómetro UV-vis. Repitiendo este procedimiento por tres días.

2.8 Tratamiento de muestras y medición.

Tabla 6: Resumen de experimentos realizados con los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2.

Fotocatalizador	Concentración de atrazina	Cantidad de fotocatalizador	Ml de muestra	No. De pruebas	Tipo de radiación
Dióxido de titanio TiO_2	5 ppm	12.5 mg	50 ml	3	Uv y vis
FDP-04	5 ppm	12.5 mg	50 ml	3	Uv y vis
Fotólisis	5 ppm	n/a	50 ml	3	Uv y vis
Dióxido de titanio TiO_2	5 ppm	12.5 mg	50 ml	3	Solar
FDP-04	5 ppm	12.5 mg	50 ml	3	Solar
Fotólisis	5 ppm	n/a	50 ml	3	Solar

En la *Tabla 6* se muestran un resumen de todos los experimentos realizados, se obtuvieron 18 muestras en total Debido a las características superficiales que poseen las partículas de TiO_2, pasado un tiempo en reposo, el polvo comienza a precipitar en los tubo Eppendorf, no obstante las partículas de menor tamaño continúan en suspensión haciendo que las mediciones de las muestras en el espectrofotómetro UV-Vis muestren interferencia, dificultando su análisis.

Por esta razón se utilizó una centrifuga para retirar dichas partículas de la muestra líquida. Se colocaron los tubos Eppendorf con las muestras de fotocatálisis dentro de la centrífuga a 4000 rpm durante 8 min y posteriormente cada alícuota fue medida en el espectrofotómetro para su posterior análisis.

2.8.1 Curva de calibración para calcular la concentración de las muestras obtenidas.

Para obtener la concentración del herbicida atrazina en cada una de las mediciones de las muestras con el espectrofotómetro UV-vis, es necesario recurrir a la ley de Lambert Beer. La ley de Lambert-Beer hace mención del coeficiente de absortividad, el cual es necesario calcularlo con ayuda del espectrofotómetro UV-vis por medio de la sustitución de los valores de la ecuación, no obstante debido a la precisión necesaria de las mediciones para obtener el coeficiente de absortividad y al porcentaje latente de realizar mediciones con error, se optó por tomar la alternativa de realizar una curva de calibración, la cual es una útil herramienta en diversos campos de análisis. La curva de calibración se construyó midiendo concentraciones conocidas del herbicida atrazina, tomando la longitud de onda en el máximo de la banda de absorción de cada una de las gráficas, en este caso fue con la longitud de onda de 221 nm., se construyó una gráfica de concentración vs. absorbancia (*Figura 20*) y posterior a ello por medio del método de mínimos cuadrados se realizó una regresión lineal y se obtuvo la ecuación de la recta que mejor une los puntos graficados (*Figura 21*). Dicha ecuación se utilizó para presentar las gráficas del capítulo de resultados.

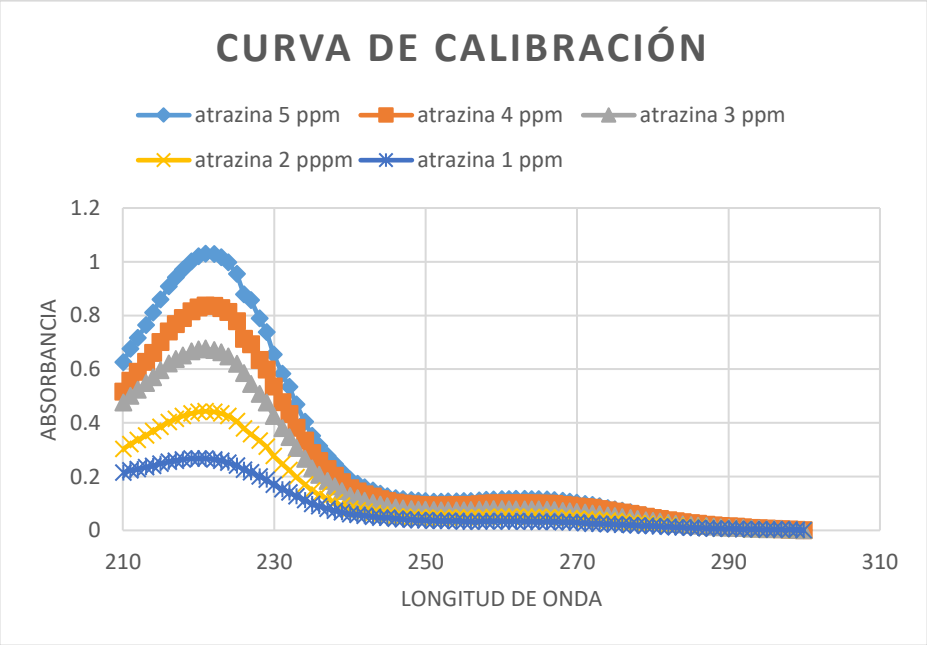


Figura 20: Espectros característicos del herbicida atrazina con diferente concentración.

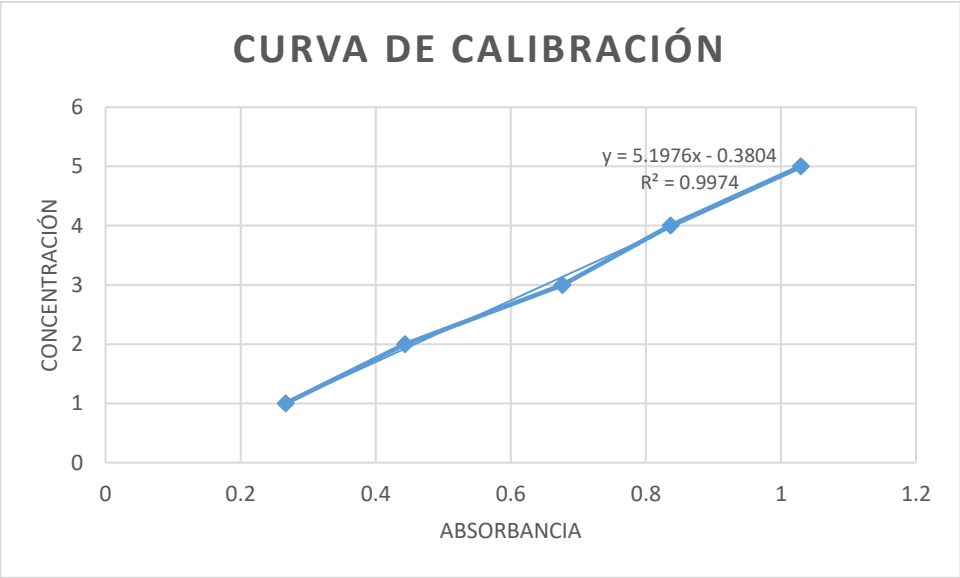
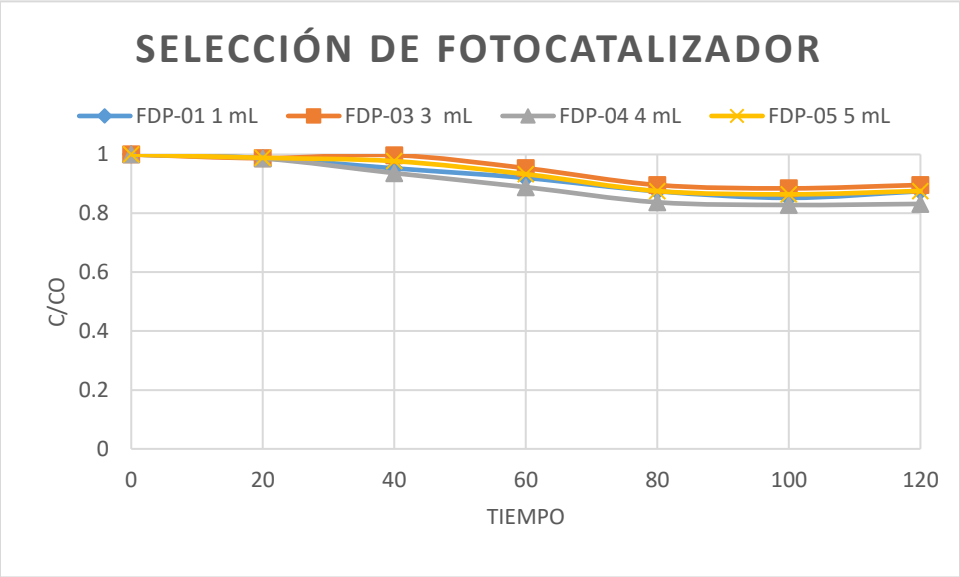


Figura 21: Curva de calibración y ecuación resultante de la regresión lineal.

Capítulo 3: Resultados

3.1 Selección del fotocatalizador de TiO_2 sensibilizado con ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B.

Se realizaron pruebas fotocatalíticas preliminares con los fotocatalizadores en existencia de TiO_2 productos de la tesis doctoral de A. Luna Flores, (2017), estos fotocatalizadores fueron sensibilizados con diferente cantidad de solución de ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B (1 mL, 2 mL, 4 mL y 5 mL). Las pruebas se realizaron bajo radiación de luz artificial (UV-vis), en la *Figura 22* se observan los resultados de dichas pruebas. Se obtuvo la información acerca de cuál sensibilización presenta mayor eficiencia en el proceso de fotocatálisis con herbicida atrazina (*Figura 22)*, obteniendo los valores ligeramente más altos de degradación con el fotocatalizador FDP-04, esta sensibilizado con 4 ml de solución de ftalocianina; el fotocatalizador seleccionado fue utilizado para realizar todas las pruebas fotocatalíticas posteriores.



La *Figura 22* también muestra que la cantidad de ftalocianina que se adhiere a la superficie del TiO_2, en ciertos casos, no es directamente proporcional con la cantidad de contaminante que se degrada. Esto se observa en los resultados de las pruebas con el fotocatalizador FDP-05 mL que a pesar de

tener mayor cantidad de ftalocianina no mejoró su actividad fotocatalítica. De acuerdo con Li & Xin, (2010) en su trabajo realizado con TiO_2 Degussa P25 sensibilizado con ftalocianina de zinc observaron que cuando la ftalocianina se adhiere al dióxido de titanio con un valor menor de 0.20 μmol/g (.012% de fracción de masa) el sensibilizante se comportara como un donador de electrones, sin embargo cuando la cantidad de ftalocianina de zinc es más alta que dicho valor la actividad fotocatalítica tiende a disminuir.

En este caso no se cuenta con estudios que verifiquen el porcentaje de ftalocianina que se adhiere a la superficie debido a que estudios como UV-vis muestran información que requiere un alto grado de sensibilidad en las pruebas ya que la concentración de ftalocianina después de retirar el TiO_2 sensibilizado pareciera ser casi la misma. Se sugiere para trabajos posteriores otro tipo de estudios más especializados para obtener dicha información.

3.2 Pruebas de adsorción-desorción.

Los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2 sin sensibilizar fueron colocados en obscuridad y agitación (burbujeo con bomba de aire) con la solución de atrazina, en la *Figura 24* se observa que no hay diferencia significativa con respecto a la concentración inicial y la concentración final del contaminante pasados 60 min en las pruebas con ambos fotocatalizadores.

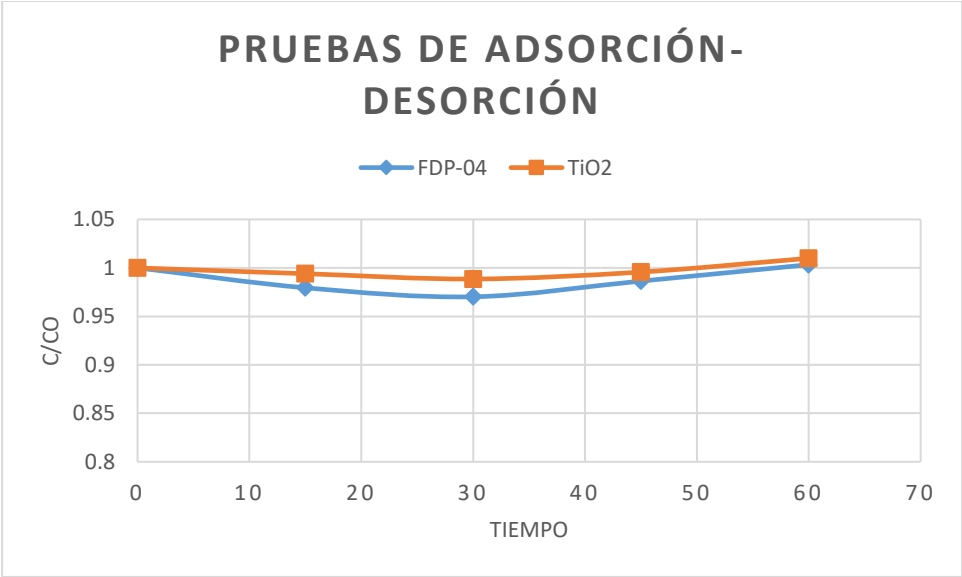


Figura 23: Resultados de experimentos de adsorción-desorción (promedio de tres repeticiones).

Lo cual indica que el equilibrio entre el óxido semiconductor y el medio es alcanzado rápidamente por ambos fotocatalizadores al ponerse en contacto con el herbicida atrazina.

Esta información concuerda con los estudios realizados por Parra , Sarmiza Stanca, & K. Ravindranathan , (2004) en donde se realizaron pruebas de adsorción desorción con TiO_2 marca Degussa P-25 y herbicida atrazina, en su trabajo igualmente se observó que existe baja afinidad entre las moléculas de atrazina y la superficie del TiO_2.

Dentro de dicho trabajo se explica que debido a que la molécula de atrazina no posee grupos funcionales (como por ejemplo el COO^-) que pudieran adherirse fuertemente a los grupos presentes en la superficie del TiO_2: Ti^{4+} , -O- e incluso –OH (debido al contacto con el agua) dan como resultado una baja afinidad con el semiconductor.

Retomando los resultados con respecto al fotocatalizador FDP-04 pareciera ser que no hay una diferencia significativa en el proceso de adsorción pese a la presencia de la ftalocianina es decir al parecer se comporta de la misma manera que el TiO_2 sin sensibilizar

3.3 Pruebas fotocatalíticas con TiO_2 sin sensibilizar bajo radiación de luz artificial.

La *Figura 24* muestra la actividad fotocatalítica del TiO_2 sin sensibilizar frente al herbicida atrazina durante 150 min bajo luz artificial ultravioleta y visible; se observa que la degradación se va desarrollando lentamente y que la concentración final de atrazina varía en las tres repeticiones. Con respecto a la baja velocidad con la que el TiO_2 va degradando el herbicida atrazina se le atribuye a la intensidad de la radiación que llega a la muestra, tanto de luz UV como de luz visible, debido a que el fotoreactor posee una chaqueta de enfriamiento que consiste en un tubo de vidrio adaptado en el cual se hace recircular agua por toda la muestra para mantener la temperatura constante.

En base a la información que (Hussein, 2012) muestra en su trabajo de investigación acerca de los tratamientos fotoquímicos de aguas residuales de la industria textil, señala que la actividad del TiO_2 es proporcional a la intensidad de la luz hasta los 20 mW/cm^2.

En el caso de los experimentos realizados en este trabajo la intensidad de la lámpara de luz UV es de 5.8 mW/cm^2 no obstante podría estar disminuyendo la intensidad en un porcentaje considerable cuando la radiación atraviesa la chaqueta de enfriamiento del reactor.

Se especula que lo mismo este sucediendo con la radiación visible no obstante en este experimento la luz visible no participa en la activación del TiO_2 ya que como se mencionó anteriormente con necesarios 3.2 eV para que los electrones pasen de la banda de valencia hacia la banda de conducción y dicha energía solo se encuentra en la luz ultravioleta.

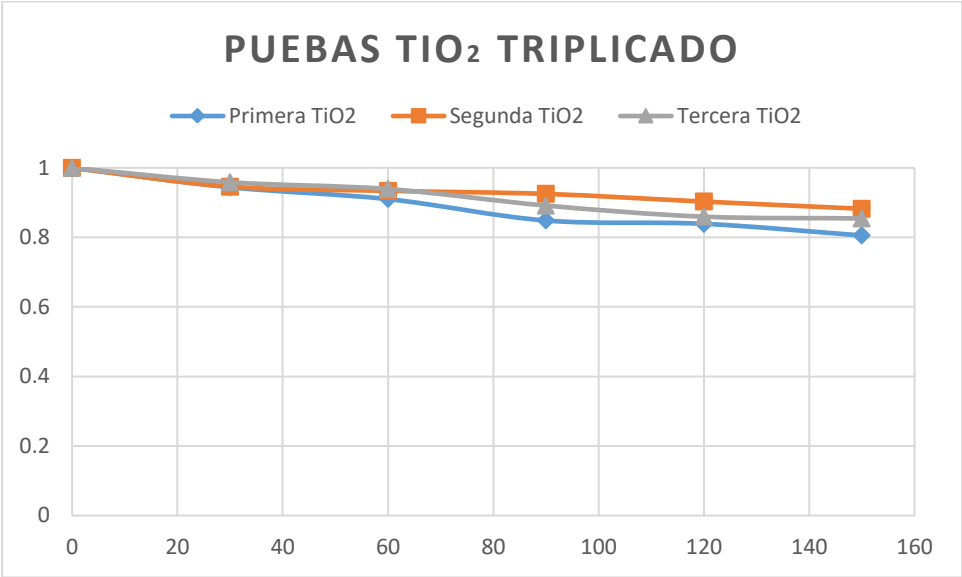


Figura 24 Resultados de experimentos realizados con TiO_2 bajo radiación artificial (UV-vis) (tres repeticiones).

Tabla 7 Características de experimentos de fotocatálisis realizados con TiO_2 bajo radiación artificial (Uv-vis).

Número de prueba	**Concentración inicial (atrazina)**	**Flujo de radiación UV**	**Flujo de radiación luz visible**	**Porcentaje de degradación**
Primera	5 ppm	58.3 W/m^2	423 W/m^2	20.55 %
Segunda	5 ppm	58.3 W/m^2	423 W/m^2	12.88%
Tercera	5 ppm	58.3 W/m^2	423 W/m^2	15.64%

3.4 Pruebas fotocatalíticas con FDP-04 bajo radiación de luz artificial.

La *Figura 25* muestra la actividad fotocatalítica del catalizador FDP-04 frente al herbicida atrazina durante 150 min bajo luz artificial ultravioleta y visible, se observa que la velocidad de degradación es lenta; las condiciones experimentales son las mismas utilizadas con las pruebas de TiO_2 sin sensibilizar; por ello nuevamente se atribuye que la velocidad de degradación es baja por la

intensidad de las lámparas que se ve disminuida por la chaqueta de enfriamiento, en este caso la luz visible estaría también interaccionando con el fotocatalizador debido a la presencia de la ftalocianina. La luz visible es emitida con una potencia de 42.3 mW/cm^2 y esta radiación igualmente podría estar disminuyendo por la misma condición. Igualmente se observa que la reproducibilidad es variable con respecto al valor final de degradación.

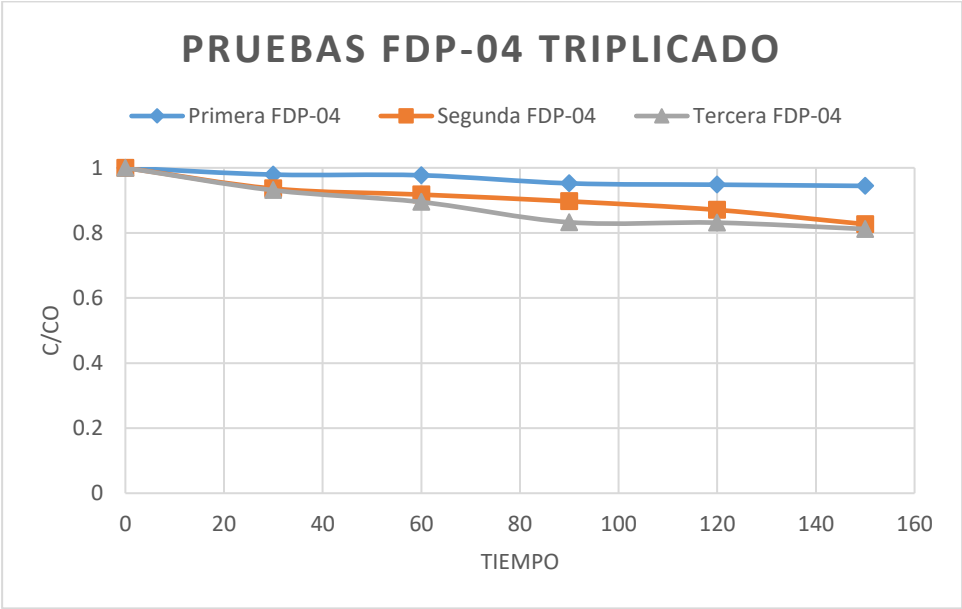


Figura 25 Resultados de experimentos realizados con FDP-04 bajo radiación artificial (UV-vis) (tres repeticiones).

Tabla 8 Experimentos de fotocatálisis con FDP-04 realizados bajo radiación artificial (UV-vis).

Número de prueba	**Concentración inicial atrazina**	**Flujo de radiación UV**	**Flujo de radiación luz visible**	**Porcentaje de degradación**
Primera	5 ppm	58.3 W/m^2	423 W/m^2	6.6%
Segunda	5 ppm	58.3 W/m^2	423 W/m^2	18.8%%
Tercera	5 ppm	58.3 W/m^2	423 W/m^2	19.8%

3.5 Comparación entre resultados de degradación fotocatalítica de atrazina entre fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2 bajo radiación de luz artificial.

En la *Figura 28* se comparan el promedio de los resultados obtenidos de las pruebas con los fotocatalizadores $FDP-04$ y TiO_2. Interpretando la información de la gráfica se observa que el fotocatalizaror FDP-04 no está siendo activado con la radiación de luz visible, es decir en ambos fotocatalizadores únicamente se está absorbiendo luz ultravioleta la cual es la responsable de la degradación que se observa en los resultados, si en cambio es necesario corroborar dicha información con los resultados obtenidos en los experimentos con luz solar.

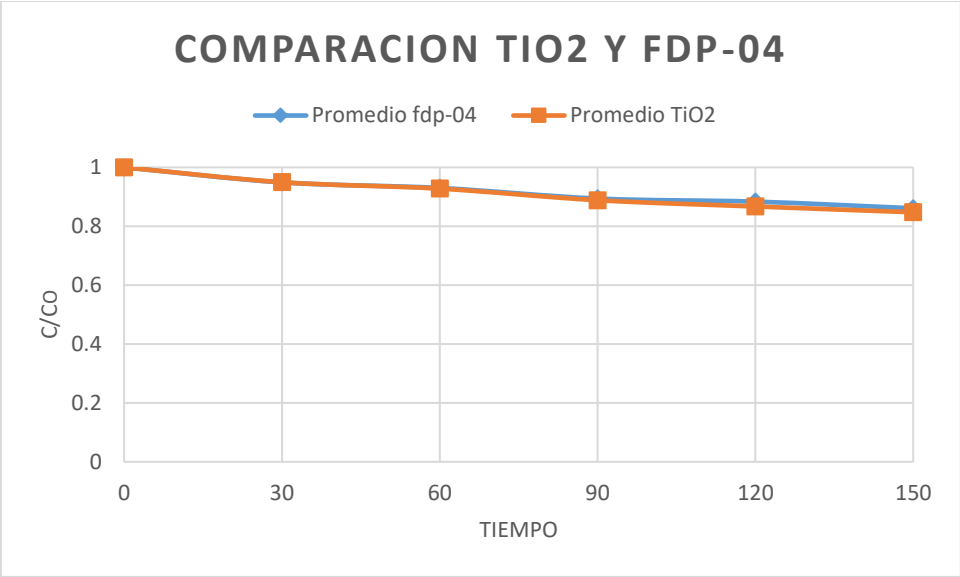


Figura 26 Comparación de actividad fotocatalítica de experimentos con FDP-04 y TiO_2 realizados bajo radiación artificial (UV-vis).

Tabla 9 Resultados de la comparación de los experimentos entre fotocatalizador FDP-04 y TiO_2 en el laboratorio.

Fotocatalizador	Concentración inicial atrazina	Porcentaje de degradación	Velocidad de degradación
FDP-04	5 ppm	15.06%	$7.27x10^{-9} mol\ l^{-1}s^{-1}$
TiO_2	5 ppm	16.35 %	$8.24\ x10^{-9} mol\ l^{-1}s^{-1}$

En el Anexo 1 se observan los resultados de un experimento realizado sin chaqueta de enfriamiento en donde se verifica que la intensidad de la radiación si repercute en la velocidad de

degradación ya que su velocidad aumenta un 15 % en forma general, además de realizar un experimento en donde el fotocatalizador FDP-04 se exponía únicamente a luz visible corroborando que efectivamente la lámpara de LED no activa la ftalocianina en la superficie del TiO_2.

3.6 Pruebas de fotólisis bajo radiación de luz solar.

En la *Figura 28* se muestra el resultado de tres pruebas de fotólisis realizadas con el herbicida atrazina, es decir sin adicionarle ningún fotocatalizador a la solución. La muestra solo se colocó bajo luz solar directa y agitación con la bomba de aire, la gráfica muestra que sin presencia de fotocatalizador el herbicida atrazina se va degradando muy lentamente. Tal información obtenida se respalda con el trabajo realizado por (Shamsedin, Baghapour, Dehghani, & Nasseri, 2015), en donde se realizan experimentos de degradación de atrazina con luz UV-A (la radiación ultravioleta emitida en mayor porcentaje por el Sol), en dichos experimentos se verifica que la radicación UV-A tiene impacto en la degradación del herbicida atrazina. La intensidad de radiación UV-A del Sol es mucho menor a la utilizada en los experimentos pero concuerda con el hecho de que se presente degradación mínima sin la presencia de fotocatalizador.

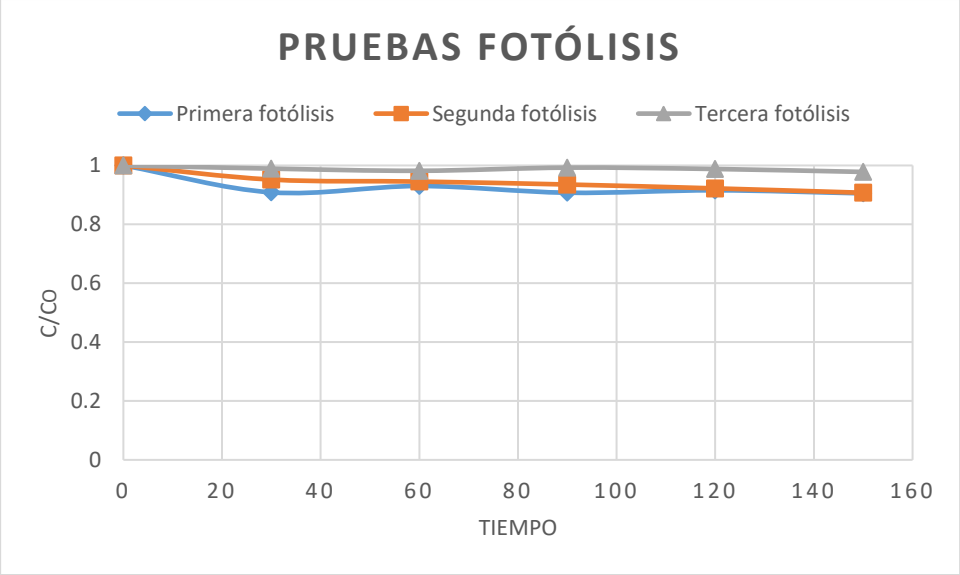


Figura 27 Resultados de experimentos de fotólisis bajo radiación solar.

Tabla 10 Experimentos de fotólisis realizados bajo radiación solar.

Conc. Inicial	% de degradación	Promedio de luz UV W/m^2	Promedio de luz visible W/m^2	Radiación acumulada luz visible KJ/m^2	Radiación acumulada luz UV KJ/m^2
5 ppm	10.5%	42.43	418.85	3769.6	384.57
5 ppm	10.3%	46.31	420.8	3787.2	416.79
5 ppm	3%	47.11	419.83	3778.5	423.99

3.7 Pruebas fotocatalíticas con TiO_2 sin sensibilizar bajo radiación de luz solar.

En la *Figura 30* se logra apreciar los resultados de la actividad fotocatalítica del catalizador TiO_2 sin sensibilizar bajo radiación de luz solar durante 150 min, pasando previamente por agitación en obscuridad por 30 min. También logra apreciarse en la diferencia con respecto a la intensidad de la radiación, ya que en los experimentos realizados con las lámparas la degradación final del herbicida atrazina después de 150 min era de alrededor del 15 %. En los experimentos realizados con luz solar natural no había chaqueta de enfriamiento y se llegó alrededor de un 70% lo cual coincide con el aumento de la degradación.

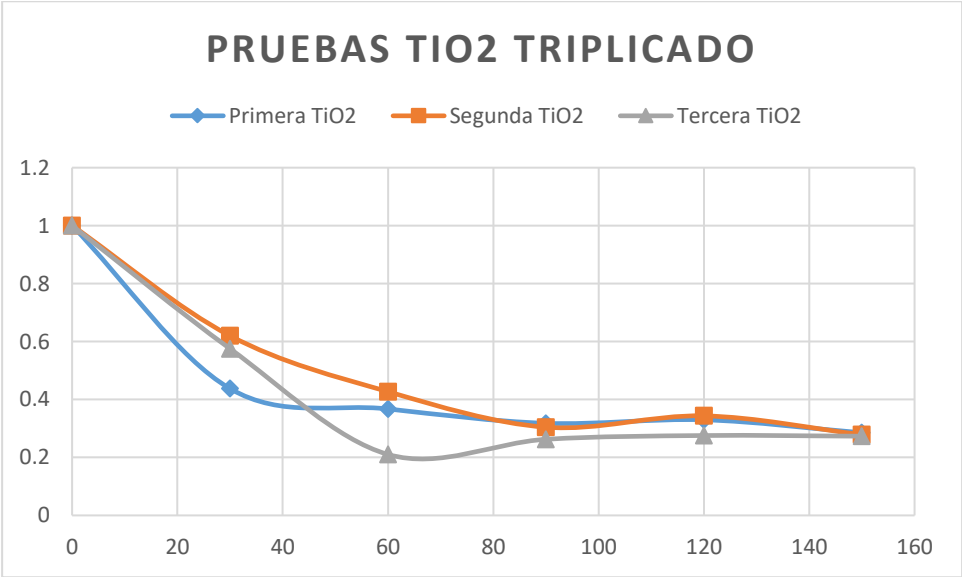


Figura 28 Resultados de experimentos realizados con TiO_2 bajo radiación solar (tres repeticiones).

Tabla 11 Experimentos de fotocatálisis realizados con TiO_2 bajo radiación solar.

Conc. inicial	% de degradación	Promedio de luz UV W/m^2	Promedio de luz visible W/m^2	Radiación acumulada luz visible KJ/m^2	Radiación acumulada luz UV KJ/m^2
5 ppm	72.2%	42.43	418.85	3769.6	384.57
5 ppm	73.1%	46.31	420.8	3787.2	416.79
5 ppm	73.26%	47.11	419.83	3778.5	423.99

3.8 Pruebas fotocatalíticas con FDP-04 bajo radiación de luz solar

En la *Figura 31* se logra apreciar los resultados de la actividad fotocatalítica del catalizador FDP-04 bajo radiación de luz solar durante 150 min, pasando previamente por agitación en obscuridad por 30 min. La reproducibilidad en estos experimentos igualmente es un tanto variable, este suceso se le atribuye también a que podría estarse presentado algún problema de deriva en el espectrofotómetro UV-Vis (Anexo 2) influyendo en cierto porcentaje en los resultados de las mediciones.

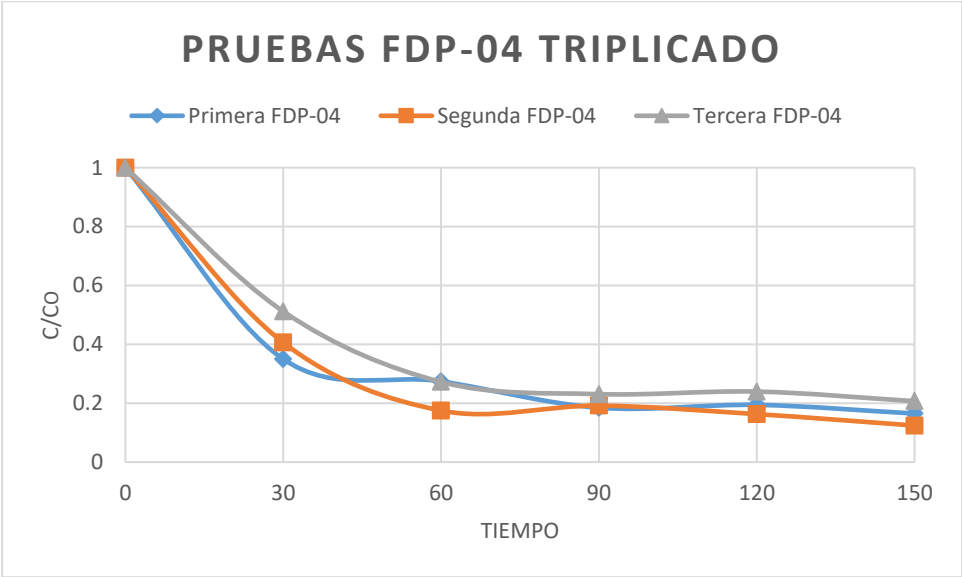


Figura 29 Resultados de experimentos realizados con FDP-04 bajo radiación solar (tres repeticiones).

Tabla 12 Experimentos de fotocatálisis realizados con FDP-04 bajo radiación solar.

Conc. inicial	Conc. final	% de degradación	Promedio de luz UV W/m^2	Promedio de luz visible W/m^2	Radiación acumulada luz visible KJ/m^2	Radiación acumulada luz UV KJ/m^2
5 ppm	0.92003952	84.6%	42.43	418.85	3769.6	384.57
5 ppm	0.69186488	88.7%	46.31	420.8	3787.2	416.79
5 ppm	1.11391	80.4%	47.11	419.83	3778.5	423.99

3.9 Comparación de resultados de degradación fotocatalítica de atrazina entre fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2 bajo radiación de luz solar.

En la *Figura 32* se realiza la comparación de las pruebas realizadas bajo el Sol entre los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2 sin sensibilizar cabe destacar que a pesar de tener un porcentaje bajo de reproducibilidad la diferencia entre la velocidad de degradación del fotocatalizador FDP-04 y TiO_2 sin sensibilizar es notoria.

Esta mejoría se le atribuye a la presencia de la fatlocianina de zinc asimétrica tipo A_3B en la superficie del TiO_2, se especula que la molécula de ftalocianina se adhiere al TiO_2 de forma física es decir por fuerzas electroestáticas y que al ser una molécula que absorbe radiaciones entre los 400 y 700 nm (radiación visible), posibilita al oxido semiconductor TiO_2 para también absorber radiación visible.; la ftalocianina puede aumentar la producción del radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) además de estar reportado en el trabajo realizado por el Dr. Adán Luna Flores (A. Luna Flores, 2017) que la ftalocianina ayuda en parte a prevenir la recombinación de los pares electrón hueco dándoles dirección y favoreciendo la actividad fotocatalítica.

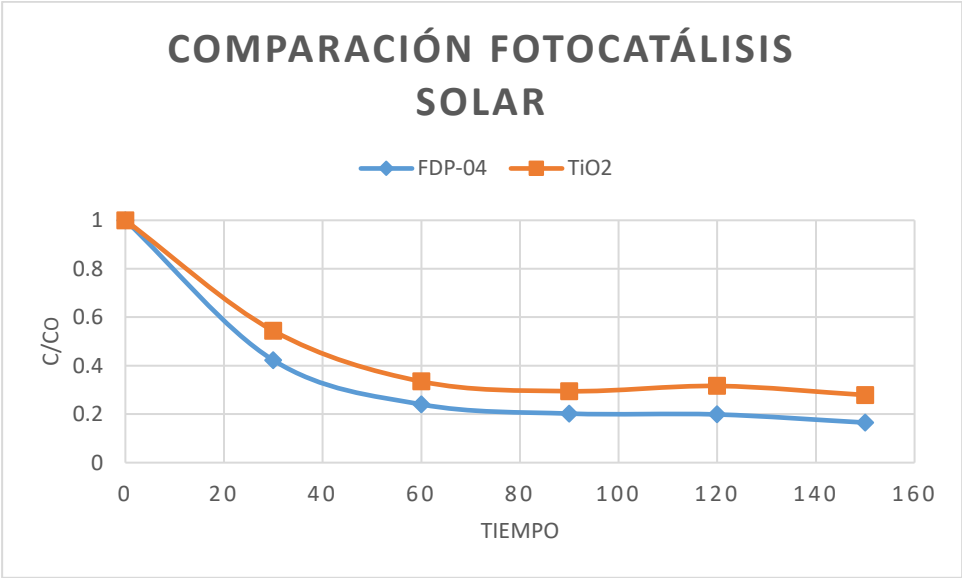


Figura 30 Comparación de actividad fotocatalítica de experimentos con FDP-04 y TiO_2 bajo radiación solar.

Tabla 12: Resultados de la comparación de los experimentos entre fotocatalizador FDP-04 y TiO_2 en el laboratorio.

Fotocatalizador	Conc. inicial	% de degradación	Promedio de luz UV W/m^2	Promedio de luz visible W/m^2	Velocidad de degradación
FDP-04	5 ppm	84.56%	45.28	419.82	4.34 $x10^{-8} mol\ l^{-1} s^{-1}$
TiO_2	5 ppm	72.8%	45.28	419.82	4.05 $x10^{-8} mol\ l^{-1} s^{-1}$

Estos resultados obtenidos de la sensibilización del TiO_2 con ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B se comparan con respecto a los resultados de otros trabajos que realizan sensibilización del TiO_2 Degussa P-25 con ftalocianinas, en el trabajo realizado por (Li & Xin, 2010) en donde se realizó la sensibilización del TiO_2 con una variedad de ftalocianina de zinc para degradar rodamina B, bajo simulación de radiación solar se logró una mejora de alrededor del 12%.

Por mencionar otro trabajo de mejora fotocatalítica con ftalocianinas bajo radiación solar, se encuentra el trabajo realizado por Vargas Balda, (2011) donde se sensibilizo TiO_2 Degussa P-25 con ftalocianina de cobre. Igualmente, en este trabajo, se llegó a una mejora de alrededor del 15 % con respecto al TiO_2 sin sensibilizar. Actualmente no se encontraron resultados de experimentos de fotocatalísis con TiO_2 sensibilizado con ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B degradando herbicida atrazina, no obstante los resultados obtenidos en este trabajo están dentro del margen de mejora en experimentos de la misma naturaleza.

3.10 Contraste de resultados obtenidos de experimentos de fotocatálisis con radiación visible y radiación solar (FDP-04 y TiO_2)

Con respecto a los resultados finales de las pruebas de este trabajo de tesis, existe cierta contrariedad con respecto a los resultados obtenidos bajo radiación de luz artificial y radiación de luz natural. En la *Figura 31* a) y b) se observa la comparación directa en los resultados y se verifica que en los experimentos realizados con radiación artificial no hay diferencia entre los fotocatalizadores sin en cambio bajo radiación de luz solar habiendo igualmente realizado las pruebas por triplicado si se observa claramente una diferencia, cabe destacar que es una mejora de alrededor del 10% pero esta situación se repetía en los 3 experimentos.

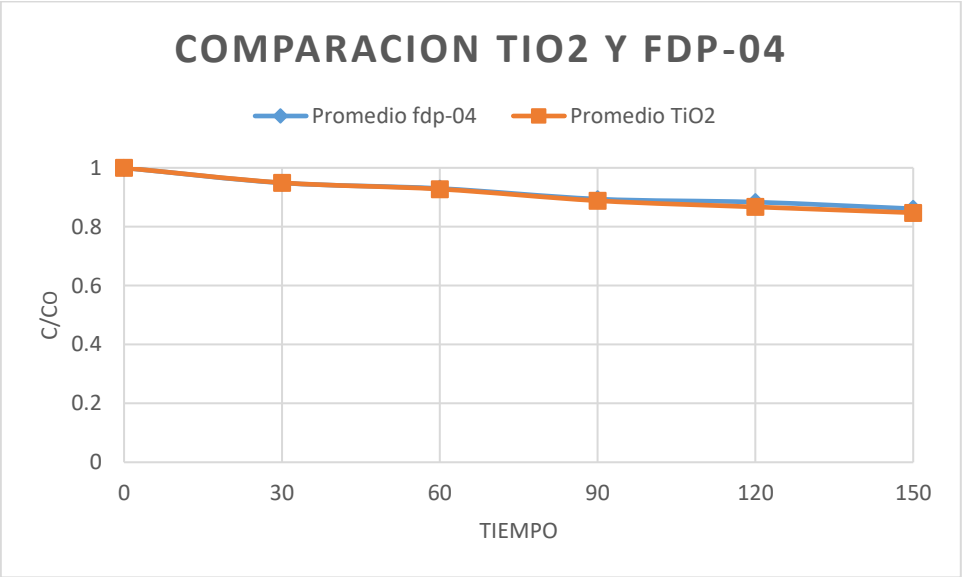


Figura 31 a) Resultados obtenidos de las pruebas bajo radiación artificial (UV-vis).

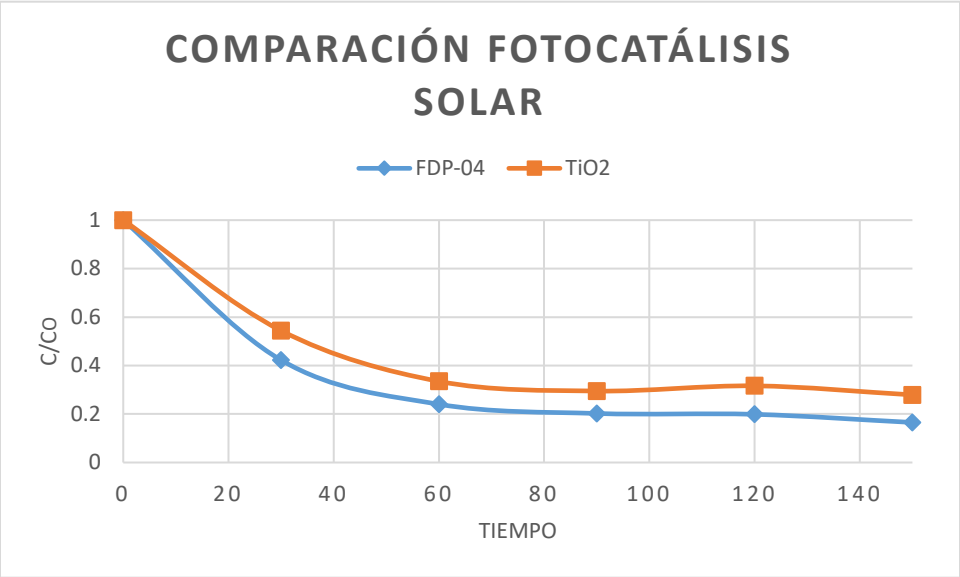


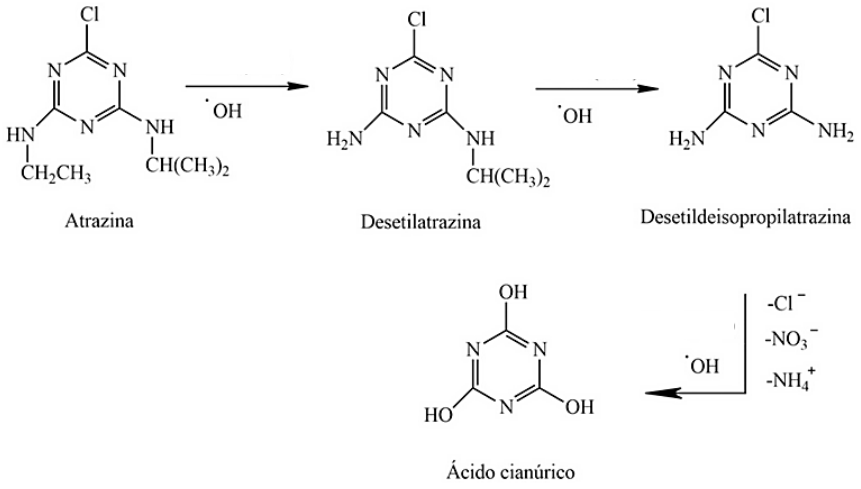
Figura 31 b) Resultados obtenidos de las pruebas bajo radiación solar

Esta diferencia de resultados, además de atribuirse a la intensidad de radiación UV, se le atribuyen a las longitudes de onda que emiten cada fuente de luz es decir que las longitudes de onda que emite la lámpara de luz visible LED al parecer no está activando la ftalocianina a diferencia de las longitudes de onda que emite el Sol en el rango de radiación visible, ya que en este trabajo de tesis se utilizaron lámparas convencionales como fuente radiación artificial. Se sugiere en trabajos posteriores caracterizar los espectros de emisión de cada lámpara y compararlos con el espectro de emisión de luz solar.

3.11 Degradación del herbicida atrazina

Con respecto a la degradación del herbicida atrazina, en las gráficas de los experimentos realizados bajo radiación de luz solar, de forma general se aprecia un comportamiento exponencial en la degradación; es decir, pareciera que en cierto momento la actividad fotocatalítica comenzara a disminuir hasta llegar al punto en que la degradación es mínima pese al tiempo de radiación. Esto se le atribuye a los subproductos que podrían estarse formando en el proceso de fotocatálisis.

De acuerdo con Mamian, Torres, & Larmat, (2008) una de las etapas que estarían sucediendo en el proceso de degradación del herbicida atrazina en presencia de TiO_2, es la sustitución del átomo de cloro de la molécula de atrazina por un grupo hidroxilo (-OH), formándose así el ion inorgánico cloruro Cl^- debido a que el átomo de cloro ahora se encuentra libre, en otra etapa de degradación de la molécula de atrazina se estaría también formando el ion nitrato ${NO_3}^-$. La formación de estas especies químicas es relevante ya que se indica que a partir de ciertos niveles de la presencia de estos iones inorgánicos Cl^- y ${NO_3}^-$ estaría comenzando a mermarse la actividad fotocatalítica (Meng Nan , Jin, W. K, & Saint, 2010). En los experimentos realizados en este trabajo de tesis no se realizó seguimiento de la producción de dichos iones pero se infiere que esta podría ser una de las razones por las que la cinética de degradación disminuye en cierto punto



De acuerdo con Hequet, Cloirec, Gonzales, & Meunier, (2000) quienes en su trabajo de investigación muestran la ruta más probable de degradación del herbicida atrazina frente al semiconductor TiO_2 (*Figura 32)* señalan que uno de los productos de degradación finales del proceso de fotocatálisis, es el compuesto ácido cianúrico el cual esta reportado que tiene menor impacto en el medio ambiente no obstante puede degradarse con procesos complementarios de foto-fenton. Hincapíe Pérez, Peñuela, Oller, Maldonado, & Malato, (2004).

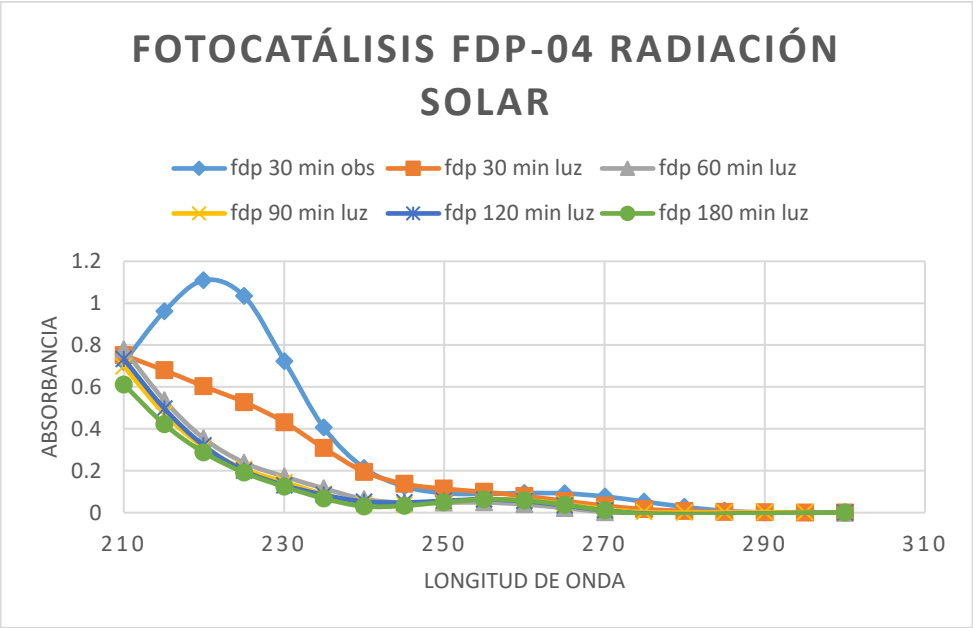


Figura 33 Espectro de absorción del comportamiento del fotocatalizador FDP-04 bajo radiación solar absorbancia vs. longitud de onda.

Tanto los subproductos como el producto final de la degradación ácido cianúrico absorben a longitudes de onda cercanas a los 200 nm. En la *Figura 33,* se observa el seguimiento de la actividad fotocatalítica de una de las pruebas realizadas con el fotocatalizador FDP-04 bajo radiación de luz solar, en esta y en todas las gráficas de las demás pruebas no se logra observar la formación de algún subproducto, únicamente se observa que la absorbancia en el punto más alto del espectro (221 nm) va disminuyendo.

Para verificar si en un rango más amplio de radiación se logra ver el aumento de la absorción en algún punto diferente al espectro característico del herbicida atrazina, se realizó una medición de la absorbancia en el rango de longitudes de onda de 190 nm a 310 nm de uno de los experimentos bajo radiación de luz artificial, en la *Figura 33* se observan los resultados.

La gráfica muestra que conforme va transcurriendo el tiempo de irradiación, a partir de 200 nm comienza a presentarse absorción que va aumentando paulatinamente provocando una elevación en el espectro. Estas variaciones de longitud de onda cerca de los 190 nm pueden deberse a la formación de subproductos pero también se podría atribuir a la absorción de radiación del agua en la que se encuentra diluida el herbicida atrazina, ya que esta comienza a absorber longitudes de onda alrededor de los 195 nm.

Es por ello que para realizar la medición de este tipo de compuestos recomiendan realizar el seguimiento con cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplado a un espectrofotómetro UV. (Hincapíe Pérez, Peñuela, Oller, Maldonado, & Malato, 2004).

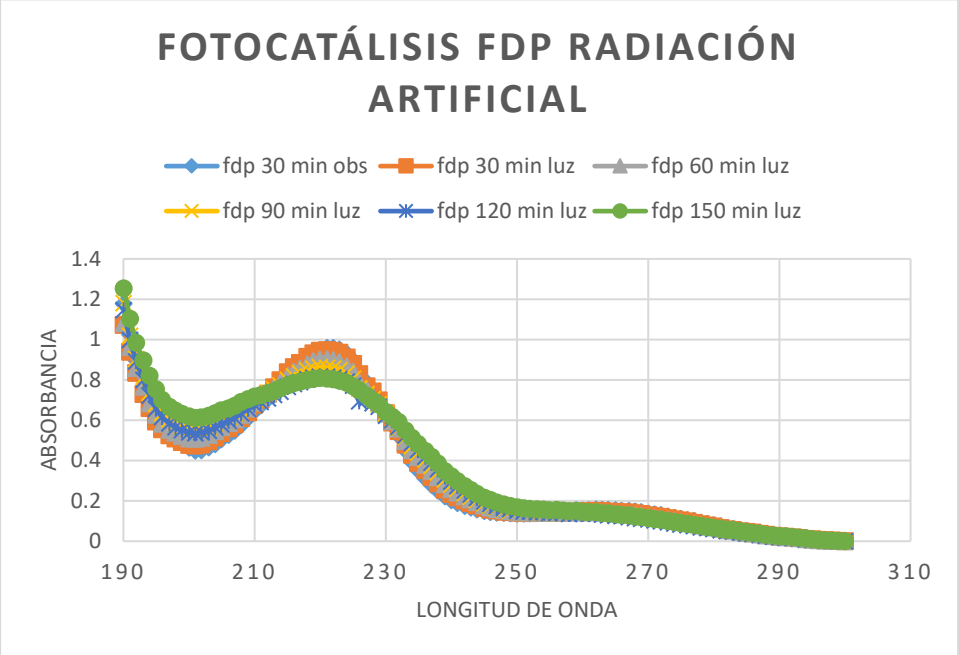


Figura 34 Espectro de absorción UV-Vis con intervalos de longitud de onda desde 190 nm.

3.12 Características físicas de los fotocatalizadores FDP-04 y TiO_2

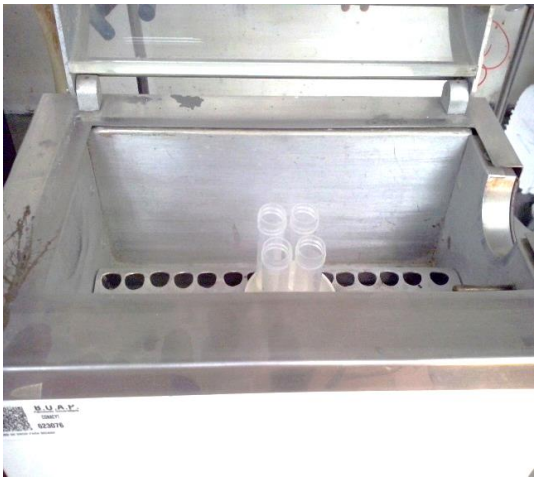
Como resultado del proceso de fotocatálisis en la *Figura 35* se observa la diferencia entre el proceso de sedimentación después de los experimentos, tanto del fotocatalizador TiO_2 sensibilizado (derecha) como del fototocatalizador TiO_2 sin sensibilizar (izquierda). Esto podría deberse a que exista algún cambio en la carga superficial del dióxido de titanio por el proceso de sensibilización o como resultado de la actividad fotocatalítica desempeñada.

Figura 35 Fotocatalizadores FDP-04 y TiO2 antes y después de las pruebas de degradación en estado de reposo.

Adicionalmente, se recuperó una parte del fotocatalizador FDP-04 después de haber sido utilizado en los experimentos con ayuda de tubos sedimentadores y se introdujeron en la mufla para evaporar completamente el líquido *(Figura 36)* obteniéndose un polvo blanco con la misma tonalidad que el TiO_2 sin sensibilizar, esto parece indicar que la ftalocianina se separó del dióxido de titanio.

La *Figura 37* muestra el cambio de tonalidad entre el fotocatalizador FDP-04 antes de ser utilizado y después de haber sido utilizado. La primera idea que se comienza a formular, es que la ftalocianina se despegue de la superficie del TiO_2 al momento de introducirse en la solución de atrazina. Al ser la ftalocianina insoluble en agua de acuerdo con (Kharisov & Garza Rodriguez , 2008) se descarta esta posibilidad.

En el procedimiento de sensibilización, la ftalocianina al inicio del enjuague (etanol+agua) se comienza a separar de forma considerable del TiO_2 sin en cambio llegaba un momento en donde la ftalocianina se adhería fuertemente al TiO_2 a pesar de los enjuagues quedando ligeramente coloreado el compuesto, esta situación observada disminuye las posibilidades de que el agua actué como disolvente de la ftalocianina. Además de que si la ftalocianina se estuviera separando, el fotocatalizador FDP-04 no presentaría mejoría frente al Sol.



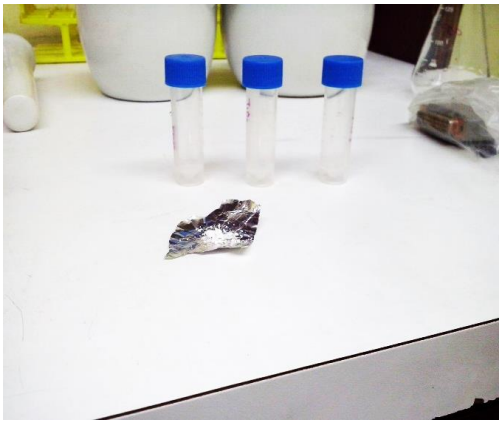


Figura 36 Proceso de recuperación de fotocatalizador FDP-04.

También se formula la posibilidad de que la ftalocianina se degrade en el proceso de fotocatálisis, se sabe que la ftalocianina es catalogada como un compuesto muy estable no obstante al comenzarse a formarse los subproductos en el proceso de degradación, se especula que uno de dichos subproductos este afectando la composición química de la ftalocianina y la termine degradando.

Conclusiones

1.- El proceso de sensibilización con ftalocianina de zinc asimétrica tipo A_3B es una alternativa de mejora en la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO_2) con respecto al dióxido de titanio (TiO_2) sin sensibilizar bajo irradiación de luz solar. La mejora es de alrededor del 10% con el proceso de sensibilización utilizado en este trabajo.

2.- La cantidad de ftalocianina que se requiere para sensibilizar 600 mg de TiO_2 es únicamente 1 mg del compuesto, esta condición lo hace un compuesto atractivo para expandir la fotorespuesta del TiO_2.

3- En este trabajo se comprobó que la luz solar es una alternativa para realizar pruebas de fotocatálisis. Se recomienda realizar las pruebas en los inicios del mes de diciembre ya que como se mostró en el trabajo la variación de la radiación en el periodo estacional de dicho mes es mínima.

4- Es necesario realizar mayores estudios con respecto a la adherencia de la ftalocianina al TiO_2 ya que habría que resolver la incógnita acerca del cambio de coloración del TiO_2 sensibilizado una vez que atraviesa el proceso de fotocatálisis (pérdida de coloración azulada) para asegurar que realmente se está degradando en vez de estarse separando.

Referencias

A. Luna Flores, V. M.-H. (2017). Synergetic enhacement of the photocatalytic activity of TiO2 with visible ligth sensitization a novel push-pull phthalocyanine. *International Journal og Photoenergy*, 1-9.

Anton, D. (2003). Suministro de agua y opciones. En P. Á. García, *Agua, medio ambiente y desarrollo en el siglo XX1* (pág. 17). SEMARNAT INSTITUTO MEXICANO DEL AGUA.

AOPs and AOTs. (2003). En T. Oppenlander, *Photochemical Purification of Water and Air* (pág. 11).

Arrazcaeta Orta, L. (Septiembre de 2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Fitosanidad*, 55-62.

Arroyo, A. G. (2011). La contaminación del agua y los procesos de tratamiento de aguas contaminadas. En A. G. Arroyo, *El agua como un recurso natural renovable* (pág. 132). México: Trillas.

Balda Estrella, C. V. (Octubre de 2011). Fotocatáliss del insecticida diclorvos empleando simulación solar y TiO2 sensibilizado con ftalocianina de cobre. *Tesis de pregrado*. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.

Becerril Bravo, J. E. (Agosto de 2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria, 10*(8).

Blanco Gálvez, J. (2006). El reactor fotocatalítico: estado del arte. *Solar safe Water*.

C. García Gómez, P. G. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Quimica Viva*, 96-104. Obtenido de http://www.redalyc.org/html/863/86319141004/

Cambra, P. D. (2006). El agua: un elemento común pero extraño. En A. S. Bravo., *Agua: un recurso escaso* (pág. 179). Sevilla (España): ArCibel Edite.

Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2003). *Semiconductores con actividad fotocatalitica.* Obtenido de Sol water: https://www.psa.es/en/projects/solwater/

Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2014). Semiconductores con actividad fotocatálitica. En R. J. Marta I. Litter, *Tecnologías de Oxidación avanzada: Soluciones Sustentables.* CRC Press.

Canela Villada, M. (2006). Estimacion del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltracion de herbicida atrazina en distritos de riego en Mexico. *Tesis que para optar por el grado de maestro en ingenieria*. Universidad Nacional Autónoma de Mexico.

Castro Esparza, M. L., Litter, M. I., Wong, M., & Mori, V. (2009). Métodos Espectrofotométricos Uv-vis. En M. A. M. I. Litter, *IBEROARSEN.* cyted.

Centros para el control y la prevención de enfermedades. (Mayo de 2016). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Obtenido de https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts153.html

Chawake, N. (Octubre de 2014). *Metallurgie Wissen*. Obtenido de https://nirajchawake.wordpress.com/2014/10/20/semiconductors-why-%E2%88%86e%E2%89%A43-2-ev/

Chuncheng Chen, W. M. (2009). Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society*, 4206-4219.

Cisneros Jiménez, B. E. (2001). *La contaminación ambiental en Mexico.* México: Limusa.

Comite Consultivo de Semillas del Estado de Puebla . (2016). *Variedades recomendadas de maiz para el estado de Puebla Boletin 2016 .* Puebla: Colegio de Posgraduados Puebla.

Corporacion Autonoma Regional del Cauca. (2004). Caracteristicas fisico-quimicas de los plaguicidas y su transporte en ele ambiente. Obtenido de http://www.crc.gov.co/files/Respel/Plaguicidas.pdf

Divya Sharma, G. S. (2013). TiO2, Impact of the anchoring ligand on electron injection and recomendation dinamic at the interface of novel assymetric push-pull Zinc Phthalocyanines and TiO2. *Physical Chemistry*.

Estrada Leónidas , A. P. (2012). Determinación de la eficiencia de tres concentradores solares utilizados en la degradación fotocatalítica de contaminantes disueltos en agua. *Tesis de doctorado*. Almeria, España: Universidad de Almería.

Flores Cruz, L. A., García Salazar, J. A., Mora Flores, J. S., & Pérez Soto, F. (2014). Produccion de maiz (Zea mays L.) en el estado de Puebla: Un enfoque de equilibrio espacial para identificar las zonas mas competitivas. *Colpos, 11*(2), 223-239.

Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de Oxidación Avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales de refinería. *Ciencia Tencnología y Future.*, 97-109.

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación, 1*(1).

García Gómez , C., Gortáres-Mayoroqui , P., & Drogui , P. (Agosto de 2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva, 10*(2), 96-105.

Garnica Tafoya, A. (2008). Biodegradacion del herbicida triazinico atrazina, por una comunidad bacteriana, seleccionada en quimiostato, inmovilizada en reactores de lecho empacado. *Tesis que para obtener el grado de doctor en ciencias en: ciencias microbiológicas*. Mexico: Instituto Politécnico Nacional.

Garnica, M. e. (2008). Biodegradacion del herbicida triazinico, atrazina, por una comunidad bacteriana, seleccionada en quimiostato inmovilizada en reactor de lecho empacado. *Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias*. Mexico: Instituto politecnico nacional.

Geissler, G., & Arroyo, M. (2011). La contaminación del agua y los procesos de tratamiento de aguas contaminadas. En M. A. Gunther Geissler, *El agua como un recurso natural renovable* (pág. 132). México: Trillas.

Gonzáles Flores, E., & Esqueda Esquivel, V. (2008). Clasificación y uso de los herbicidas por su modo de acción. *INIFAP*.

Guerrero, J. A., Baudillo Acevedo, B., Lozano, A., & Fuentes, C. (2000). Evaluación del efecto de la temperatura y humedad en la degradación de atrazina el suelo de Saldaña (Tolima) por cromatografía liquida de alta resolución. *Revista Colombiana de Química*, 65-72.

H. Machado, A. E., Franca, M. D., Velan, V., & Magnino, G. (2008). Characterizationand evaluation og the efficency of Tio2/Zinc phtalocyanine Nanocomposites as photocatalyst for wastewater treatment using solar irradiation. *International Journal of Photoenergy, 2008*, 12.

Hang S., N. M. (Abril de 2003). Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. *RIA*, 57-69.

Hashimoto, K., & Irie, H. (2005). Tio2 photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal Applied Physics., 44*(12), 8269-8285.

Hequet, V., Cloirec, L. P., Gonzales, C., & Meunier, B. (2000). Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes. *Chemosphere*, 379-386.

Hincapíe Pérez, M., Peñuela, M. G., Oller, I., Maldonado, I. M., & Malato, S. (2004). Degradación de atrazina por fotocatálisis y foto fenton en una planta piloto solar. *Universidad de Medellin Carrera*, 1-8.

Hussein, H. F. (2012). Photochemical Tretments of Textile Industries Wastewaters. *Asian Journal of Chemistry* , 5427-5434.

Ibañez Fernandez, P. (Diciembre de 2003). Propiedades coloidales de partiículas de TiO2: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. *Tesis doctoral*. Almeria, España: Universidad de Granada.

Janet Gil, M., María Soto, A., Ivan Usma, J., & Dario Gutierrez, O. (Diciembre de 2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posible tratamientos. *Producción+limpia, 7*(2), 52-73.

John Anthony Byrne, P. S. (Marzo de 2015). A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *molecules*, 5574-5615.

Kenneth A. Rubinson, J. F. (2001). Espectrometría de absorción. En J. F. Kenneth A Rubinson, *Análisis instrumental.* Prentice Hall.

Kharisov , B. I., & Garza Rodriguez , L. A. (2008). Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: obtención y propiedades. *Rev. Ingenierías, 9*, 43-51.

Kharisov, B. I. (2003). Las ftalocianinas y la industria de pigmentos. *Facultad de Ciencias Quimicas-UANL*.

Kotz, J. C., Treichel Jr., P. M., & Weaver, G. C. (2005). *Química y reactividad química.* México: Thomson.

La importancia del agua para la existencia y el desarrollo de la materia viva. (s.f.). En G. G. Arroyo, *El agua como un recurso natural renovable.* (pág. 79). Mexico: Trillas.

Las civilizaciones y el agua. (2005). En M. Black, *El secuestro del agua: la mala gestión de los recursos hídricos.* (pág. 28). Barcelona, España: Intermon Oxfam.

Li, L., & Xin, B. F. (2010). photogenerated Carrier Transfer Mechanism and Photocatalysis Properties of TiO2 Sensitized by Zn(II) Phthalocyanine. *J. Central South Uviv. Technol.*, 218-222.

Lorente, J. (2010). *Curso de fotoprotección.* Barcelona: Consejo General de Colegios Farmaceúticos.

Luna Flores , A., Valenzuela M. , A., Luna López , J. A., & Hernandez de la Luz , D. A. (2017). Synergetic enhecemente of the photocatalytic activity of tIo2 with visible light by sensitization using a novel push-pull phtalocyanine. *International Journal of Photoenergy*, 9.

M. Hansen, A., Treviño Quintanilla, L. G., Márquez Pacheco, H., & Villada Canela, M. (2013). Atrazina: Un herbicida polémico. *Internacional de contaminación ambiental*(29), 65-84.

Madjene, F., Aoudjit, L., Igoud, S., & Lebik, H. (2013). Review: Titanium dioxide Photocatalysis for water treatment. *Transnational Journal of Science Technology*.

Malato Rodriguez, S., & Blanco Galvez, J. (2003). *Solar detoxication.* España: UNESCO.

Mamian, M., Torres, W., & Larmat, E. (2008). Electrochemical degradation of atrazine in aqueous solution at a platinum electrode. *Portugaliae Electrochemica acta*, 371-379.

McMurray, T. A., Dunlop, P. M., & Byrne, J. A. (2006). the photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticles TiO2 films. *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry*, 4351.

Meng Nan , C., Jin, B., W. K, C., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Science Direct*, 2997-3027.

Ming , G., Assaf , A., Kun , X., & Klaus Sattler. (2006). Solar photocatalytic degradation of atrazine in wather by Tio2/AG nanocomposite. *Multifunctional Nanocomposites*.

Morell, I., & Candela, L. (1998). Clasificación de los plaguicidas. En I. Morell, & L. Candela, *Plaguicidas aspectos ambientales, analíticos y toxicologicos.* (pág. 10). Castelló de la Plana Publicacions de la Universitat Jaume.

N. Frank, S., & J. Bard, A. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO2 powder. *Journal of the American Chemical Society*, 303-304.

Nájera Ruiz , R. (Octubre de 2001). Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de atrazina en un suelo agrícola no esterilizadoy esterilizado. *Tesis que para obtener el grado de doctor en ciencias area biotecnología.* Mexico: Universidad de Colima.

Nemykin, V. N. (2014). Synthetic approaches to assymetric phtalocyanines and their analogues. *ARKIVOC*.

Oh, Y. C., & Jenks, S. W. (2004). Photocatalytic degradation of cyanuric acid, a recalcitrant species. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 323-328.

Ohno-Okumura , E., & Sakamoto , K. (2009). Syntheses and functional properties of phthalocyanines. *Rev. Materials, 2*.

Olleros Carbajo, J. (2013). Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de Tio2. *Tesis de doctorado*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.

Orta Arrazcaeta, L. (Septiembre de 2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Fitosanidad, 6*(3), 55-62.

Owen , T. (2000). Principios y aplicaciones de espectroscoía UV-visible. En T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible.* Agilent Tecnologies.

Parra , S., Sarmiza Stanca, E., & K. Ravindranathan , T. (2004). Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO2. *Applied catalysis*, 107-116.

Peiró, A. M., Ayllón, J. A., José, P., & Doménech, J. (2001). TiO2-photocatalyzed degradation of phenol and orthosubstituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 359-373.

Peixoto, J. P., & Oort, A. H. (1992). Physiscs of Climate. *AIP & Springer Verlag*.

Pelaez, M., Seery, M. K., Suresh , C. P., & Falaras, P. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalyst for environmental appplications. *Applied Catalysis B. Environmental*, 331-349.

Pérez Berriz, L. (2007). Influencia del ángulo de inclinación de una superficie captadora solar sobre la radiación incidente. *CUBAENERGÍA*.

Pirbazari Ebrahimain, A. (2017). Photocatalytical Treatment of Synthetic Wastewater Containing Clorophenols by TiO2 Nanoparticles Sensitized with Cobalt Phthalocyanine. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*.

Procesos de depuración. (2008). En B. E. Cisneros, *La contaminación ambiental en México* (pág. 206). Limusa S.A de C.V.

Ramirez Sánchez, I. M., Martínez Austria, P., & Quiróz Alfaro, M. A. (septiembre de 2015). Efectos de los estrógenos como contaminantes emergentes en la salud y el ambiente. *Tecnología y Ciencias del agua., 6*(5).

Rashed, M. N. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. En M. U. Aziz, *Organic Pollutants- Monitoring risk and treatments.*

Rubiano , H., Claudia , M., Laguna , C., & William, A. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicacion de la fotocatálisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestion y Ambiente*, 105-121.

SAGARPA. (2015). *Agenda técnica agrícola Puebla.* México.

Sánchez Martín, M. J., & Sanchez Camazano, M. (1984). Los plaguicidas, adsorción y evolución en el suelo. *Instituto de recursos naturales y agrobiología.*

Shamsedin, N., Baghapour, M. A., Dehghani, M., & Nasseri, S. (2015). Photodegradation of Atrazine by Ultraviolet Radiation in different conditions. *J Health Sci Surveillance Sys*, 95-100.

T., M. P. (s.f.). Recent developments un photocatalytic water treatment .

Tuesta, E. G., & Guitarra, A. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *REVCIUNI*.

Valencia, S. H., Marín, J. M., & Restrepo, G. M. (2011). Efecto del PH en la degradación fotocatalítica de materia orgánica natural. *Medio Ambiente*, 57-66.

Vargas Balda, E. C. (Octubre de 2011). Trabajo de grado para licenciado en Quimica. *Fotocatálisis del insecticida diclorvos empleando simulación solar y TiO2 sensibilizado con ftalocianina de cobre*. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.

Victor N. Nemykin, S. V. (2013). Synthetic approaches to assymmertric phthalocyanines and their analogues. *Arkivoc*, 142-204.

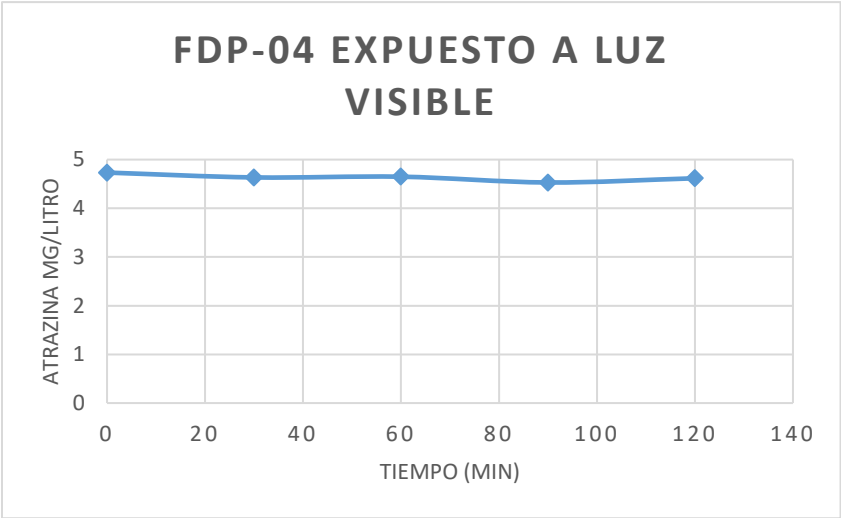
Villaseñor, A. T. (2000). El agua de los indigenas. En A. T. Villaseñor, *El agua y su historia: Mexico y sus desafios hacia el siglo XXI* (pág. 24). Mexico: Siglo Ventiuno editores.

Wikipedia. (2009). Ftalocianina.

Xianjun Lang, X. J. (Junio de 2014). Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Royal Society of Chemistry*, 473-486.

Anexo 1: Prueba con fotocatalizador FDP-04 con luz visible

Para comenzar a verificar que la actividad fotocatalítica únicamente fuera del TiO_2 se realizó un experimento bajo luz visible únicamente. En la *ilustración 1* se muestra el resultado de dicho experimento. Con ello podría concluirse que la ftalocianina no está realizando sinergia activando al TiO_2 bajo luz visible LED y que la actividad fotocatalítica solo proviene de la irradiación de la lámpara UV-vis al dióxido de titanio en los experimentos con radiación artificial.



Anexo 2: Prueba de fotocatálisis sin chaqueta de enfriamiento

También se realizó un experimento con radiación artificial (UV-vis) en el laboratorio, sin chaqueta de enfriamiento, se verifica que el porcentaje de degradación final mejoro en un 15%.*(Ilustración 2)*

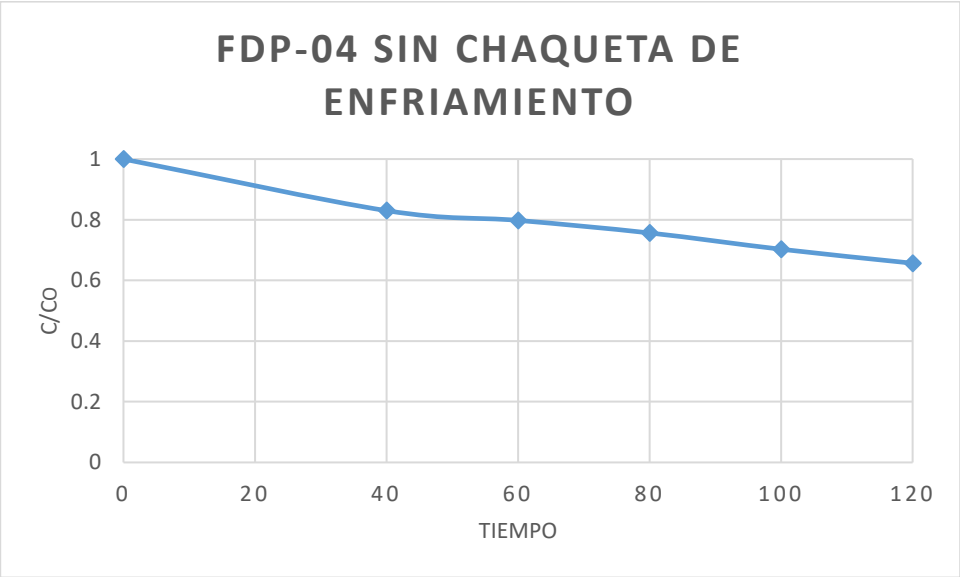
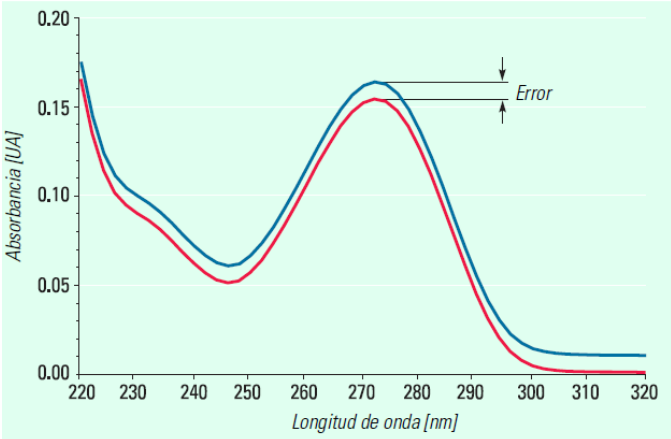


Ilustración 2: Imagen representativa del problema de deriva del espectrofotómetro UV-vis.

Anexo 3: Posible presencia de deriva en espectrofotómetro UV-Vis

Toda medición tiene un cierto margen de error debido a la manipulación de los instrumentos, no obstante, el equipo de análisis necesita estar debidamente calibrado cada cierto margen de tiempo. En el caso de los resultados obtenidos en este trabajo pareciera ser que en ciertas mediciónes existía la presencia de un inconveniente llamado deriva ya que en algunas ocasiones el espectro aparecía más elevado. El problema de deriva se debe a las variaciones electrónicas del instrumento y/o variaciones de la intensidad de la lámpara entre la radiación incidente (I_o) y la radicación emitida después de atravesar la muestra (I) provocando que los resultados sufran alteraciones. (Owen , 2000).