



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS
CENTRO DE QUÍMICA

**“ADSORCIÓN Y DESCOMPOSICIÓN
FOTOCATALÍTICA DEL ISOPROTURON EMPLEANDO
COMPOSITES CARBÓN-TITANIA”**

**TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA
ALBA MINERVA SANTES AQUINO

DIRECTORA
Dra. LIDIA ESMERALDA GARCÍA DÍAZ

Puebla 2015

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado a mis padres por mantenerme firme en el logro de mis propósitos y nunca desistir. Por recordarme que no hay nada imposible, porque los sueños de ayer son las esperanzas de hoy y pueden convertirse en realidad mañana. A mis herman@s por su apoyo durante estos años y siempre tener en mente que para empezar un gran proyecto hace falta valentía y para terminarla hace falta perseverancia.

A J. S. G. por su apoyo incondicional en estos años y por alentarme a seguir adelante y nunca dejar de luchar, que no importa de dónde venimos sino hacia dónde vamos y queremos llegar.

Gracias

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la Comisión Revisora y Miembros Del Jurado

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1.-Dr. Mario González Perea | Fac. de Cs. Químicas de la BUAP |
| 2.-Dr. Miguel Ángel González Fuentes | Fac. de Cs. Químicas de la BUAP |
| 3.-Dr. César Nieto Delgado | Centro de Química, ICUAP |

A las instituciones y profesores que favorecieron el desarrollo de la tesis

Al cuerpo académico de “Química Física básica y aplicada” por sus observaciones que enriquecieron este trabajo durante los coloquios internos

Al laboratorio de Investigación en Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas por su contribución al análisis por microscopía estereoscópica.

A la Dra. Ma. de la Paz Elizalde González por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía del Centro de Química del ICUAP.

A mis compañeros de laboratorio de Adsorción y Cromatografía por haber compartido conocimientos y fomentar el trabajo en equipo.

Al CONACYT por la beca otorgada como ayudante de investigador SIN, No. De convenio 11227.

Finalmente, agradezco a la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz, directora de esta tesis, por las horas dedicadas en mi formación, por las revisiones y contribuciones de su conocimiento para la mejora de mi trabajo.

**Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía del
Centro de Química del ICUAP**

COMUNICACIONES DERIVADAS

- ☞ Adsorción de isoproturon empleando carbón obtenido a partir de residuos agrícolas.
 - III simposio nacional, la situación de los plaguicidas en México: impactos y perspectivas, Puebla, Pue. 2013.
 - Primer encuentro con la calorimetría Facultad de Ciencias Químicas, Puebla, Pue. 2013.

- ☞ Adsorción y descomposición fotocatalítica del isoproturon empleando composites carbón-titania. Coloquio del grupo académico Química Física básica y aplicada, Puebla Pue. 2014.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se prepararon materiales adsorbentes para realizar estudios de adsorción del herbicida isoproturon en medio acuoso así como la preparación de los materiales composites carbón-TiO₂ para utilizarlos como fotocatalizadores en la fotodegradación del isoproturon (IPU). Para obtener los materiales carbonáceos se empleó la semilla de guayaba, un residuo agro-industrial proveniente de la fabricación de jugos y ates. Se prepararon cuatro materiales adsorbentes que fueron activados después de la carbonización, empleando como agente activante el H₃PO₄ a diferente tiempo de contacto. Además se preparó un material activado antes de la carbonización donde el desarrollo de la porosidad se ve afectado por el tiempo de contacto. Los materiales fueron caracterizados por adsorción de N₂ a 77 K para obtener la superficie específica y otros parámetros texturales. Se obtuvieron la cinética e isoterma de adsorción del isoproturon en los adsorbentes preparados. Uno de los carbones preparados se usó para sintetizar materiales composites a partir de la síntesis del TiO₂ con oxisulfato de titanio y TiO₂ comercial Degussa P-25. Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de los composites preparados en la fotodegradación del IPU en medio acuoso. Se realizaron estudios cinéticos de degradación de IPU irradiándolo con luz UV de Hg a una longitud de onda de 254 nm. Las muestras irradiadas fueron analizadas por espectrofotometría UV-vis y por HPLC-DAD para determinar en cada caso la concentración en equilibrio. Se utilizó la técnica de HPLC-QTOF-MS para elucidar las posibles estructuras de los productos de degradación del IPU.

ÍNDICE

1	ANTECEDENTES	1
1.1	Generalidades de los plaguicidas.....	1
1.2	Métodos de remoción de plaguicidas	3
1.3	Características generales y estructura del carbón activado	3
1.4	Generalidades de adsorción y modelos matemáticos.....	5
1.5	Fotocatálisis y modelo matemático usado	8
2	METODOLOGÍA	11
2.1	Preparación de los adsorbentes carbonáceos.....	11
2.2	Síntesis de composites	12
2.3	Caracterización textural de los materiales.....	13
2.4	Adsorción de isoproturon	13
2.5	Fotólisis y fotocatalisis de isoproturon	14
2.6	Determinación cromatográfica	15
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
3.1	Activación post-carbonización	16
3.2	Carbón obtenido con activación del precursor	17
3.3	Cinética e isoterma de adsorción de isoproturon	18
3.4	Efecto de la relación masa/volumen.....	20
3.5	Composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio.....	23
3.6	Composites carbón-TiO ₂ P25 (Degussa).....	26
3.7	Fotólisis	27
3.8	Fotocatálisis de isoproturon con composites carbón-TiO ₂	28
3.9	Fotocatálisis de isoproturon con composites carbón-TiO ₂ D-P25	29
3.10	Análisis cromatográfico de los productos de degradación	31
3.11	Identificación de productos de degradación por HPLC-MS	34
4	CONCLUSIONES	39
5	REFERENCIAS	40
6	ANEXOS	45

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
a	Cantidad adsorbida
a_e	Cantidad adsorbida en el equilibrio
a_m	Cantidad adsorbida en la monocapa
a_t	Cantidad adsorbida en el tiempo
a_{exp}	Valor experimental de la cantidad adsorbida
C	Constante de BET
C_e	Concentración en equilibrio
C_0	Concentración inicial
C_f	Concentración final
cps	Cuentas por segundo
D_p	Diámetro de poro
g	Gramos
k_1	Constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden
k_2	Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden
k_L	Constante de la ecuación de Langmuir
k_F	Constante de la ecuación de Freundlich
k_{LF}	Constante de adsorción de Langmuir Freundlich
K_{ap}	Constante aparente
L	Litros
M	Molaridad
m_c	Masa del adsorbente
mL	Mililitros
mg	Miligramos
nm	Nanómetros
n	Factor de heterogeneidad
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
(p/p_0)	Presión relativa
S_{BET}	Superficie específica calculada por la ecuación de BET
S_μ	Superficie de microporo
t	Tiempo
t_e	Tiempo de equilibrio
t_r	Tiempo de retención
ua	Unidades arbitrarias
V	Volumen en litros
χ^2	Función error Chi-cuadrada
μL	Microlitros

Lista de Figuras

Número	Título de la figura	Pág.
1.1	Estructura del carbón activado	4
1.2	Grupos funcionales de superficie en los materiales carbonáceos	5
1.3	Esquema de la reacción fotocatalítica del TiO ₂	9
2.1	Programa de calentamiento del horno tubular GSL-1100X para la carbonización de la semilla de guayaba triturada (AC) y entera (BG).	11
2.2	Programas para los tratamientos térmicos de los composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio (a) y del TiO ₂ Degussa P25 (b).	13
3.1	Isotermas de adsorción de N ₂ en carbón con diferente tiempo de activación antes y después de lavado.	16
3.2	Isoterma de adsorción de N ₂ en carbón obtenido de semilla entera de guayaba activado con H ₃ PO ₄	18
3.3	Estudio cinético de adsorción de IPU sobre los adsorbentes AC1 y BG	19
3.4	Isotermas de adsorción de IPU por dos materiales adsorbentes AC1 y BG	20
3.5	Estudios cinéticos de adsorción de isoproturon a diferente relación masa-volumen	21
3.6	Isotermas de adsorción de isoproturon a diferente relación masa-volumen ajustados al modelo de Langmuir-Freundlich	23
3.7	Isotermas de adsorción de N ₂ del material precursor (BG) y de los materiales composites (CG1, CG2), con relación de 1:1 y 2:1 de carbón/ oxisulfato de titanio respectivamente.	24
3.8	Espectro Raman de los composites CG1 y CG2 obtenidos a partir del oxisulfato de titanio y carbón.	25
3.9	Micrografías de los materiales composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio y carbón (CG1, CG2)	26
3.10	Micrografías de los materiales composites obtenidos a partir de Degussa P25 (CG3, CG4, CG5)	27
3.11	Cinética de degradación fotolítica de isoproturon. Resultados experimentales obtenidos mediante análisis por espectrofotometría UV-vis	28
3.12	Cinética de degradación fotocatalítica de IPU con composites carbón-TiO ₂	28
3.13	Cinética de degradación fotocatalítica de isoproturon. Datos experimentales obtenidos por espectrofotometría UV-vis y HPLC-DAD	30
3.14	A) cromatogramas DAD ($\lambda=254$ nm) de los productos de degradación del IPU empleando el composite CG3, B) con los composites CG3 y CG5	32
3.15	Cinética de la formación de productos de degradación de isoproturon empleando composites CG3 y CG5	33
3.16	Cromatogramas de la fotodegradación del IPU empleando composite CG3	34

Lista de Tablas

Número	Título de la tabla	Pág.
1.1	Principales propiedades del isotroturon	2
3.1	Superficie específica de los carbones activados	17
3.2	Parámetros de ajuste de los datos experimentales a ecuaciones cinéticas	19
3.3	Parámetros cinéticos de la adsorción de isotroturon sobre carbón BG	21
3.4	Parámetros del modelo matemático de isoterma de adsorción de L-F	22
3.5	Modos vibracionales del TiO ₂ en fase anatasa y señales observadas en los composites.	25
3.6	Parámetros texturales de los materiales composites	26
3.7	Parámetros del modelo matemático correspondiente a cinética química de primer orden	29
3.8	Parámetros cinéticos del modelo matemático correspondiente a cinética química	31
3.9	Espectros UV-vis de los picos cromatográficos observados en la degradación del isotroturon	33
3.10	Estructuras propuestas para los productos de degradación de IPU observadas por HPLC-MS	35

OBJETIVO GENERAL

Obtener materiales adsorbentes y composites carbón-titania a partir de un desecho agro-industrial (semilla de guayaba) para adsorber y fotodegradar al isoproturon en disoluciones acuosas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Preparar carbón activado a partir de la semilla de guayaba
- ❖ Estudiar la adsorción de disoluciones de isoproturon en carbón obtenido a partir de la semilla de guayaba.
- ❖ Realizar la síntesis del TiO_2 a partir de oxisulfato de titanio en agua mediante el método sol-gel asistido con ultrasonido, en presencia de carbón.
- ❖ Preparar los composites carbón-titanio empleando TiO_2 comercial (Degussa P25).
- ❖ Emplear los composites carbón- TiO_2 como catalizador en la fotocatalisis de disoluciones de isoproturon.
- ❖ Identificar productos de descomposición fotocatalítica del isoproturon mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) acoplada a un detector de Arreglo de Diodos (DAD) y espectrómetro de masas (HPLC - QTOF-MS).

HIPÓTESIS

La adsorción y fotocatalisis permitirán eliminar el isoproturon en medio acuoso utilizando carbón y composites carbón-titania obtenidos a partir de un desecho agro-industrial.

INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de producir alimentos y proteger los cultivos de plagas ha incrementado el uso de pesticidas en todo el mundo. Por la amplia aplicación de estos contaminantes los seres humanos estamos expuestos diariamente a miles de pesticidas de forma individual o combinada a través de aire, agua, alimentos y polvo. Por sus características químicas, los pesticidas son contaminantes que resisten en grado variable la degradación química, fotoquímica y bioquímica. Por ello, existen diversas tecnologías para eliminarlos como tratamientos físicos, biológicos y procesos avanzados de oxidación. En el sector agrícola se utilizan compuestos que se conocen comúnmente como herbicidas para el control de hierbas indeseables. De acuerdo a la clasificación de los herbicidas, las ureas sustituidas son los más utilizados en los campos de cultivo. El isoproturon es un herbicida fenil-urea que se utiliza en el cultivo del trigo y la cebada. Es un herbicida sistémico se puede fotodegradar, hidrolizar y biodegradar, su persistencia es de días a semanas y presenta movilidad en el suelo. La exposición a este compuesto por el consumo de alimentos es baja. El isoproturon ha ocasionado un aumento de carcinomas hepatocelulares en ratas hembra y macho, pero este aumento se manifestó únicamente con dosis que también causaban toxicidad hepática. Para el análisis en cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) en fase reversa el límite de detección es de 10-100 ng/l por detección electroquímica o UV.

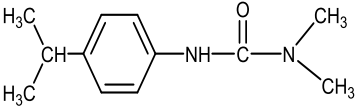
1 ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de los plaguicidas

La Organización para la Agricultura y la Alimentación de las Naciones Unidas (FAO, siglas en Inglés de Food and Agriculture Organization) define como pesticida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar plagas, especies indeseadas de plantas o animales que interfieren con la producción, el procesamiento, el almacenaje, el transporte y el comercio de alimentos [1]. La clasificación más importante se establece de acuerdo con la plaga que controlan. Como los insecticidas, herbicidas y fungicidas; pueden ser orgánicos e inorgánicos, la mayoría de ellos son compuestos sintéticos. Los pesticidas se clasifican en función de su uso, estructura química, modo de acción y/o formulación [2, 3]. De acuerdo a su composición química se clasifican en: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretrinas, triazinas y ureas sustituidas. Las ureas sustituidas comprenden numerosos subgrupos como fenilureas, sulfonilureas, benzoilureas que son principalmente herbicidas [2, 3].

Los herbicidas fenilureas son aplicados extensamente en suelos agrícolas para el control de hierbas indeseables, entre los más utilizados se encuentra el isoproturon (Tabla 1.1) [4, 5, 6], herbicida de preemergencia y post emergencia para el tratamiento de plagas en cultivos de trigo y cebadas [7]. Produce toxicidad aguda y moderada tras exposiciones breves o prolongadas. No posee actividad genotóxica significativa, no es un carcinógeno completo, sino más bien un promotor tumoral [8]. El intervalo de aplicación usado para el tratamiento a los cultivos es de 1.0 -1.5 kg ha⁻¹ [9, 10, 11].

Tabla 1.1 Principales propiedades del isotroturon [4, 11]

Estructura química	
Nombre químico	3- (4- isopropilfenil)-1, 1-dimetiluera
Nombres comerciales	Arelon, tolgan, bison, azur, panther, puma, pasport, pestanal.
Modo de aplicación	Producto con principio activo al 50%, aplicar 1.5 kg ha ⁻¹
Fórmula y peso molecular	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O 206.3 g mol ⁻¹
Tipo	Herbicida de urea sustituida
Estado físico	Cristales blancos en su estado puro
Solubilidad en agua	70.2 mg L ⁻¹ a 293 K
Punto de fusión	428.5 K
Toxicidad	LD50= 2500 mg Kg (oral, rata) Muy tóxico para los organismos acuáticos. Baja toxicidad en pájaros
Presencia	Se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas, en concentraciones inferiores a 0.1 µg L ⁻¹ ; en el agua de consumo, se han detectado arriba de este valor.
Consumo máximo por día	0.015 mg kg ⁻¹ p.c. día ⁻¹
En agua potable	0.009 mg L ⁻¹ límite máximo permitido

1.2 Métodos de remoción de plaguicidas

La disponibilidad de agua potable de buena calidad es un factor importante para preservar la salud de la población. Las instalaciones de tratamiento de aguas existentes controlan la contaminación de los cuerpos de agua, pero la sobrepoblación aumenta la cantidad y tipo de fuentes de contaminación ambiental [12, 13]. Los herbicidas y otros productos químicos usados en la agricultura que son arrastrados por las lluvias, contribuyen a deteriorar la calidad del agua [13, 14, 15].

Debido a sus características químicas, los pesticidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación química, fotoquímica y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. Por ello es necesario usar métodos óptimos para su eliminación como son la adsorción y los procesos avanzados de oxidación [16, 17, 18].

La adsorción es un tratamiento fisicoquímico, mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra en la superficie de otra [19]. La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas, líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor [20]. Por ello existen diferentes adsorbentes para todo tipo de adsorbato, sin embargo el carbón activado es uno de los más utilizados para el tratamiento de agua contaminada.

Debido a las limitaciones que tienen los procesos biológicos, físicos y químicos para la eliminación total de los pesticidas frecuentemente se hace uso de las tecnologías avanzadas de oxidación. La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de otros procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de pesticidas y la mineralización de estos contaminantes. Se basa en la generación de radicales oxidantes y usualmente es asistida por radiación UV [9, 18].

1.3 Características generales y estructura del carbón activado

Uno de los materiales que más se ha empleado para la remoción de contaminantes es el carbón activado. Para la activación pueden usarse reacciones con gases, o la adición de productos químicos para aumentar la porosidad. Los carbones activados

son formas no gráficas del carbón con un área superficial interna elevada, debido a la porosidad intrínseca del precursor y/o al desarrollo de ésta durante el proceso de activación [12, 21]. Su red porosa está constituida principalmente por microporos (diámetro inferior a 2 nm) que le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos (diámetro comprendido entre 2-50 nm) y macroporos (diámetro >50 nm) son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, para favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido (Fig. 1.1) [12]. El carbón activo es altamente microporoso y se usa en procesos de adsorción de gases y de solutos en disolución [14, 21, 22].

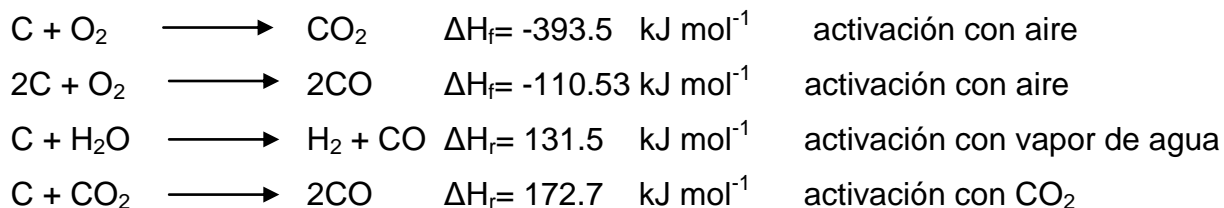


Fig.1.1 Estructura del carbón activado

El material carbonáceo puede obtenerse a partir de materiales de desecho de procesos de obtención de aceite de coco, oliva, procesamiento de caña, materiales orgánicos como madera, huesos, semillas de frutos, carbón mineral, breas, turba y coque; en general se emplean materiales precursores con un alto contenido en carbono y de bajo costo [17, 22, 23].

La activación puede ser física (térmica) o química. La activación física se produce por la reacción de oxidación con el agente activante (aire, vapor de agua, CO_2 , etc.) y el carbono del material que está siendo activado [23, 24].

Las reacciones de oxidación que se presentan en la activación física para eliminar átomos de carbono y producir porosidad son las siguientes:



En la activación química el precursor se hace reaccionar con un agente activante, como el cloruro de zinc ($ZnCl_2$), el ácido fosfórico (H_3PO_4) o el hidróxido de potasio (KOH) que tienen la función de deshidratar a la materia prima para generar un material poroso.

Dependiendo del precursor y el método de preparación, la superficie específica y la distribución de tamaños de poros pueden ser muy diferentes. También es variable la naturaleza y la cantidad de grupos funcionales en la superficie responsables de la afinidad entre el adsorbente y la especie a adsorber [13, 24]. En particular las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. La presencia de grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactonas, carbonilo, elevan la afinidad de las sustancias polares y dan un carácter ácido-base al carbón (Fig. 1.2).

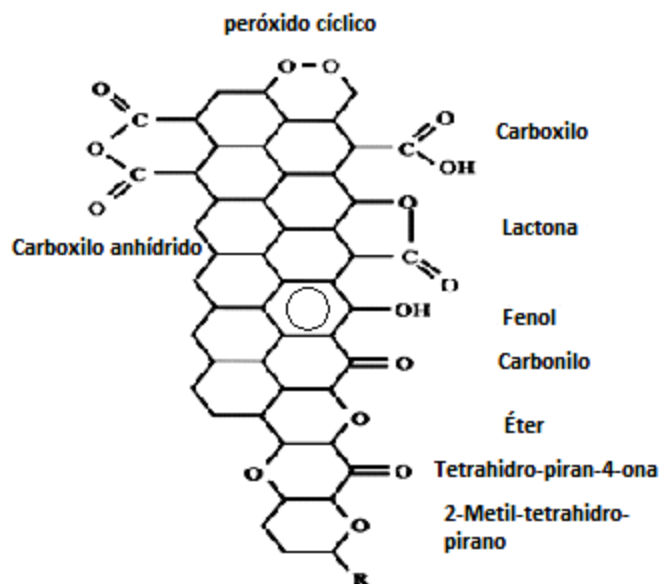


Fig. 1.2 Grupos funcionales de superficie en los materiales carbonáceos.

1.4 Generalidades de adsorción y modelos matemáticos

La adsorción es un método sencillo y atractivo para la eliminación de contaminantes en fase acuosa, debido a su alta eficiencia y fácil manejo. La viabilidad económica de

estos procesos puede alcanzarse mediante la utilización de adsorbentes obtenidos de desechos industriales y agrícolas [25].

La adsorción puede ser física (fisorción) y química (quimisorción). La fisorción depende de las fuerzas atractivas y repulsivas que son responsables de la condensación de vapores y de las desviaciones de la idealidad de los gases reales. La quimisorción es la formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos (o iones) superficiales del sólido [22, 26].

Las interacciones adsorbente-adsorbato son controladas por varios factores que incluyen la naturaleza del adsorbente (estructura de la superficie, grupos funcionales), naturaleza del adsorbato (polaridad, planaridad, solubilidad, tamaño de la molécula, grupos funcionales y la disociación ácido-base) y las características del medio (concentración, componentes orgánicos e inorgánicos) [27].

La cinética de adsorción describe la cantidad adsorbida en el tiempo y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio, suele describirse por los modelos de *pseudo* primer y *pseudo* segundo orden que son conocidos como ecuación de Lagergren (ec. 1.1) y Ho (ec. 1.2) respectivamente [25, 28].

El modelo de *pseudo* primer orden o de Lagergren se basa en la capacidad de adsorción del sólido [28].

$$a_t = a_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{ec.1.1})$$

Donde a_t (mg g^{-1}) es la cantidad adsorbida en cualquier tiempo t y a_e cantidad adsorbida en el equilibrio, k_1 (min^{-1}) constante de velocidad de *pseudo* primer orden.

El modelo de *pseudo* segundo orden o Ho se basa en la cantidad adsorbida en el equilibrio [25, 28].

$$a_t = \frac{a_e k_2 t}{1 + a_e k_2 t} \quad (\text{ec. 1.2})$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de *pseudo* segundo orden ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Con las isothermas se determina la adsorción a una temperatura dada, donde las concentraciones iniciales son diferentes y las concentraciones finales se evalúan

respecto al tiempo de equilibrio de adsorción. Existen muchos modelos matemáticos que explican las isotermas de adsorción pero en este apartado solo se hablará de los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

El modelo de Langmuir describe una distribución de energía entre los sitios activos a la adsorción tal que la entalpía molar de adsorción disminuye logarítmicamente con el recubrimiento de la superficie. Se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera: que la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos, solamente un molécula puede se adsorbida en un sitio, la adsorción solo forma una monocapa de adsorbato y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas (ec. 1.3) [29].

$$a_e = \frac{a_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{ec. 1.3})$$

Donde C_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg L^{-1}), k_L (L mg^{-1}) es la constante de adsorción de Langmuir relacionada con la energía de adsorción y a_m es la capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}).

El modelo matemático de Freundlich describe sistemas con superficie de adsorción heterogénea con una distribución de energía uniforme y adsorción reversible; representa el proceso de adsorción no ideal con formación de multicapas en superficies heterogéneas, considerando que los sitios activos de adsorción son ocupados primero por el adsorbato mediante interacciones fuertes y al incrementar la ocupación de los sitios activos decrecen las interacciones entre la molécula adsorbida y el adsorbente. Se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (ec. 1.4) [30].

$$a_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{ec. 1.4})$$

Donde k_F (L g^{-1})ⁿ es la constante de capacidad, n es un factor de heterogeneidad en la superficie [31].

El modelo de Langmuir-Freundlich describe que a bajas concentraciones la adsorción sigue el comportamiento del modelo de Freundlich (adsorción en

multicapas) y a altas concentraciones sigue el modelo de Langmuir el cual presenta un punto de saturación (ec. 1.5). También sugiere una distribución simétrica quasi-gaussiana de energía superficial y adsorción con ausencia de interacciones laterales.

$$a_e = \frac{k_{LF} a_m C_e^n}{1 + k C_e^n} \quad (\text{ec. 1.5})$$

Donde k_{LF} ($L \text{ mg}^{-1}$) es la constante de adsorción de Langmuir Freundlich, a_m (mg g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción, n es un parámetro de heterogeneidad [32].

1.5 Fotocatálisis y modelo matemático usado

Las tecnologías avanzadas de oxidación se basan en la generación de especies transitorias de gran poder oxidante en condiciones suaves mediante diferentes fuentes de energía. La fotocatálisis consiste en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor [33]. Esto produce la excitación electrónica del fotocatalizador que se encuentra sumergido en una solución, generando reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la interfase entre el catalizador y la solución (Fig. 1.3) [34].

Los radicales OH^* que se generan en medio acuoso reaccionan con los contaminantes orgánicos y degradan progresivamente a las moléculas hasta su mineralización. De manera general el mecanismo se desencadena cuando el semiconductor (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 o sulfuros CdS , ZnS , etc) es irradiado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética existente entre su banda de valencia y banda de conducción (banda gap). Al iluminar al semiconductor, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC) y entonces se dice que se genera una vacante electrónica en la banda de valencia (reacción 1). En la literatura, dicha vacante electrónica suele denominarse “hueco” (h^+ , BV). Los huecos pueden reaccionar con el agua o grupos hidroxilo, formando así radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador (reacciones 2 y 3). También son capaces de oxidar la materia orgánica (R) para formar radicales (reacción 4) y posteriormente los radicales hidroxilos son capaces de atacar consecutivamente a la materia orgánica adsorbida en el catalizador (R y P) hasta transformarla en CO_2 y H_2O (reacción 5). Los

electrones en la banda de conducción (e^- BC) suelen reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido (reacción 6) [5, 29, 35, 36, 37].

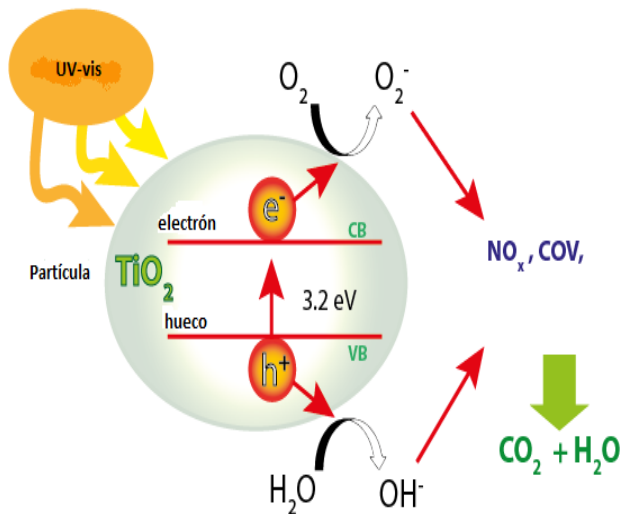
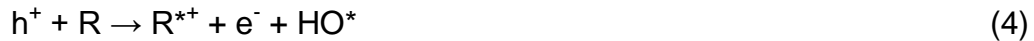


Fig. 1.3 Esquema de la reacción fotocatalítica del TiO_2 .

Diversos autores han considerado la degradación de diferentes contaminantes sobre nanoestructuras de TiO_2 , como un fenómeno cinético de primer orden o de Langmuir-Hinshelwood (ec. 1.6).

$$C = C_0 e^{-k_{ap}t} \quad (\text{ec. 1.6})$$

Donde C (mg L^{-1}) es la concentración en un tiempo (t), C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial, k_{ap} (min^{-1}) es la constante de velocidad aparente y t (min) el tiempo.

Según el modelo de Langmuir-Hinshelwood debe establecerse un equilibrio de adsorción-desorción relativamente rápido entre la especie orgánica y el catalizador,

esto define una concentración superficial en el sólido; después debe ocurrir una reacción química relativamente lenta sobre la superficie del catalizador [36].

Generalmente la cinética de *pseudo* primer orden es apropiada para concentraciones del intervalo de ppm a ppb. El modelo describe la dependencia de la velocidad de la reacción y la concentración inicial del soluto [5, 18, 36]. Sugiere que la superficie del catalizador contiene un número fijo de centros activos que son idénticos. La reactividad de los sitios activos no depende de la naturaleza ni de la cantidad de otros materiales presentes en la superficie durante la reacción, depende solo de la temperatura [29]

2 METODOLOGÍA

2.1 Preparación de los adsorbentes carbonáceos

Para la obtención del carbón se utilizó como precursor la semilla de guayaba, triturada (AC) y sin triturar (BG), obtenido como residuo agrícola de una fábrica de jugos y ates. La trituración se realizó hasta alcanzar un tamaño de partícula de 0.5-0.85 mm. La carbonización se realizó en un horno tubular GSL-1100X utilizando el programa de calentamiento que se muestra en la Figura 2.1.

Se obtuvieron dos tipos de materiales adsorbentes usando como agente activante el ácido fosfórico. El primer material (AC) se activó después de triturar y carbonizar la semilla, empleando H_3PO_4 concentrado con una relación masa-volumen de 250 g L^{-1} en agitación constante y a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, variando el tiempo de contacto (0.5, 1, 2, 4 h), posteriormente se carbonizó a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Finalmente, el material se lavó con agua desionizada con una relación de 1 litro de agua por cada 30 gramos de carbón.

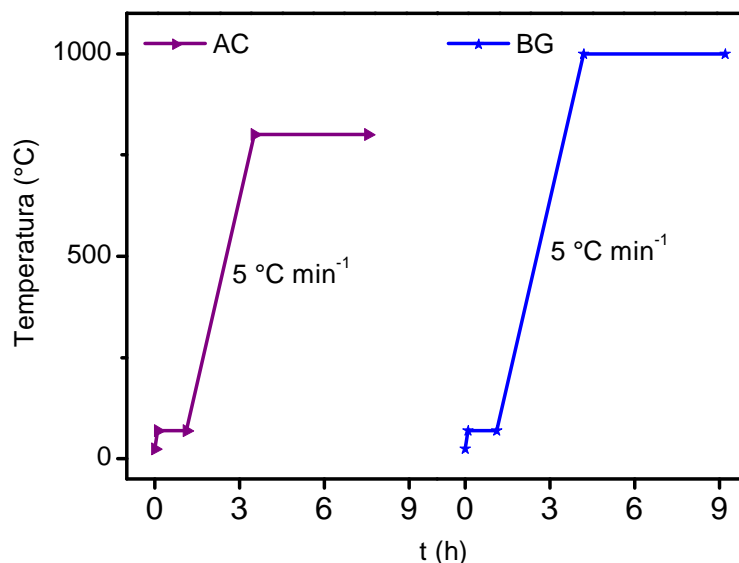


Fig. 2.1 Programa de calentamiento del horno tubular GSL-1100X para la carbonización de la semilla de guayaba triturada (AC) y entera (BG).

Para el segundo material (BG) se activó la semilla sin triturar con H_3PO_4 al 50 % con una relación de 900 mL de ácido por cada 45 g de semilla, con agitación durante 1 h

a 50 °C. La carbonización alcanzó una temperatura máxima de 1000 °C durante 5 h empleando el programa de calentamiento de la figura 2.1.

2.2 Síntesis de composites

Método de síntesis de composites con TiOSO_4

Se sintetizaron dos materiales composites a partir del oxisulfato de titanio con diferente cantidad de carbón (BG). Para el primer material (CG1) se puso 1 g de carbón (BG) en agitación mecánica con 4750 μL de agua y 250 μL de glicerina durante 20 minutos. Simultáneamente se pusieron 10 mL de agua con 1.724 g de oxisulfato de titanio en un reactor con recirculación a una temperatura de 20 °C y se sonicó con un ultrasonido Sonics vibra cell durante 20 minutos. Después se adicionó la mezcla de carbón y se añadieron 2 mL de NH_4OH , posteriormente se sonicó por cinco minutos más con el ultrasonido. En la síntesis del segundo material (CG2) se usaron 2 g de carbón (BG). Para el tratamiento térmico de ambos composites se utilizó el programa de calentamiento de la Figura 2.2 a.

Composites carbón/ TiO_2 P25 (Degussa)

Se prepararon diferentes materiales utilizando TiO_2 comercial y carbón (BG). Para los composites CG3 y CG5 se emplearon relaciones de 5:1 en peso de carbón/ TiO_2 y 10:1 para el composite CG4. El carbón se hidrató con 5 mL de disolución acuosa de glicerina al 10%, se adicionaron 5 mL de disolución de TiO_2 por goteo y se mantuvo en agitación durante 12 h. Para obtener los materiales CG4 y CG5 el carbón se decantó y se pasó a una nave para el tratamiento térmico y el material CG3 no se decantó. Para el tratamiento térmico de los materiales se empleó el programa de la Figura 2.2 b [38].

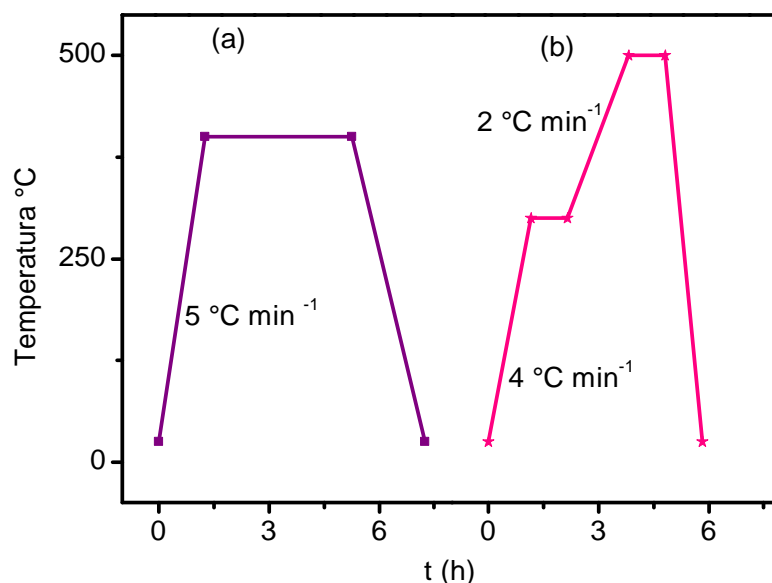


Fig. 2.2 Programas para los tratamientos térmicos de los composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio (a) y del TiO₂ P25 (Degussa) (b).

2.3 Caracterización textural de los materiales

Las muestras de carbón y composites fueron analizadas mediante adsorción de N₂ a 77 K, en el equipo Quantachrome/Autosorb, previamente desgasificados a 300 °C. La superficie específica de los materiales se calculó con la ecuación de BET (ec. 2.1).

$$\frac{1}{a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde p/p_0 es la presión relativa, a es la cantidad adsorbida en (cm³ g⁻¹), C constante de BET, a_m cantidad adsorbida en la monocapa.

2.4 Adsorción de isoproturon

La adsorción del isoproturon se realizó en un sistema batch a temperatura controlada, en celdas de poli acrilato con tapa, usando diferentes relaciones masa-volumen: 33.3, 16.67 y 3.33 g L⁻¹. Para el estudio cinético se usó una concentración inicial de 25 mg L⁻¹ a temperatura constante de 20 °C. Para la isoterma de adsorción el intervalo de concentración fue de 5-50 mg L⁻¹ a diferente temperatura (15, 20, 25 °C), manteniendo un tiempo de contacto determinado para el equilibrio. El pH de las

disoluciones de isotroturon fue de 6. La concentración final después de la adsorción se determinó por espectrofotometría UV-vis con el instrumento Hach DR 5000 a la longitud de onda de 236 nm.

La cantidad absorbida en mg g^{-1} , fue calculada mediante la ecuación 2.2.

$$a_t = (C_i - C_e) * V/m_c \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde a_t es la cantidad adsorbida (mg g^{-1}), C_i es la concentración inicial (mg L^{-1}), C_e concentración en el equilibrio (mg L^{-1}), V es el volumen en litros, m_c masa del adsorbente en gramos.

Los datos experimentales de las isotermas y cinética de adsorción se ajustaron a las respectivas ecuaciones mediante regresión no lineal empleando el programa OriginPro 8.5.

2.5 Fotólisis y fotocátalisis de isotroturon

Para la fotólisis se usó una disolución de isotroturon de 27 mg L^{-1} , se adicionaron 30 mL a un reactor con recirculación a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, la disolución se irradió a 254 nm con una lámpara UVP Pen-Ray de mercurio. Se tomaron alícuotas de 100 μL cada 10 minutos durante 60 minutos, posteriormente 500 μL cada 20 minutos durante 2 horas. Se evaluaron las absorbancias finales en el espectrofotómetro Hach 5000 para determinar la concentración final a $\lambda=236 \text{ nm}$.

Para la fotocátalisis se usó una disolución de isotroturon con una concentración de 50 mg L^{-1} . A 50 mL de disolución se agregaron 0.1 g de composite en un reactor con recirculación a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Se dejaron en agitación durante treinta minutos en la obscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción. Se encendió la lámpara y se tomaron alícuotas de 500 μL en diferentes tiempos de irradiación (2, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180 minutos), se aforaron a 2 mL y se evaluaron las absorbancias finales en un espectrofotómetro Beckman DU 7500, para determinar la concentración final del analito a $\lambda=236 \text{ nm}$. Las concentraciones finales de las alícuotas se determinaron multiplicando por el factor de dilución.

2.6 Determinación cromatográfica

Para separar y determinar los productos de degradación de isoproturon por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia acoplada a un espectrómetro de masas (HPLC-Q-TOF-MS) se usó una columna EC nucleosil C18 100-7. Con fase móvil: A – agua + 0.1 % de ácido fórmico, B -metanol + 0.1 % de ácido fórmico, gradiente de elución 10- 100 en 20 minutos, volumen de inyección 50 μL . Las condiciones del detector de masas fueron: temperatura de gas 350 $^{\circ}\text{C}$, velocidad de flujo del gas 11 L min^{-1} , presión de nebulizador 60 psi. Para determinar los productos de degradación del isoproturon por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia acoplada a un detector UV-vis con Arreglo de Diodos (HPLC-DAD) se usaron dos longitudes de onda a 236 y 254 nm, el volumen de inyección fue de 100 μL para las muestras irradiadas y 25 μL para la curva de calibración.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los experimentos de adsorción y fotocátalisis del isoproturon empleando carbón activado y composites carbón-TiO₂ respectivamente. Los productos de degradación del isoproturon fueron analizados por HPLC-DAD y HPLC- QTOF-MS cromatografía de líquidos de alta eficiencia con detector de arreglo de diodos y detector de masas respectivamente.

3.1 Activación post-carbonización

Para obtener los materiales adsorbentes se utilizó la semilla de guayaba previamente triturada, se carbonizó y posteriormente se activó con H₃PO₄. Para evaluar el efecto del agente activante en el desarrollo de la superficie específica del carbón, se realizó la activación del material a diferente tiempo de contacto de 0.5, 1, 2, 4 horas, las cuatro muestras se denominaron como AC05, AC1, AC2, AC4 respectivamente. En la Figura 3.1 se muestra la caracterización por adsorción de N₂.

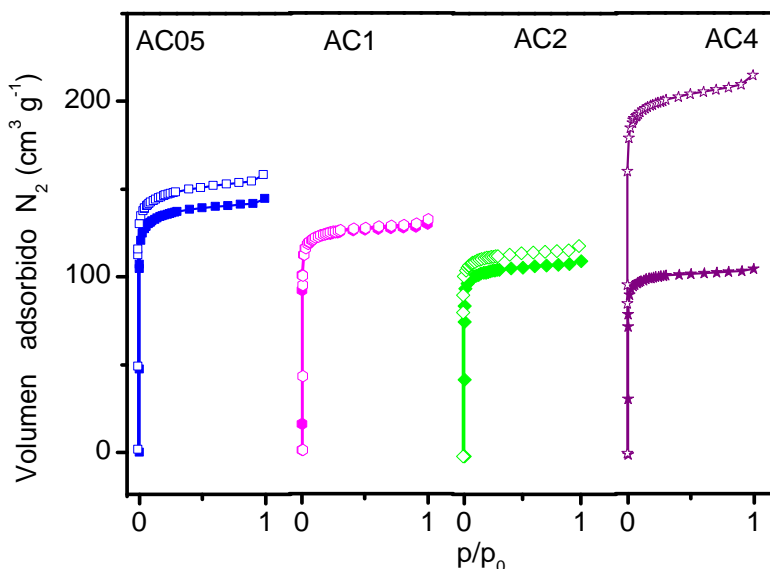


Fig. 3.1 Isotermas de adsorción de N₂ en carbón con diferente tiempo de activación antes y después de lavado. Carbón sin lavar - símbolos llenos, carbón lavado símbolos vacíos.

Las isothermas de todos los materiales corresponden al tipo Ib [39], que se caracterizan por el llenado de micro poros en primer lugar y la formación de multicapa en poros de mayor tamaño (Fig. 3.1).

Se observó que cuando es mayor el tiempo de activación la superficie específica disminuye, posiblemente por el taponamiento de los poros con las cenizas que se generan durante la carbonización. Aunque el ácido tiende a desarrollar porosidad en el adsorbente, si las cenizas no se eliminan obstruyen los poros, como se observó después de lavar los carbones.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de superficie específica de los carbones obtenidos antes y después del lavado. En el carbón AC4 se obtuvo un incremento del 81% en la superficie específica porque se realizó el tratamiento de lavado para eliminar las cenizas.

Tabla 3.1 Superficie específica de los carbones activados.

Muestras	Sin lavado		Lavados	
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{μ} ($m^2 g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{μ} ($m^2 g^{-1}$)
AC05	425	389	459	408
AC1	385	355	386	300
AC2	353	333	381	341
AC4	341	314	683	617

De manera general, en las muestras lavadas la superficie específica aumenta. Los valores de diámetro de poro (D_p) se mantuvieron constantes en 21 Å y el diámetro de pro modal (D_m) en 11 Å para los carbones lavados y no lavados.

3.2 Carbón obtenido con activación del precursor

La semilla de guayaba entera se activó con H_3PO_4 y posteriormente se carbonizó para obtener el segundo material adsorbente BG. En la Figura 3.2 se observa que la isoterma es de tipo Ib o de Langmuir, característico del llenado de micro poros a presiones bajas [40], el adsorbente tiene una superficie específica de $673 m^2 g^{-1}$, la superficie de microporos fue de $565 m^2 g^{-1}$ y diámetro de poro (D_p) de 22 Å.

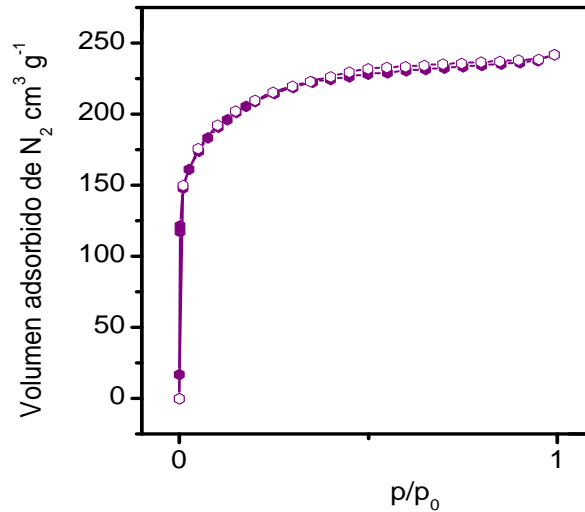


Fig. 3.2 Isotherma de adsorción de N₂ en carbón obtenido de semilla entera de guayaba activado con H₃PO₄, adsorción –símbolos llenos, desorción – símbolos vacíos.

3.3 Cinética e isoterma de adsorción de isotroturon

Para la adsorción de isotroturon se emplearon dos materiales adsorbentes AC1 y BG. Los datos del estudio cinético se ajustaron a ecuaciones de *pseudo* primer y *pseudo* segundo orden mediante ajuste no lineal (Fig. 3.3). El material con mayor capacidad de adsorción fue el adsorbente BG, debido a su alta microporosidad.

Se utilizó el parámetro de función error Chi cuadrada (χ^2) (ec. 3.1) para comparar los ajustes. Donde el menor valor de χ^2 corresponde a la ecuación que describe mejor los datos experimentales. Los datos cinéticos fueron descritos por el modelo de *pseudo*–primer orden o ecuación de Lagergren que describe la adsorción de sistemas sólido-líquido (Tabla 3.2).

$$\chi^2 = \sum \frac{(a_{exp} - a_{cal})^2}{a_{cal}} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde χ^2 es la chi cuadrada, a_{exp} es el valor experimental de la cantidad adsorbida, a_{cal} es la capacidad de adsorción calculada por la ecuación.

El tiempo de equilibrio determinado para cada material adsorbente se tomó para obtener la isoterma de adsorción. Los datos experimentales que se muestran en la

Figura 3.4 fueron ajustados a diferentes ecuaciones de isoterma por regresión no lineal.

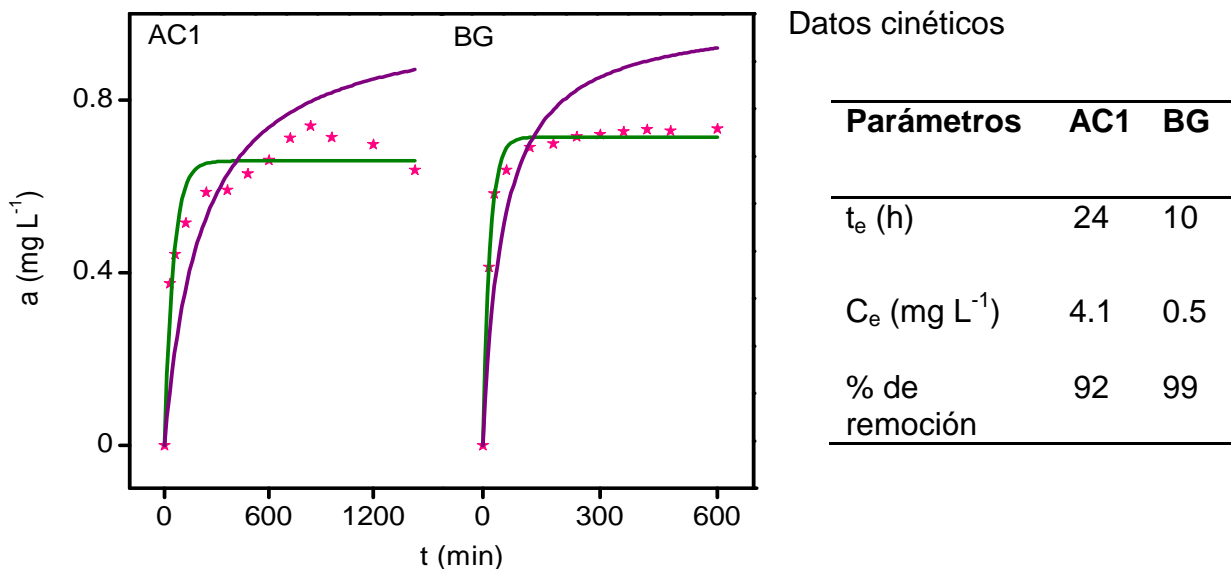


Fig. 3.3 Estudio cinético de adsorción de IPU sobre los adsorbentes AC1 y BG. Datos experimentales (★), ajustados a ecuaciones de *pseudo* primer orden o de Lagergren (-) y *pseudo* segundo orden o de HO (-)

Tabla 3.2 Parámetros de ajuste de los datos experimentales a ecuaciones cinéticas.

Adsorbente	Lagergren				Ho		
	a_{exp} (mg g ⁻¹)	a_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	$\chi^2 \times 10^3$	a_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg min ⁻¹)	χ^2
AC1	0.63	0.66	0.019	3	0.21	0.02	0.02
BG	0.73	0.71	0.055	0.5	0.69	0.03	0.02

La isoterma de adsorción se ajustó al modelo triparamétrico Langmuir- Freundlich que describe una distribución de la energía cuasi-gaussiana y sugiere interacciones laterales de las moléculas adsorbidas. Los parámetros matemáticos del modelo se muestran en la Figura 3.4.

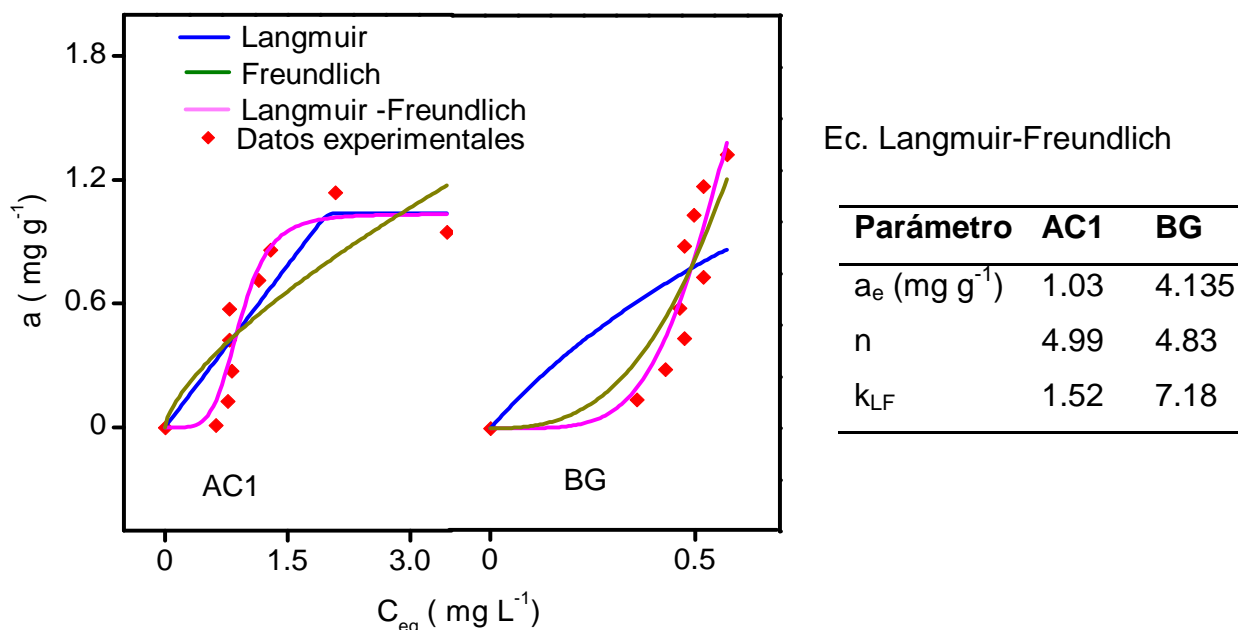


Fig 3.4 Isotherma de adsorción de IPU en los materiales adsorbentes AC1 y BG.

De acuerdo a la clasificación de Giles la isoterma es de tipo S, sugiere que las interacciones intermoleculares del adsorbente y el adsorbato son débiles, es un adsorbato monofuncional e hidrofóbico o la molécula posee un anillo aromático que puede tener un arreglo perpendicular sobre la superficie del carbón. En este caso la molécula de isoproturon es monofuncional ya que solo tiene un centro de interacción con el adsorbente que es el anillo aromático mientras que la parte hidrofílica (urea) interacciona con el medio acuoso.

3.4 Efecto de la relación masa/volumen

Se realizaron experimentos de adsorción de isoproturon con el carbón BG empleando diferentes relaciones masa-volumen (33.3, 16.6 3.3 g L^{-1}). Los datos experimentales se ajustaron a una cinética de *pseudo* primer orden mediante regresión no lineal (Fig.3.5), lo que indica que hay una adsorción en un sistema sólido-líquido (Tabla 3.3). Las velocidades de adsorción difieren porque las interacciones entre el isoproturon y el adsorbente son débiles. Se observó que cuando aumenta la relación masa-volumen la interacción adsorbato-adsorbato es mayor que la interacción adsorbato-adsorbente, la relación óptima se encontró

utilizando la menor cantidad de carbón pues se observó una mayor cantidad adsorbida y constante de velocidad mayor

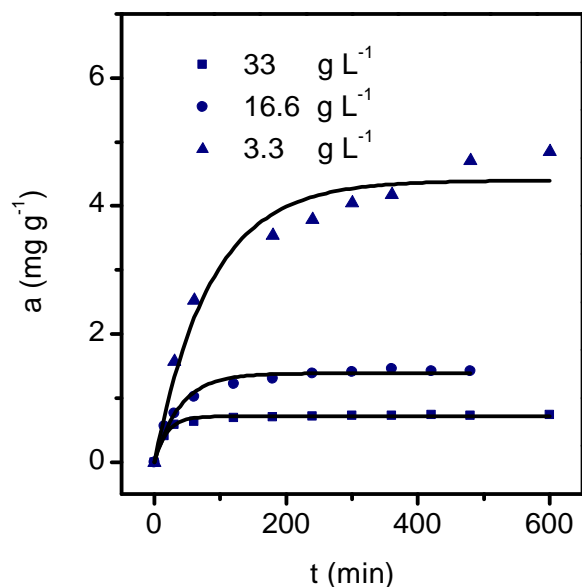


Fig. 3.5 Estudios cinéticos de adsorción de isoproturon a diferente relación masa-volumen ajustados al modelo de *pseudo* primer orden.

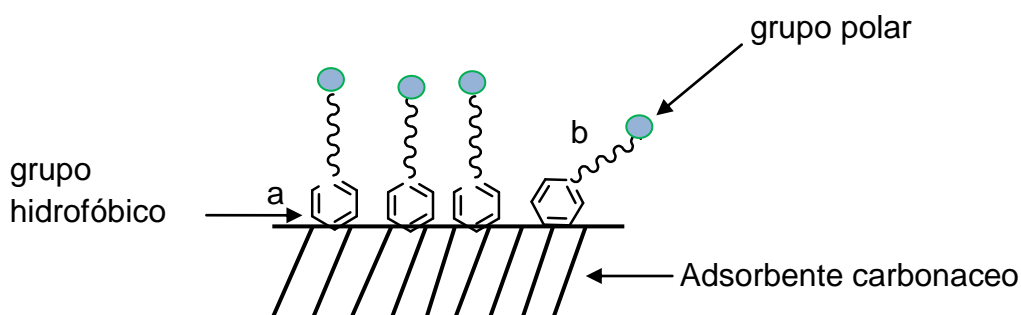
Tabla 3.3 Parámetros cinéticos de la adsorción de isoproturon sobre carbón BG

Relación masa/volumen g L ⁻¹	Lagergren o <i>Pseudo</i> primer orden			
	a _{exp} (mg g ⁻¹)	a _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	χ ²
33.3	0.73	0.71	0.5	4.6
16.6	1.45	1.38	0.03	0.004
3.3	4.7	4.4	0.11	0.07

Se estudió la adsorción a diferente temperatura, los datos experimentales fueron ajustados a diferentes modelos de adsorción por regresión no lineal (Fig.3.6). El mejor ajuste fue descrito por el modelo de Langmuir–Freundlich (Tabla 3.4) y de acuerdo a la clasificación de Giles [41] todas las isothermas que se obtuvieron son de la forma S. Esta forma de isoterma se favorece a concentraciones altas de soluto y se caracteriza porque la molécula adsorbida es monofuncional, existe una moderada

interacción molecular entre el adsorbato y el adsorbente, compiten por los sitios del sustrato las moléculas del disolvente.

Este tipo de isothermas se presenta cuando se tiene una molécula con grupos funcionales polares (hidrofílico) y no polares (hidrofóbico), como es el caso del isotproturon que posee un anillo aromático no polar (hidrofóbico) y grupos polares (hidrofílicos) como el carbonilo y la amida. La molécula se comporta como un surfactante donde la parte hidrofóbica interacciona con la superficie del carbón y se puede adsorber como se presenta en el esquema 1, la parte polar tiene mas interacción con el medio acuoso.



Esquema 1. La adsorción de moléculas de soluto sobre la superficie del carbón es más estable cuando se adsorben adyacentes (a); cuando se adsorben de forma aislada (b) se presenta la isoterma de tipo S.

Tabla 3.4 Parámetros del modelo matemático de isoterma de adsorción de L-F

	Relación masa-volumen					
	33.3 g L ⁻¹		16.6 g L ⁻¹		3.3 g L ⁻¹	
Temperatura	15°C	20°C	15°C	20°C	20°C	25°C
Parámetros						
a _{exp} (mg g ⁻¹)	1.32	1.32	2.59	2.26	9.9	11.94
a _m (mg g ⁻¹)	3.74	4.04	3.22	2.27	11.59	10.49
k _{L-F} (L mg ⁻¹)	6.73	7.84	1.07	3.2	1.42	0.25
n	5.5	4.92	2.4	5.4	2.23	2.23
χ ²	0.074	0.03	0.08	0.025	3.5	1.07

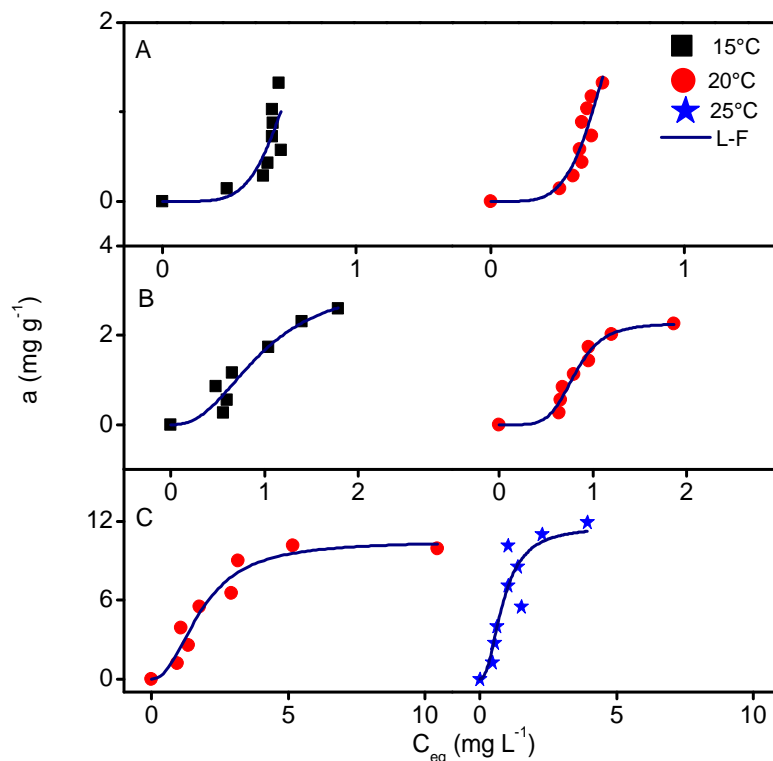


Fig. 3.6 Isothermas de adsorción de isotreturon con diferente relación masa-volumen, ajustados al modelo de Langmuir-Freundlich: (-) 33.3 g L⁻¹ (A), 16.67 g L⁻¹ (B) y 3.3 g L⁻¹ (C)

Dada la baja solubilidad del isotreturon la máxima concentración empleada fue de 50 mg L⁻¹ y la remoción en medio acuoso fue del 99 % para una relación masa-volumen de 33.3 g L⁻¹ y del 92% cuando se utilizó 3.3 g L⁻¹.

De las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas se observó que en el intervalo de temperatura seleccionado no hay diferencias significativas en la cantidad adsorbida.

3.5 Composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio

A partir del carbón BG se obtuvieron dos materiales composites empleando diferente relación en peso carbón/oxisulfato de titanio, 1:1 para el material CG1 y 2:1 para CG2. La superficie específica de los materiales fue similar a la del carbón (Fig. 3.7), lo que indica que el TiO₂ se formó en poca cantidad y no obstruyó poros. La superficie disminuyó un máximo de 11 % respecto del carbón BG.

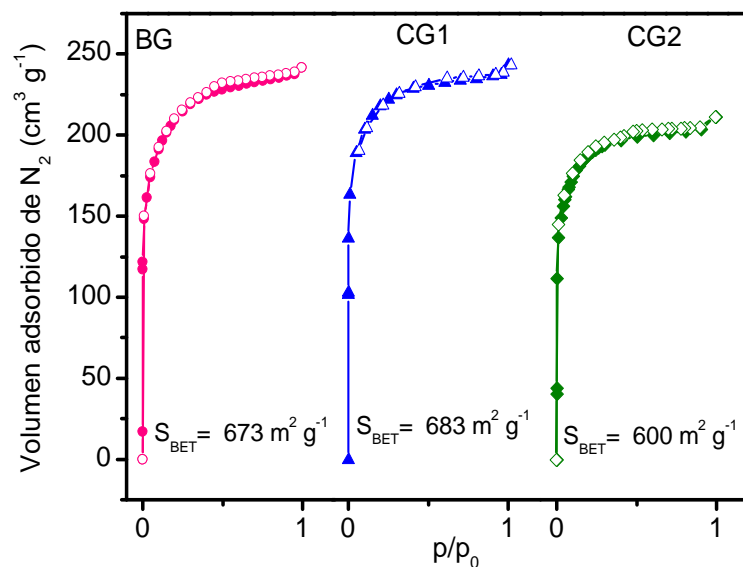


Fig. 3.7 Isothermas de adsorción de N_2 del material precursor (BG) y de los materiales composites (CG1, CG2), con relación de 1:1 y 2:1 de carbón/ oxisulfato de titanio respectivamente.

Para confirmar la formación del TiO_2 se analizaron los materiales por espectroscopia Raman. En los espectros de los dos composites se observó la señal característica del TiO_2 en fase anatasa que presenta el fotón característico del modo Eg a 144 cm^{-1} (Figura 3.8).

En la Tabla 3.5 se muestran las especies de simetría de los modos de vibración entre 700 y 100 cm^{-1} . Se observa un desplazamiento de las bandas del TiO_2 en fase anatasa que puede deberse al efecto de cuantización ocasionados por un tamaño pequeño de cristal. De acuerdo a la literatura esto se debe a que el TiO_2 presenta desplazamiento ($9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$) hacia mayor energía y hace referencia al tamaño de cristal que se forma. Conforme el modo Eg se desplaza hacia el azul, menor es el tamaño de cristal [42].

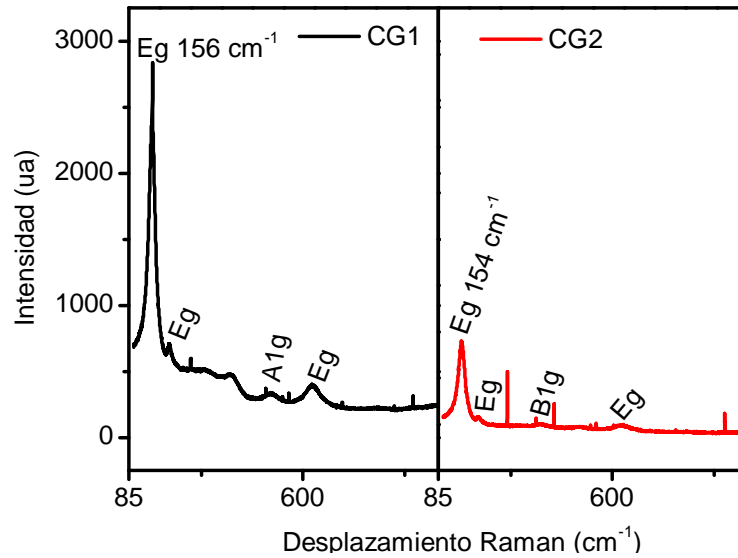


Fig. 3.8 Espectro Raman de los composites CG1 y CG2 obtenidos a partir del oxisulfato de titanio y carbón.

Tabla 3.5 Modos vibracionales del TiO₂ en fase anatasa y señales observadas en los composites.

Modo	Monocristal	CG1	CG2
	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)
Eg	144	156	154
Eg	197	207	202
B1g	399	-	402
A1g	513	506	-
B1g	519	-	-
Eg	639	625	640

Para observar el grado de recubrimiento del carbón con el TiO₂ se tomaron micrografías de los materiales producidos y se observó la distribución de TiO₂ en la superficie de cada material (Fig.3.9). En los composites CG1 y CG2 se observó presencia de TiO₂ en las grietas del carbón, la distribución es homogénea y no hay formación de aglomerados.

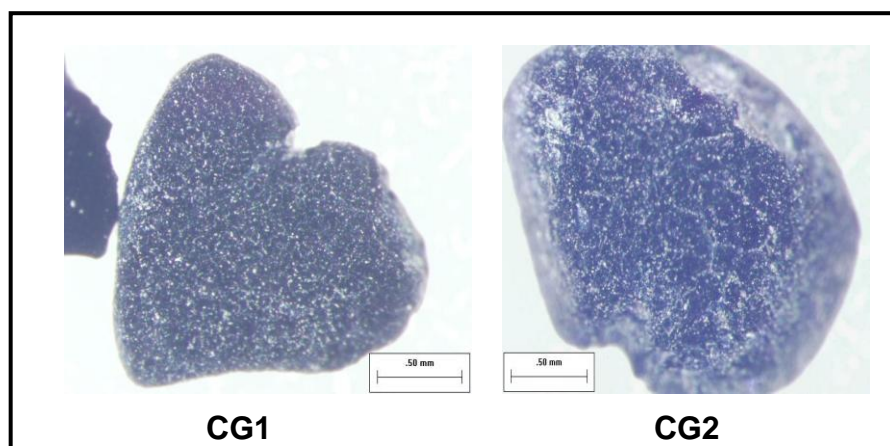


Fig. 3.9 Micrográficas de los materiales composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio y carbón (CG1, CG2), ampliación de 2.4X con escala de 0.50 mm.

3.6 Composites carbón-TiO₂ P25 (Degussa)

Cuando se preparan composites carbón-TiO₂ la superficie específica de los materiales tiende a disminuir por la obstrucción de los poros con los cristales de dióxido de titanio [43, 44]. Sin embargo, en los composites obtenidos la superficie específica no disminuyó respecto al precursor (Tabla 3.6), debido a la distribución homogénea del TiO₂ en el material.

En los materiales producidos (CG3, CG4, CG5) se observaron aglomerados de TiO₂ en la superficie (Fig.3.10), tienen apariencia lustrosa por la hidratación previa con disolución acuosa de glicerina. Los materiales se lavaron después de la preparación y no hubo desprendimiento del TiO₂.

Tabla 3.6 Parámetros texturales de los materiales composites

Muestras	Proporción de Carbón/TiO ₂ D P25 (g/g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Dp (Å)
BG	0	673	22
CG3	5:1	638	24
CG4	10:1	743	25
CG5	5:1	916	32

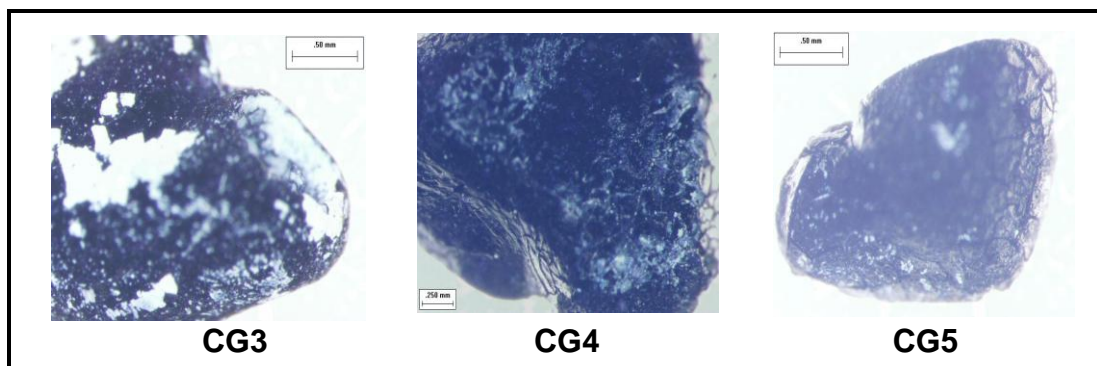


Fig. 3.10 Micrografías de los materiales composites obtenidos a partir de Degussa P25 (CG3, CG4, CG5), ampliación de 2.4X con escala de 0.50 y 0.250 mm.

3.7 Fotólisis

Se realizó el estudio fotolítico del isotroturon empleando una concentración de 27 mg L⁻¹ y se evaluó la concentración a diferente tiempo de irradiación con una fuente de Hg a 254 nm (Fig. 3.11).

Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación de primer orden de cinética química por regresión no lineal. De la ecuación cinética se obtuvieron los parámetros de concentración final (C) que fue de 16 mg L⁻¹, la constante aparente k_{ap} de 0.002 min⁻¹ y χ^2 de 1.53. Se degradó el 40 % de isotroturon en 3.3 h.

El isotroturon se degradó al utilizar una longitud de onda de 254 nm que se encuentra en el espectro UV (200-400 nm), lo que significa que la degradación con luz solar directa no se efectuaría debido a que la longitud de onda de 254 nm son absorbidas por los gases que se encuentran en la atmósfera y la energía que llega a nosotros es mínima comparada con la que se necesita para romper los enlaces de la molécula de isotroturon.

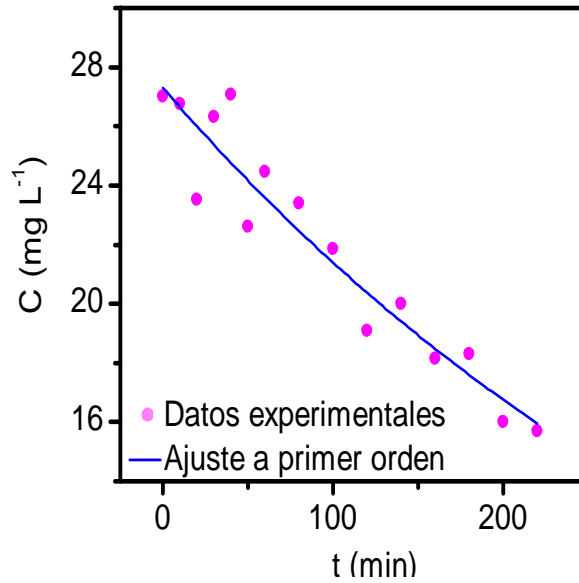


Fig. 3.11 Cinética de degradación fotolítica de isoproturon. Resultados experimentales obtenidos mediante análisis por espectrofotometría UV-vis.

3.8 Fotocatálisis de isoproturon con composites carbón-TiO₂

El estudio fotocatalítico de isoproturon se realizó durante 120 minutos empleando catalizadores composites carbón-TiO₂ sintetizados a partir del oxisulfato de titanio y tomando alícuotas a diferente tiempo de irradiación, los datos obtenidos se muestran en la Figura 3.12.

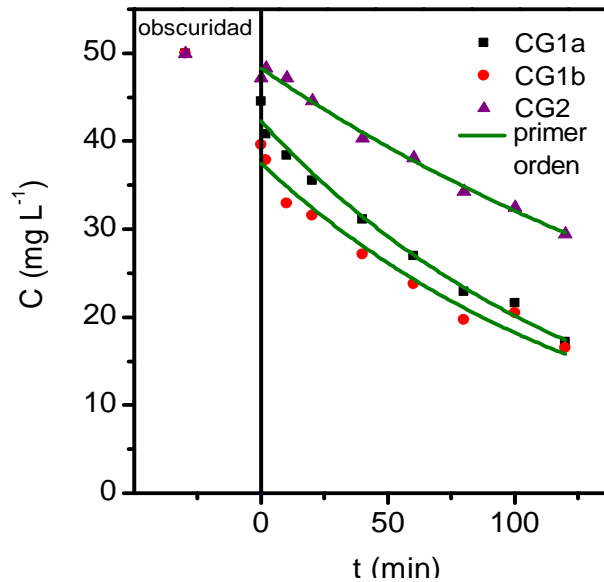


Fig. 3.12 Cinética de degradación fotocatalítica de IPU con composites carbón-TiO₂

Los datos experimentales se ajustaron al modelo de primer orden (Tabla 3.7) por regresión no lineal. El composite CG2 contiene una cantidad menor de TiO₂ que el resto de los materiales sintetizados y por ello el menor porcentaje de eliminación del isoproturon.

Tabla 3.7 Parámetros del modelo matemático correspondiente a cinética química de primer orden.

Muestras	% de eliminación	Parámetros		
		C (mg L ⁻¹)	k _{app} x10 ² (min ⁻¹)	χ ²
CG1a	66	17	0.7	1.4
CG1b	68	16	0.7	2.67
CG2	42	29	0.4	0.42

Se observa que las constantes de velocidad son diferentes, esto se atribuye a que hay mayor proporción de fotocatalizador en el material CG1. Los poros libres que se tienen en el material carbonáceo favorecen la adsorción del isoproturon y aumenta la remoción del contaminante.

Las muestras obtenidas de la fotocatálisis fueron analizadas por HPLC-MS, no se observaron productos de degradación por la pequeña cantidad de TiO₂ que hay en los materiales y debido a que predomina el fenómeno de adsorción.

3.9 Fotocatálisis de isoproturon con composites carbón-TiO₂ D-P25

Se realizaron dos estudios fotocatalíticos del isoproturon empleando los composites CG3 y CG5 a una temperatura de 20 °C y una concentración inicial de 50 mg L⁻¹ de isoproturon, los datos experimentales obtenidos durante 3 horas fueron ajustados a modelos matemáticos por regresión no lineal (Fig 3.13).

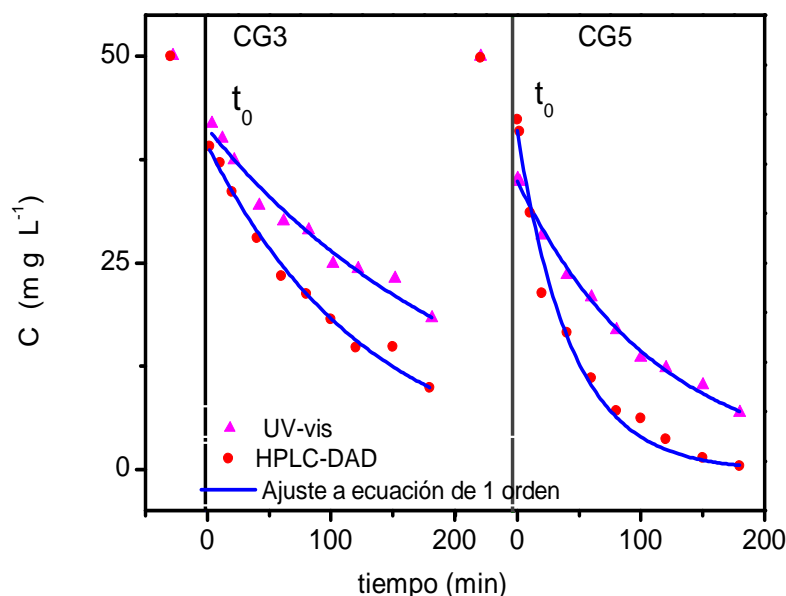


Fig. 3.13 Cinética de degradación fotocatalítica de isoproturon. Datos experimentales obtenidos por espectrofotometría UV-vis y HPLC-DAD

Al emplear CG3 se determinó una mayor concentración de isoproturon remanente que al usar CG5. Los resultados difieren debido al proceso de obtención de los composites, el material CG5 se decantó previo al tratamiento térmico y el CG3 no se decantó. El material CG3 tiene mayor cantidad de TiO_2 que obstruye los poros del carbón y disminuye el proceso de adsorción. Cuando la concentración de IPU se evalúa por espectrofotometría UV-vis se observa la contribución de los productos de degradación en la absorbancia registrada, que se traduce en una mayor concentración. Cuando se analizaron las muestras por HPLC-DAD se observó la respuesta individual de los analitos. La concentración de isoproturon fue evaluada sin interferencia de los productos de degradación y por ello el porcentaje de eliminación de isoproturon evaluado por cromatografía es mayor (Tabla 3.8) [46].

El material CG5 eliminó el 99% de IPU esto se debe a la distribución homogénea del TiO_2 en la superficie del carbón. Al mantenerse poros libres se favorece la adsorción que es un paso obligado para la catálisis. En el material CG3 que contiene aglomerados de TiO_2 la irradiación no interactúa de manera uniforme con los sitios activos y la degradación de isoproturon fue del 80 %. La constante de velocidad es mayor para CG5 por que al mismo tiempo que ocurre la fotodegradación existe un

proceso de adsorción, el grado de recubrimiento es uniforme y hay mayor interacción con la luz.

Tabla 3.8 Parámetros cinéticos del modelo matemático correspondiente a cinética química

Modelo	CG3		CG5	
	UV-vis	HPLC-DAD	UV-vis	HPLC-DAD
Primer orden				
C (mg L ⁻¹)	18	10	7	0.6
k _{app} (min ⁻¹) x10 ³	4	7	9	20
χ ²	2.01	1.29	0.48	3.8
% de degradación	64	80	86	99

Los composites obtenidos con TiO₂ P25 (Degussa) dieron mejores porcentajes de eliminación de isoproturon, esto se debe a que las partículas de TiO₂ quedaron impregnadas en la superficie del carbón haciendo más eficiente la fotocatalisis. En los composites sintetizados con oxisulfato de titanio se formó una baja cantidad de cristales de TiO₂ y tuvieron menor actividad fotocatalítica.

3.10 Análisis cromatográfico de los productos de degradación

Las muestras irradiadas fueron analizadas por HPLC-DAD para determinar los productos de degradación de la fotocatalisis del IPU empleando composites CG3 y CG5. En la figura 3.14 (A) se presentan los cromatogramas de la concentración inicial de isoproturon y de las muestras irradiadas en tiempo medio y final utilizando el composite CG3, se observaron siete productos de degradación cuya intensidad disminuyó con el tiempo de irradiación. En la Figura 3.14 (B) se muestran los cromatogramas de las muestras de fotocatalisis con el mismo tiempo de irradiación al utilizar los composites CG3 y CG5, se observaron los mismos picos en ambos casos con diferente intensidad. En la Tabla 3.9 se muestran los espectros UV-vis de los picos cromatográficos correspondientes.

Se realizó el seguimiento cinético de algunos productos de degradación (de los picos cromatográficos que pudieron integrarse) para determinar su comportamiento conforme pasa el tiempo de irradiación (Fig.3.15).

La diferencia al emplear un composite y otro fué la cantidad de producto que se generó o disminuyó porque se adsorben en los materiales.

De manera general los productos de degradación siguieron una tendencia similar, en un cierto tiempo llegaron a una concentración máxima, se mantuvieron constantes y posteriormente decayeron.

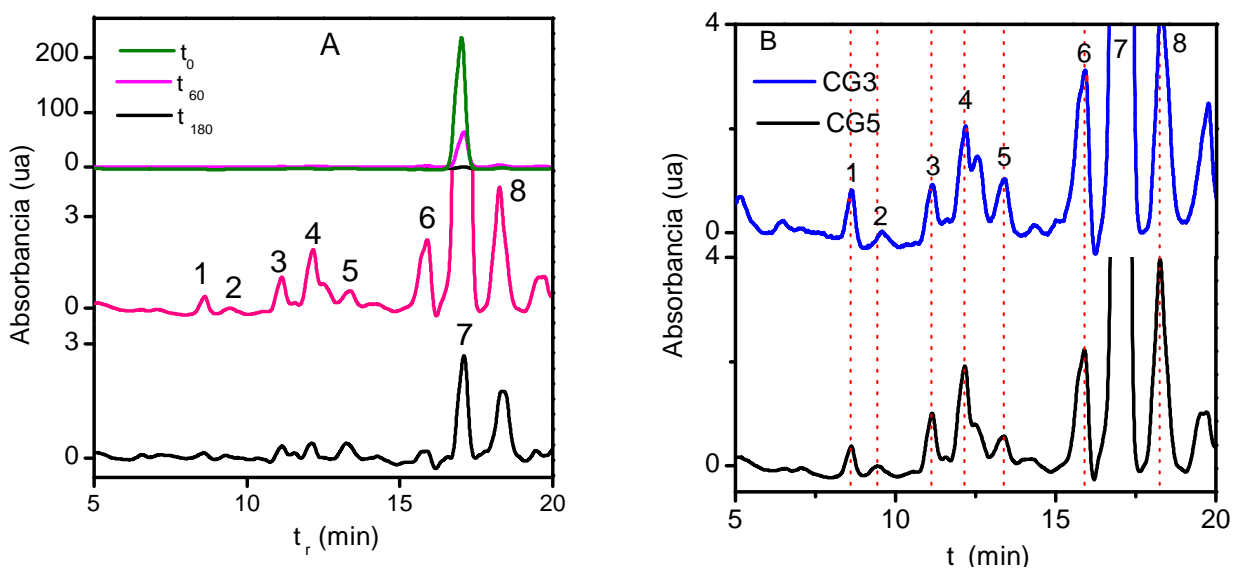


Fig. 3.14 A) cromatogramas DAD ($\lambda=254$ nm) de los productos de degradación del IPU empleando el composite CG3, B) con los composites CG3 y CG5 con tiempo de irradiación de 60 minutos.

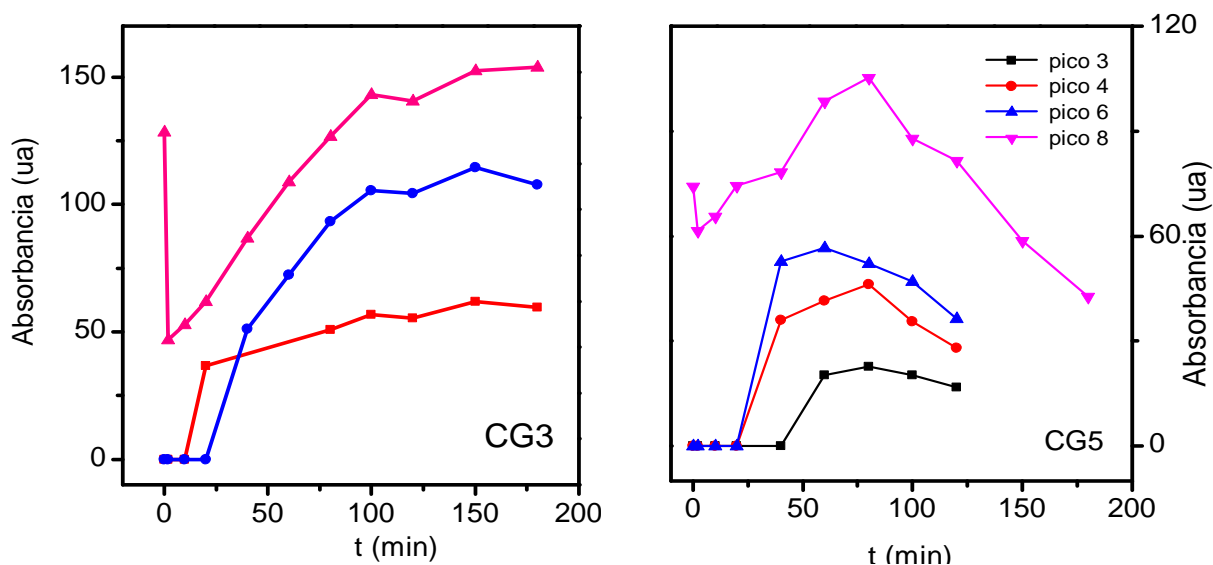


Fig. 3.15 Cinética de algunos de los productos de degradación de isotroturon empleando composite CG3 y CG5.

Tabla 3.9 Espectros UV-vis de los picos cromatográficos observados en la degradación del isotroturon.

Espectros				
Pico	1	2	3	4
t_R (min)	8.6	9.55	11.16	12.15
Pico	5	6	7	8
t_R (min)	13.38	15.9	17.2	18.28

3.11 Identificación de productos de degradación por HPLC-MS

Los productos de degradación fotocatalítica de isoproturon empleando el composite CG3 se analizaron por HPLC-MS utilizando ionización positiva y negativa. Se logró elucidar una estructura del producto de degradación con masa de 136 g/mol (modo positivo) que ha sido reportado [9, 13, 47]. Las masas de 150 y 176 g/mol se observaron en modo negativo. Los cromatogramas de ambas polaridades se muestran en la Figura 3.16.

En la Tabla 3.10 se presentan estructuras propuestas para los productos de degradación detectados. El semiconductor de los materiales composites es capaz de producir radicales OH^* que pueden romper enlaces carbono-carbono como en la estructura (B) del pico 2. Los radicales hidroxilo atacan preferentemente a los enlaces carbono-carbono del grupo metilo este tipo de rompimiento se da en la estructuras A del pico 3 y B del pico 2 o bien se promueve la sustracción de los átomos de hidrógeno de los grupos metilo seguido por la adición de oxígeno y descarboxilación como en la estructura C del pico 3 y las estructuras propuestas del pico 4 [48].

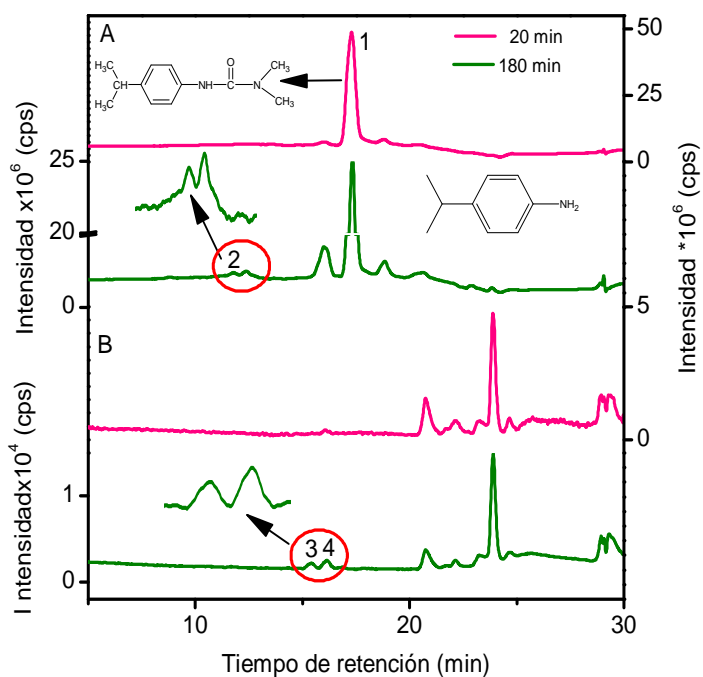
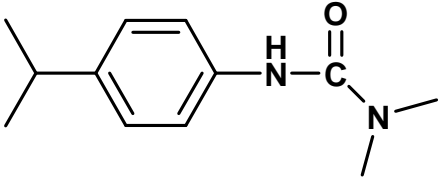
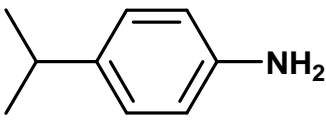
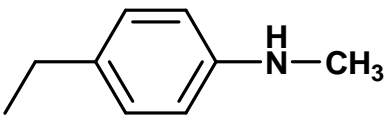
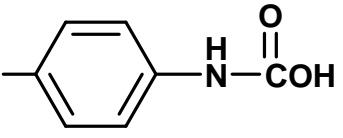
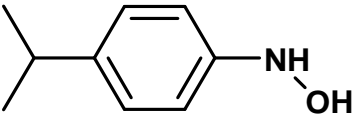
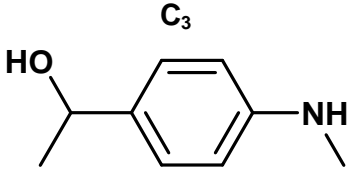
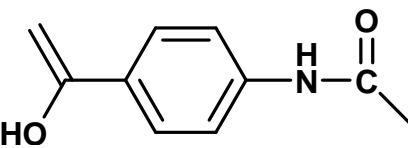
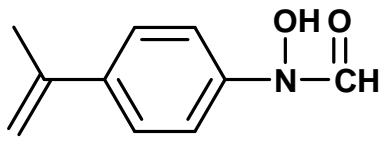
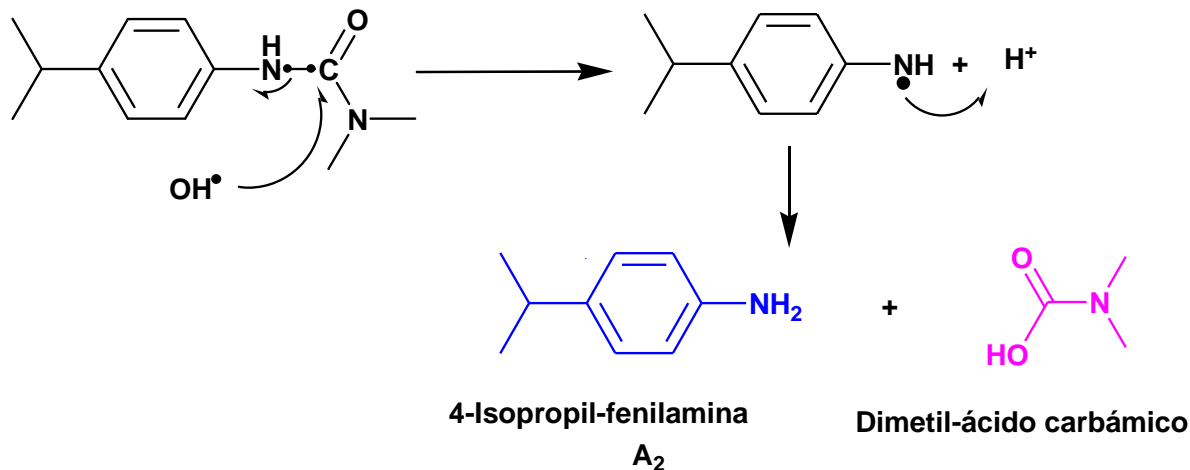


Fig. 3.16 Cromatogramas de la fotodegradación del IPU empleando composite CG3, las muestras se analizaron por HPLC-MS modo positivo (A) y negativo (B).

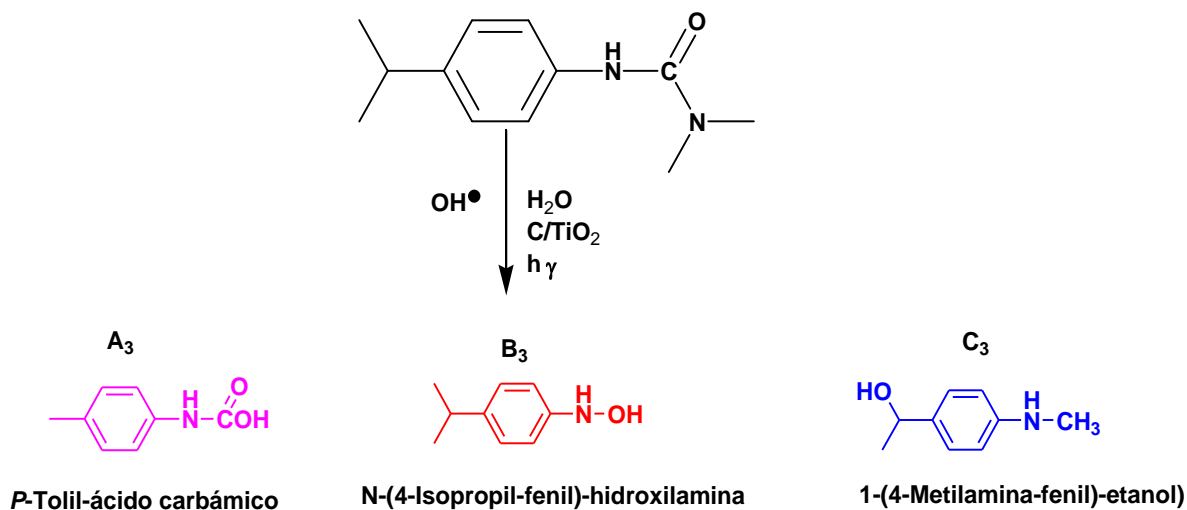
Tabla 3.10 Estructuras propuestas para los productos de degradación del isoproturon (IPU) observadas por HPLC-MS.

Estructuras propuestas	
<p>Pico 1</p> <p>t_R 17 min</p> <p>Masa nominal: 206</p>	 <p>Isoproturon</p>
<p>Pico 2</p> <p>t_R 11.7 min</p> <p>Masa nominal: 136</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>A₂ Ref. [4,13,47]</p>  <p>4-Isopropil-fenil-amina</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>B₂</p>  <p>4-(Etil-fenil)-metil-amina</p> </div> </div>
<p>Pico 3</p> <p>t_R 15 min</p> <p>Masa nominal: 150</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>A₃</p>  <p><i>p</i>-tolil-ácido-carbámico</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>B₃</p>  <p>N-(4-Isopropil-fenil)-hidroxilamina</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <p>C₃</p>  <p>1-(4-Metilamino -fenil-etanol)</p> </div>
<p>Pico 4</p> <p>t_R 16 min</p> <p>Masa nominal: 176</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>A₄</p>  <p>N-[4-(1-hidroxi-vinil)-fenil]-acetamida</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>B₄</p>  <p>N-hidróxi-N-(4-isopropenil-fenil)-formamida</p> </div> </div>

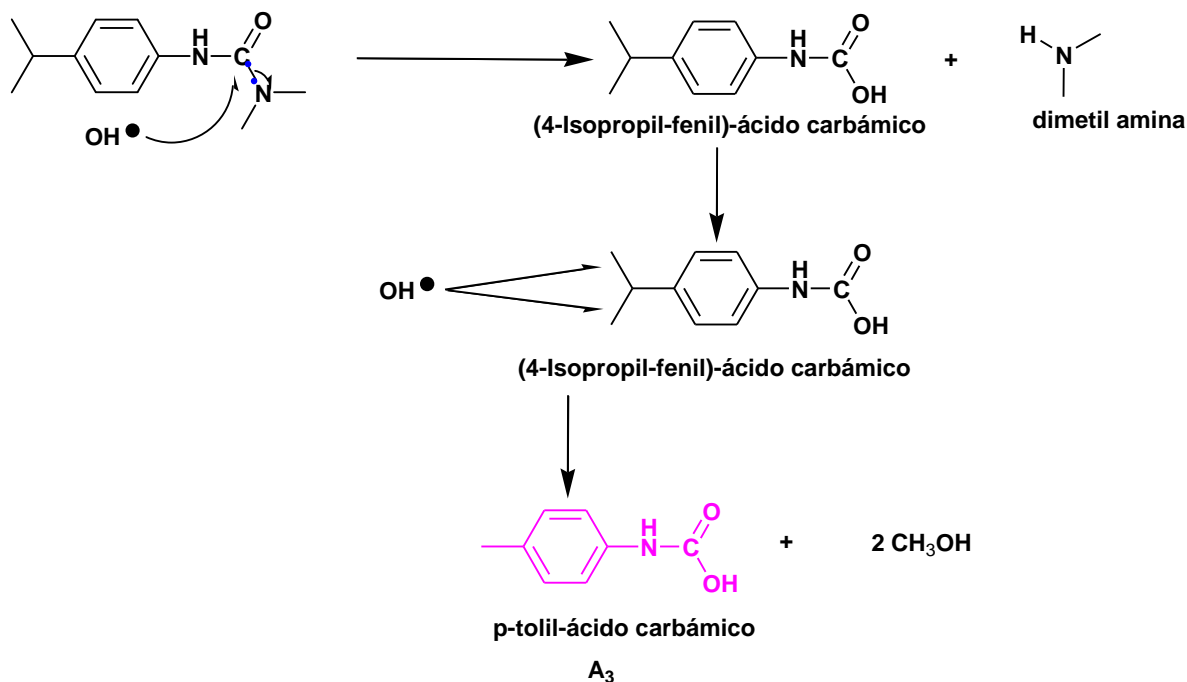
Mecanismo propuesto para obtener la estructura A₂.



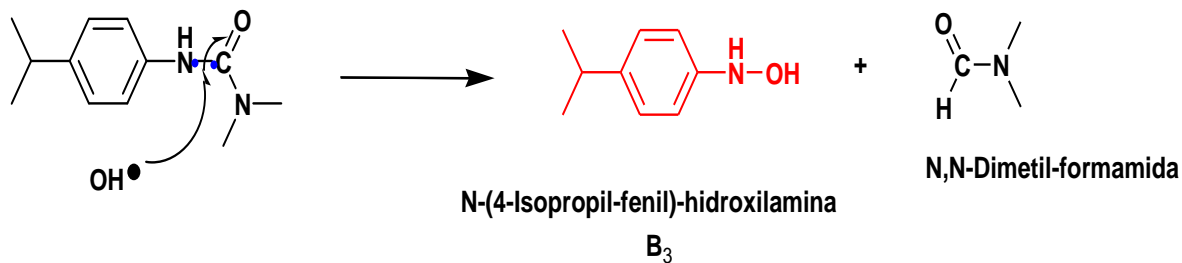
Para la masa detectada en el pico 3 con masa nominal 150 g/mol se propone la siguiente reacción general y las posibles estructuras de los productos de reacción.



El mecanismo de reacción para la estructura A₃ consiste en que el radical OH* ataca al C carbonílico para tener un intermediario (4-isopropil-fenil)-ácido carbámico, posteriormente el radical OH* ataca los enlaces C-C de los grupos metilo para finalmente obtener la molécula de *p*-tolil ácido carbámico.



El mecanismo propuesto para la estructura B₃ se muestra a continuación donde el radical OH* ataca al N de la amida para obtener la N-(4-isopropil-fenil)-hidroxilamina.



De los mecanismos propuestos es más factible que ocurra la formación de la estructura B₃.

Aunque la estructura C₄ es coherente con la masa observada, no fue posible elucidar un mecanismo de reacción viable.

4 CONCLUSIONES

- Es posible producir materiales carbonáceos con propiedades adsorbentes a partir de la semilla de guayaba, un desecho agro-industrial.
- Con la activación química del carbón se obtuvieron adsorbentes con superficie específica desarrollada capaces de adsorber el isoproturon en medio acuoso.
- Fue posible la remoción del herbicida isoproturon en medio acuoso mediante un proceso de adsorción.
- No se observaron productos de degradación de la fotocatalisis cuando se utilizaron composites obtenidos a partir del oxisulfato de titanio.
- Los composites preparados con TiO_2 P25 (Degussa) lograron eliminar el 99% de isoproturon combinando las propiedades de adsorción y fotocatalisis de los materiales.
- La efectividad de los materiales composites depende de la distribución homogénea del semiconductor sobre el carbón.
- En los productos de fotocatalisis observados se mantiene la estructura del anillo aromático del isoproturon.

5 REFERENCIAS

- [1] M. Altieri, Crop protection strategies for subsistence farmers, Intermediate Technology Publications, Reino Unido, 2003.
- [2] G. Font Pérez, M. Fernández Franzón, M. J. Ruiz Hidalgo, Y Pico García. Residuos de plaguicidas en alimentos: Toxicología alimentaria, Ed. Díaz de santos, Madrid 2012.
- [3] A. Alfáu Ascuasiati, Plagas Domésticas: Historia, Patologías, Plaguicidas y Control, Ed. Publicaciones agrícolas de oasis colonial, España 2011.
- [4] A. Amorisco, I. Losito, F. Palmisano, P. G. Zambonin, Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterization of by-products by liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry, Rapid. Commun. Mass. Spect., 19 (2005) 1507-1516.
- [5] M. V. Phanikrishna Sharma, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO₂/ H-MOR composite systems, J. Hazard Mater 160 (2008) 568–575.
- [6] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Perez Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transforamtion of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: intermediates and degradation pathways, J. Hazard Mater, (2013) 370– 379.
- [7] J. Zhang, Q. Hong, Q. Li, C.Li, L. Cao, J.Q. Su, X. Yan, S.P. Li, Characterization of isoproturon biodegradation pathway in Sphingobium sp. YBL2, Int Biodeter Biodegr, 70 (2012) 8-13.
- [8] OMS: Isoproturon in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable, Ginebra (Suiza), 2003.
- [9] M. M. Bobu, I. Siminiceanu, E. Lundanes. Photodegradation of isoproturon in Water by Several Adavanced oxidation processes, Chem. Bull. “Polithecnica” Univ. (Timisoara), 50 (2005) 45-48.
- [10] P. Degelmann, S. Egger, H. Jurriling, J. Muller, R. Niessner, D. Knopp, Determination of sulfonylurea herbicides in water and food samples using sol-gel

glass based immunoaffinity extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 54 (2006) 2003-2011.

[11] T, Kovalczuk, J. Poustka, J. Hajslova, HPLC-MS/MS method for analysis of isoproturon in difficult matrix: Poppy Seeds, *Czech J. Food Sci.*, 26 (2008) 146-152.

[12] R. Arriagada, R. García, R. Cid, Retención de Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

[13] M. S E. Gundi, M. M. Nassar, T. E. Farrag, M. M. Ahmed, Removal of an insecticide (methomyl) from aqueous solutions using natural clay, *Alexandria Engineering Journal*, 51 (2012) 11-18.

[14] U. Béjar, A. Reyes, Síntesis y caracterización mediante microscopia electrónica de carbones activados desarrollados a partir de residuos maderables, *Foro de Ingeniería e Investigaciones en materiales*, 2 (2005) 48-53.

[15] E. D. Reyes Toriz, F. J. Cerino Córdova, M. A. Suarez Herrera, Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa, *Ingenierías*, IX N 31 (2006)

[16] H. Tavakkoli, M. Yazdanbakhsh, Fabrication of two perovskite-type oxide nanoparticles as the new adsorbents in efficient removal of a pesticide from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic, and adsorption studies, *Micropor Mesopor Mat* 176 (2013) 86-94.

[17] S. Malato, J. Blanco, C. A. Estrada, E. R. Bandala, G. Peñuela, I. Maldonado, Degradación de plaguicidas en: eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Ed. CIEMAT, Madrid, España 2004.

[18] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticide in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *App. Catalysis B: Environ.* 1310 (2002) 1-17.

[19] W. J. Weber, Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos, Ed. Reverte S.A., Barcelona 2003.

[20] L. M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional De Colombia, Bogotá 2002.

- [21].J.P. Toso, R. Aja Muñiz, A. Vallone, A. Fernandez Rodriguez, C. R. Castillo, K. Sapag, G. Zgrablich. Influence of the activation time on the development of the porosity of physically activated carbons, *Anales AFA* 18 (2006) 208-212
- [22] J. M. Martin Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Ed. Espagrac. España. 1990
- [23] D. Luna, A. González, M. Gordon, N. Martín, Obtención de carbón activado a partir de la cascara de coco, *Contactos*, 64 (2007) 39–48.
- [24] J. Ángel Menéndez Díaz, *El mundo del residuo: caracterización, tratamiento, gestión*, Universidad de Oviedo. Facultad de Geología, 7-18 de abril de 2008
- [25] Y. S. Murillo, L. Giraldo, J. C. Moreno, Determination of the 2,4-dinitrofenol adsorption kinetic on bovine bone char by uv-vis spectrophotometry, *Rev. Colomb Quim.*, 40 (1) (2011) 91-103.
- [26] W. J. Weber, *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Ed. Reverte S.A., Barcelona 2003.
- [27] S. Zhang, T. Shao, T. Karanfil, B. Pan, The correlation between structural characteristics of activated carbons and their adsorption of organic solutes from aqueous solutions, *Adsorption* 18 (2012) 229–238.
- [28] Y. S. Ho, Review of second- order models for adsorption systems, *J Hazard Mater*, B136 (2006) 681–689.
- [29] J. F. Izquierdo. *Cinética de las Reacciones Químicas*. Ediciones de la Universidad de Barcelona, 2004.
- [30] J. Peralta, M. R. Sun Kou, S. Bendejú, Preparation, characterization of activated carbons with KOH and H₃PO₄ and application in Cd (II) adsorption, *Rev Soc Quím. Perú*, 74 (4) (2008) 220-232.
- [31] M. Consuelo Jiménez, J. Soto, L. A. Villaescusa *Química física para ingenieros químicos*, Ed. De la UPV, 2006.
- [32] M. Ghaedi, A.G. Nasab, S. Khodadoust, M. Rajabi, S Azizian, Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: kinetics and equilibrium study, *J Ind Eng Chem* 20 (2014) 2317–2324.

- [33] A. Corzo Lucioni, J. Vega–Baudrit, estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera, *Rev. Iberoam. Polim.*, 13 (2), (2012) 60-68.
- [34] D. López, W. Lozada, S. Blanco, G. Durán, L. Madrid, R. Vargas, p-nitrophenol photocatalysis on nanostructured TiO₂ films, *ACI* 2(4), (2011) 47-58
- [35] P. A. Kumar Reddy, B. Srinivas, P. Kala, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, Preparation and characterization of Bi-doped TiO₂ and its solar photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide, *Mater Res Bull*, 46 (2011) 1766–1771
- [36] M. M. Haque, M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide, *J Environ Manage*, 69 (2003) 169–176.
- [37] M. V. Phanikrishna Sharma, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K. Lalitha, Solar photocatalytic mineralization of isoproturon over TiO₂/HY composite systems, *Sol Energ Mat & Sol C*, 92 (2008) 332–342.
- [38] J. Zequineli Perez, Adsorción y fotodegradación del 2,2'-(9, 10-dioxoantraceno-1,4-diildimino) bis (5-metil sulfonato) disódico. Tesis 2010.
- [39] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Ed. Springer. 2004.
- [40] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders & porous solids, principles, methodology and applications.
- [41] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *J. Chem. Soc.* 3 (1960) 3973-3993
- [42] W. F. Zhang, T. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 912.
- [43] G. Wang, B. Cheng, J. Zhang, L. Xu, T. Yin, Facile Synthesis and photocatalytic property of titania/carbon composite hollow microspheres with bimodal mesoporous shells, *International Journal of Photoenergy*, 2012 (2011) 1-9.

- [44] F. J. Zhang, M. L. Chen, W. C. Oh, Fabrication and Electro-photolysis property of carbon nanotubes/titanium composite photocatalysts for methylene blue, Bull. Korean Chem. Soc., 30 (2009) 1798-1804.
- [45] T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification, J Photoch Photobio A, 13 (2012) 247– 262
- [46] O. A. Quattrocchi, S. A. Andrizzi, R. F. Laba, Introduccion a la HPLC, aplicación y práctica, Argentina, Artes Gráficas Farro, SA, 1992.
- [47] J. Zhang, Q. Hong, Q. Li, C. Li, L. Cao, J.Q. Su, X. Yan, S.P. Li, Characterization of isoproturon biodegradation pathway in Sphingobium sp. YBL2, Int Biodeter Biodegr, 70 (2012) 8-13.
- [48] M.J. Lopez-Muñoz, A. Revilla, J. Aguado. heterogeneous photocatalytic degradation of isoproturon in aqueous solution: experimental design and intermediate products analysis. Catal Today 209 (2013) 99-107.

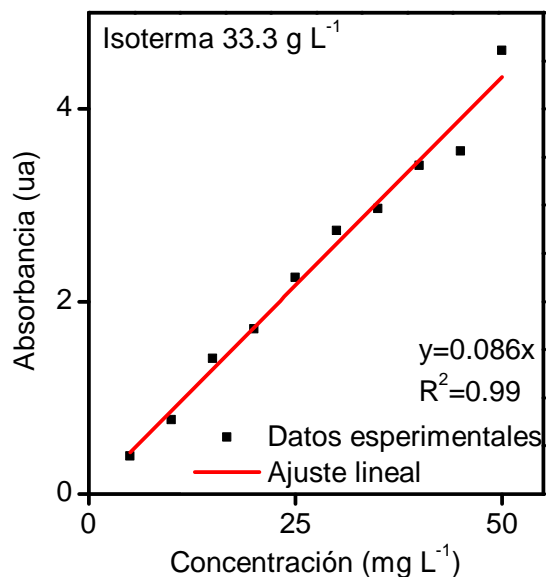
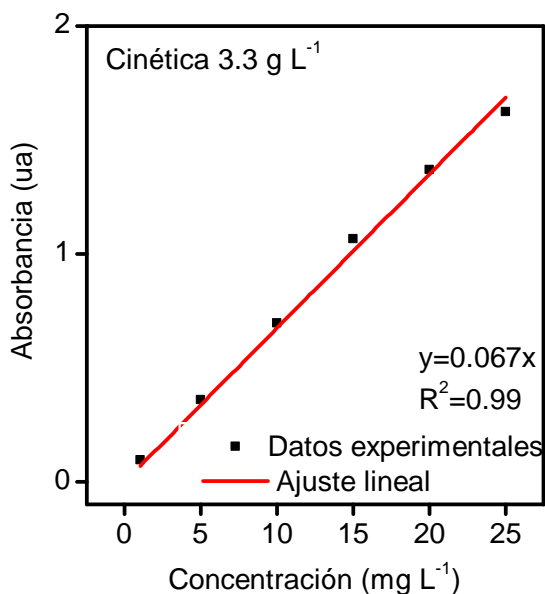
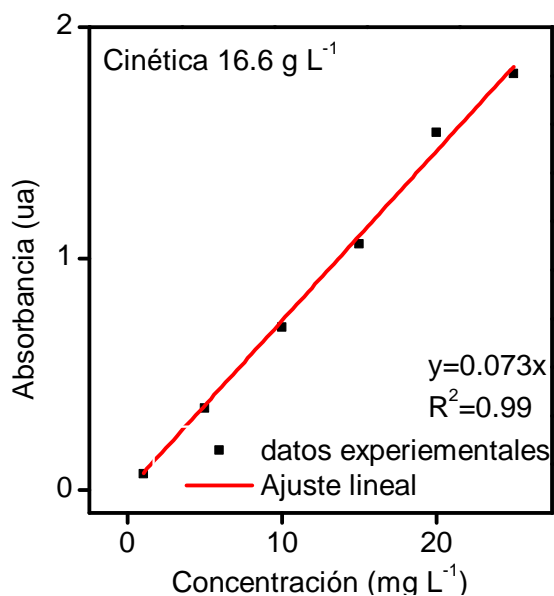
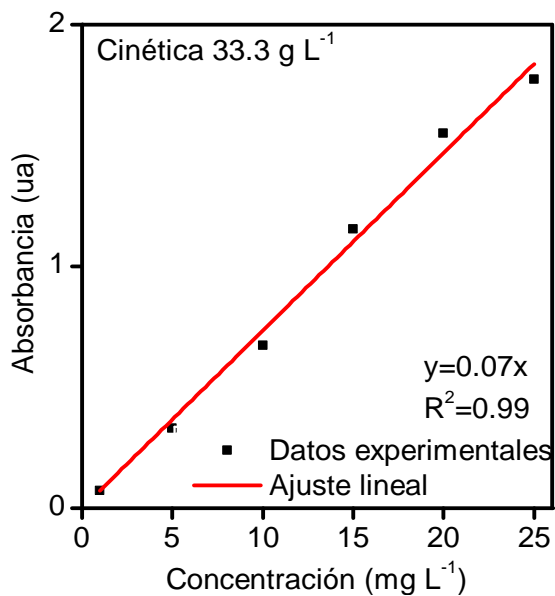
6 ANEXOS

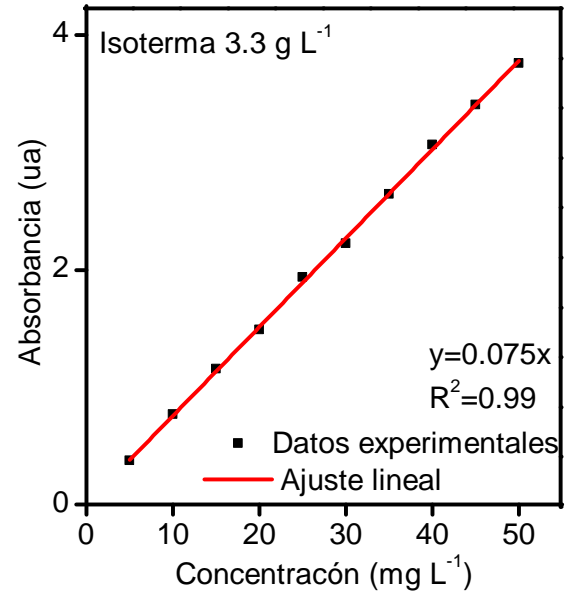
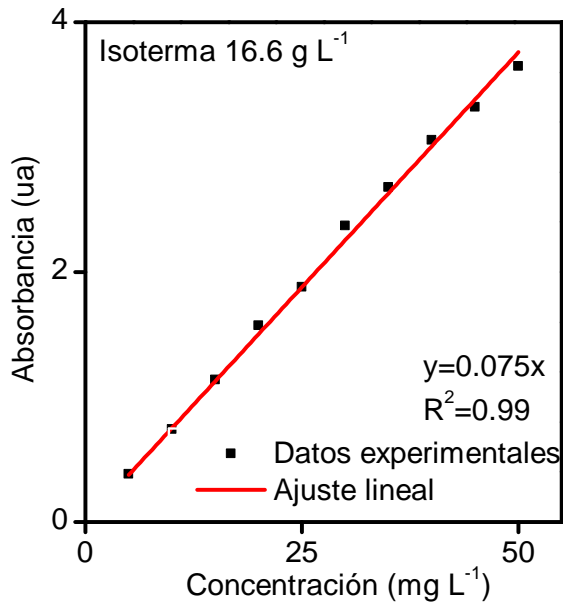
Anexo 1 Tabla de nomenclatura de los materiales carbonáceos y composites

Nomenclatura	Descripción
AC05	Carbón obtenido a partir de la semilla de guayaba triturada y activado después de la carbonización durante 30 minutos
AC1	Carbón obtenido a partir de la semilla de guayaba triturada y activado después de la carbonización durante 60 minutos
AC2	Carbón obtenido a partir de la semilla de guayaba triturada y activado después de la carbonización durante 2 horas
AC4	Carbón obtenido a partir de la semilla de guayaba triturada y activado después de la carbonización durante 4 horas
BG	Carbón obtenido a partir de la semilla entera de guayaba y activado durante 1 hora antes de la carbonización
CG1a	Composite obtenido a partir del carbón BG y oxisulfato de titanio (tamaño granular) con relación de 1:1 de C/oxisulfato de titanio
CG1b	Composite obtenido a partir del carbón BG y oxisulfato de titanio (polvo) con relación de 1:1. de C/oxisulfato de titanio
CG2	Composite obtenido a partir del carbón BG y oxisulfato de titanio con relación de 2:1 de C/oxisulfato de titanio
CG3	Composite obtenido a partir del carbón BG y TiO ₂ P25 (Degussa) con relación de 5:1 de C/TiO ₂ . Material sin decantar antes de la carbonización.
CG4	Composite obtenido a partir del carbón BG y TiO ₂ P25 (Degussa) con relación de 10:1 de C/TiO ₂ . Material decantado antes de la carbonización
CG5	Composite obtenido a partir del carbón BG y TiO ₂ P25 (Degussa) con relación de 5:1 de C/TiO ₂ . Material decantado antes de la carbonización

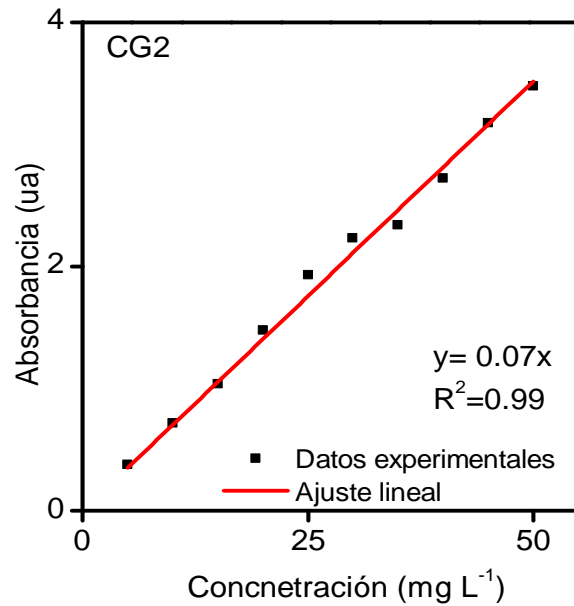
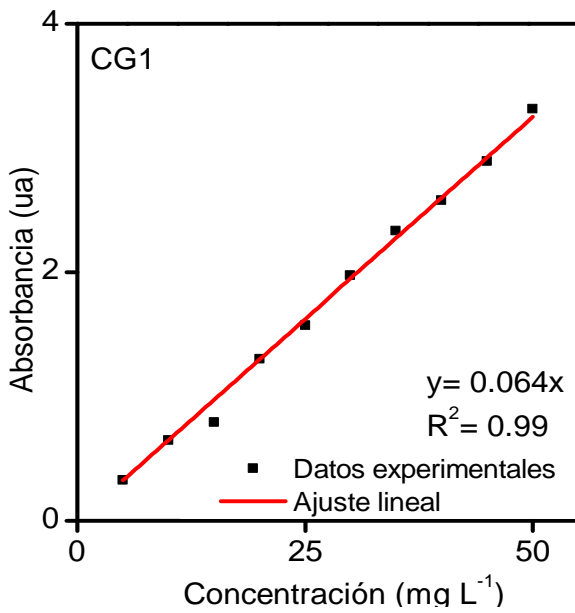
Anexo 2 Curvas de calibración de los experimentos realizados

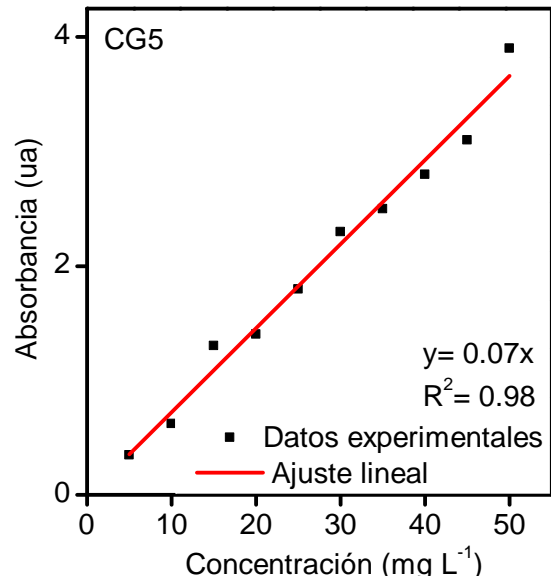
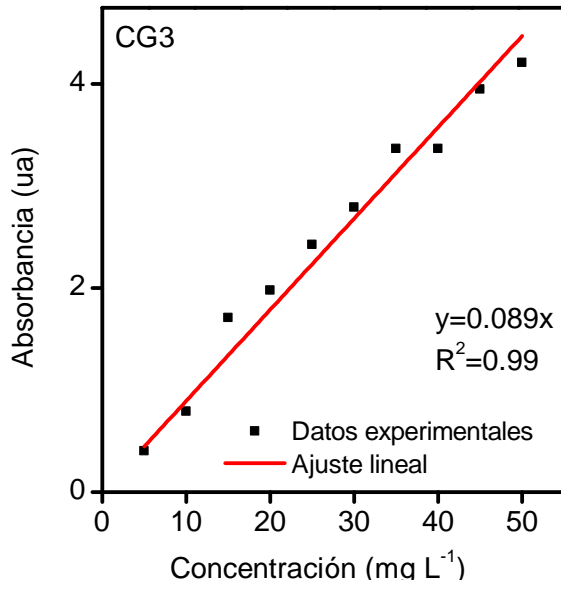
Curvas de calibración de adsorción





Curvas de calibración de los experimentos de fotocatalisis





Anexo 3 Espectros UV-vis de la fotodegradación del isoproturon empleando diferentes composites

