

UNIVERSIDAD DE SONORA DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Estudio de la Degradación de Naranja de Metilo y de *p,p'*-
DDD Mediante Fotocatálisis con Nanopartículas de Au-Ag
soportadas en SBA-15



TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

MANUEL GUILLERMO LÓPEZ FÉLIX

Hermosillo, Sonora

Febrero de 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Esta tesis se realizó en el laboratorio de nanomateriales del departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora bajo la dirección de la Dra. Judith Celina Tánori Córdova, con el apoyo de una beca otorgada por CONACyT (No. Becario: 420519), así como financiamiento del proyecto CONACyT 242943.

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.



Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis maestría de **Manuel Guillermo López Félix** han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora

Dra. Judith Celina Tánori Córdova

Presidente

Dra. Diana Vargas Hernández

Secretario

Dr. Ramón Alfonso Moreno Corral

Sinodal

Dr. Amir Darío Maldonado Arce

Sinodal

Dr. Arturo García Bórquez

Sinodal externo

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría y por el financiamiento al proyecto 242943.

A la Universidad de Sonora, que es como un segundo hogar para mí abriéndome las puertas para mis estudios desde la licenciatura.

Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por las facilidades otorgadas para la realización de los estudios por MET y DRX.

A la Dra. Judith Tánori, por tenerme confianza y apoyarme tanto en lo académico como en mi formación como persona, ha sido una fuente de inspiración para mi vida, muchas gracias la aprecio mucho.

A los miembros del jurado, la Dra. Diana Vargas que aparte de apoyarme con mi formación profesional es una amiga para mí, al Dr. Amir Maldonado a quien admiro por su conocimiento y su sed por el mismo, siendo un excelente maestro, al Dr. Ramón Moreno por su apoyo y al Dr. Arturo Bórquez por su ayuda a pesar de la lejanía y por apapacharme durante mi estancia en su localidad.

A mis padres Lupita Félix y Guillermo López porque ellos están ahí siempre para mí a pesar de las complicaciones sé que puedo confiar en que ellos estarán conmigo, a mi hermana Grecia y mi sobrino Axel que los amo.

A mis abuelos Manuel Zambrano y Carmen Félix por ser como mis segundos padres y ayudarme a formarme como persona desde mi infancia.

A mis dos mejores amigas Diana y Julieta porque aparte de apoyarme en el laboratorio, son unas excelentes amigas con las que puedo ser tal cual soy.

A mis amigos del laboratorio Alan, Dolores, Sarai y Ramsés, que sin su compañía no hubiera sido el laboratorio de nanomateriales un espacio de bienestar.

DEDICATORIA

A mi familia, quienes siempre me han apoyado en todo, mis padres hermana y abuelos.

*A mis amigos de laboratorio que, a pesar de las preocupaciones, las risas a su lado nunca las
olvidaré.*

ÍNDICE

FORMA DE APROBACIÓN	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
DEDICATORIA	5
LISTA DE FIGURAS	8
RESUMEN.....	12
ABSTRACT	13
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS	16
Objetivo General.....	16
Objetivos Particulares.....	16
I. ANTECEDENTES	17
1.1 Impacto de las Nanopartículas	17
1.2 Síntesis de nanopartículas por técnica de microemulsiones.....	18
1.3 Contaminación del agua.....	20
1.3.1 Contaminación con Naranja de Metilo	21
1.3.2 Contaminación con DDD.....	22
1.4 Fotocatálisis.....	25
1.4.1 Reacciones en la fotocatálisis	27
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
2.1 Materiales.....	30
2.2 Síntesis de nanopartículas de oro-plata.....	31
2.3 Soporte de las nanopartículas de oro-plata en SBA-15	31
2.4 Caracterización del fotocatalizador	32
2.4.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	32
2.4.2 Análisis Termogravimétrico.....	33
2.4.3 Difracción de rayos X.....	33
2.5 Estudios de Degradación por Fotocatálisis	34
2.5.1 Degradación de Naranja de Metilo	34
2.5.2 Degradación de 4,4'-Diclorodifenil dicloroetano, p,p'-DDD.....	34
2.6 Espectroscopía UV-Visible.....	35

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
3.1 Síntesis y caracterización de las Nanopartículas Au-Ag y, preparación y caracterización del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15	36
3.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro-plata	36
3.1.2 Sílice mesoporosa SBA-15 como soporte de nanopartículas Au-Ag	38
3.1.3 Análisis termogravimétrico	40
3.1.4 Caracterización por TEM-HAADF del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15	44
3.1.5 Estudio estructural en volumen de las NpsAu-Ag y del fotocatalizador NpsAu- Ag/SBA-15 por difracción de rayos X.....	45
3.2 Estudios de Degradación de Naranja de Metilo y de <i>p,p'</i> -DDD Mediante Fotocatálisis	47
3.2.1 Estudio de degradación de naranja de metilo.....	47
3.2.2 Estudio de degradación de <i>p,p'</i> -DDD	62
IV. CONCLUSIONES.....	66
REFERENCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Representación de una microemulsión inversa, la cual se utiliza como nanorreactor para la síntesis de las NpsAu-Ag y en b) se observan los iones del oro y la plata en la fase acuosa al ser polares.	20
Figura 2. Molécula de naranja de metilo.	22
Figura 3. Moléculas de a) DDT, b) DDD, c) DDE	24
Figura 4. Esquema representativo de un fotocatalizador donde sus electrones de banda de valencia pasan a la de conducción al ser irradiados por radiación ultravioleta dejando huecos en la banda de valencia.	27
Figura 5. Micrografías por TEM del sobrenadante obtenido en la síntesis de NpsAu-Ag mostrando con relativa homogeneidad en tamaño con diámetros de 5.32 ± 1.04 nm similares a las estudiadas en (López, 2015).	37
Figura 6. Micrografías por TEM del precipitado de la síntesis de NpsAu-Ag mostrando una polidispersidad de tamaños mayor con respecto a las observadas en el sobrenadante.	38
Figura 7. Micrografías por TEM del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 donde en a) y b) se muestran micrografías representativas de las pruebas iniciales con una variación en los lavados y en c) y d) las representativas siguiendo el protocolo final del soportado.	40
Figura 8. Gráfica obtenida del TGA de SBA-15 en el rango de temperatura de 25 a 900 °C y su respectiva derivada. No se observa una pérdida de masa aparte de la humedad.	42

Figura 9. Gráfica de TGA de NpsAu-Ag y su correspondiente derivada en el rango de temperatura de 25 a 900 °C.	43
Figura 10. Gráfica de TGA de NpsAu-Ag/SBA-15 en el rango de temperatura de 25 a 900 °C.	44
Figura 11. Micrografías por STEM en modo de contraste Z del sistema NpsAuAg/SBA-15 calentado a 200 °C después del soportado.	45
Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de NpsAu-Ag y NpsAu-Ag/SBA-15....	47
Figura 13. Recta de calibración del naranja de metilo de 15 muestras con concentraciones de 0.03 a 29.46 ppm.	48
Figura 14. Análisis de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico de 300 °C: a) micrografía, b) derivada de TGA, c) micrografía con área señalada de donde se hizo el EDS mostrado en d).....	50
Figura 15. Gráfica de disminución de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 300 °C.....	51
Figura 16. Gráfica de porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 300 °C.	52
Figura 17. Cinética de reacción de concentración en ppm con respecto al tiempo con NpsAu-Ag/SBA-15 a 300 °C.....	52
Figura 18. Análisis de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico de 250 °C: a) micrografía, b) derivada de TGA, c) micrografía con área señalada de donde se hizo el EDS mostrado en d).....	54

Figura 19. Gráfica de disminución de de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 250 °C.	55
Figura 20. Gráfica de porcentaje de porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 250 °C.	56
Figura 21. Cinética de reacción de concentración en ppm con respecto al tiempo con NpsAu-Ag/SBA-15 a 250 °C.	56
Figura 22. Análisis de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico de 200 °C: a) micrografía, b) derivada de TGA, c) micrografía con área señalada de donde se hizo el EDS mostrado en d).....	58
Figura 23. Gráfica de disminución de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 200 °C.	60
Figura 24. Gráfica de porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 200 °C.	60
Figura 25. Cinética de reacción de concentración en ppm con respecto al tiempo con NpsAu-Ag/SBA-15 a 200 °C.	61
Figura 26. Gráfica de curva de calibración de DDD en metanol/agua al 20% de muestras con concentraciones de 0.03 a 28.80 ppm.	62
Figura 27. Degradación de <i>p,p'</i> -DDD mostrando la concentración en ppm con respecto al tiempo.	64
Figura 28. Resultados TEM-XEDS de los sistemas fotocatalizadores NpsAu-Ag/SBA-15 después de la degradación de naranja de metilo para las muestras: a)	

NpsAu-Ag/SBA-15 200 °C, b) NpsAu-Ag/SBA-15 250 °C y c) NpsAu-Ag/SBA-15
300 °C. 65

RESUMEN

Este trabajo se enmarca en la investigación sobre nanomateriales de interés para remediación de agua contaminada. Así, se sintetizaron nanopartículas de oro-plata con el método de microemulsiones y se soportaron en sílice mesoporosa SBA-15 con tres tratamientos térmicos diferentes, 200, 250 y 300°. Se caracterizaron las nanopartículas de oro-plata y las nanopartículas de oro-plata soportadas en SBA-15 mediante difracción de rayos x en polvos, mostrándose en los patrones de difracción de rayos x las señales provenientes de las distancias interplanares del oro y la plata, así como de dióxido de silicio con estructura mesoporosa para el difractograma de las nanopartículas de oro-plata y para el de las nanopartículas de oro-plata soportadas en la SBA-15, respectivamente.

Se hizo un análisis termogravimétrico con el que se conoció la temperatura mínima necesaria para eliminar las moléculas orgánicas que recubren las nanopartículas.

Con ayuda de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron imágenes para determinar la distribución de tamaños y la dispersión de las nanopartículas en el soporte SBA-15.

Se evaluó la degradación del colorante naranja de metilo y del pesticida 4,4'-diclorodifenil dicloroetano (p,p'-DDD) por el método de fotocatalisis heterogénea, midiéndose la concentración de las moléculas contaminantes mediante espectrofotometría de UV-VIS iniciando con concentraciones de 20 ppm y llegando a una degradación de hasta el 98.1 % en 135 min para el naranja de metilo, sin embargo para el p,p'-DDD la mejor degradación se logró a los 15 min sin irradiación de la lámpara, logrando una disminución de la señal del pesticida de hasta 90 %.

ABSTRACT

This work is part of the research on nanomaterials for the remediation of contaminated water. Thus, gold-silver nanoparticles were synthesized with the microemulsion method and supported on SBA-15 mesoporous silica, with three different heat treatments, 200, 250 and 300 °. The gold-silver nanoparticles and the gold-silver nanoparticles supported on SBA-15 were characterized by powder x-ray diffraction. The diffractograms show the signals from the interplanar distances of gold and silver in the x-ray diffraction patterns as well as silicon dioxide with a mesoporous structure for the diffractogram of the gold-silver nanoparticles and for the gold-silver nanoparticles supported in the SBA-15, respectively.

A thermogravimetric analysis was carried out with which the minimum temperature necessary to eliminate the organic molecules that cover the nanoparticles was known.

With the help of transmission electron microscopy, micrographs were obtained to determine the size distribution and dispersion of the nanoparticles on the SBA-15 support.

The degradation of the methyl orange dye and the pesticide 4,4'-dichlorodiphenyl dichloroethane (p, p'-DDD) was evaluated by the heterogeneous photocatalysis method. The concentration of the polluting molecules was measured by UV-VIS spectrophotometry starting with concentrations of 20 ppm and reaching a degradation of up to 98.1% in 135 min for methyl orange, however for p, p'-DDD the best degradation was achieved at 15 min without irradiation of the lamp, achieving a decrease up to 90% of the pesticide signal.

INTRODUCCIÓN

Es conocido que la contaminación en el mundo está aumentando cada vez más, y el agua no está libre de esto. Dos grandes contaminantes del agua son los colorantes y los pesticidas, estos dos contaminantes son compuestos orgánicos. Sobre tal característica se incide este trabajo que el objeto del mismo es sintetizar un material fotocatalizador para la descomposición de compuestos orgánicos, notablemente, del tipo de los compuestos contaminantes mencionados. La fotocatalisis es un método de descomposición muy útil para compuestos orgánicos, en la fotocatalisis hay dos grandes ramas, la homogénea que es cuando el fotocatalizador y lo que se busca degradar están en la misma fase, y la heterogénea que es cuando están en distintas fases. Al querer reutilizar el fotocatalizador para futuras degradaciones, es más fácil recuperarlo si se encuentra en una fase distinta a la que se encuentra el compuesto a degradar, por lo que se buscó la fotocatalisis heterogénea para este trabajo.

Para la elaboración del sistema fotocatalizador primero se sintetizaron nanopartículas de oro-plata por el método de microemulsiones para soportarlas en sílice mesoporosa, monitoreando los sistemas fotocatalizadores sintetizados por microscopía electrónica de transmisión. Para estudiar su potencial de degradación se probaron con naranja de metilo y con 4,4'-Diclorodifenil dicloroetano conocido como DDD o *p,p'*-DDD. Las pruebas se llevaron a cabo en un fotorreactor y el monitoreo de la degradación mediante espectrometría de UV-Vis conforme a la ley de Beer-Lambert.

Se ve una caracterización del sistema fotocatalizador utilizando microscopía electrónica de transmisión en modo normal y en campo oscuro de alto ángulo

anular, para ver la presencia y distribución de las nanopartículas en la sílica mesoporosa, también se utiliza el análisis termogravimétrico para observar la presencia de moléculas orgánicas y un análisis por difracción de rayos X, para poder discernir entre el metal y el soporte.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Estudiar el sistema catalizador formado por nanopartículas de oro-plata soportadas en sílice mesoporosa SBA-15 (NpsAu-Ag/SBA-15) así como probar su potencial de degradación mediante fotocatalisis.

Objetivos Particulares

- Sintetizar nanopartículas de Au-Ag (NpsAu-Ag) bajo la técnica de microemulsiones y realizar su caracterización.
- Formar el sistema catalizador al soportar las NpsAu-Ag en un material de sílice mesoporosa SBA-15 (NpsAu-Ag/SBA-15).
- Caracterizar el sistema catalizador NpsAu-Ag/SBA-15 mediante las técnicas TEM, TGA y XRD.
- Estudiar la degradación de naranja de metilo con el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 mediante fotocatalisis para evaluar la capacidad de degradación del sistema fotocatalizador.
- Estudiar la degradación de *p,p'*-DDD en agua con el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 mediante fotocatalisis para evaluar la capacidad de degradación del sistema fotocatalizador.

I. ANTECEDENTES

1.1 Impacto de las Nanopartículas

A nivel mundial la nanotecnología ha tomado una gran importancia, ya que se le ha nombrado “la ciencia del futuro”, parte de esto se debe a que es una ciencia multidisciplinaria, solo Estados Unidos ha invertido miles de millones de dólares para investigación científica en esta área. Desglosándola en sus diferentes disciplinas podemos mencionar la nanomedicina dónde se está trabajando ampliamente en los medicamentos como NanoGel y Hansaplast que contienen nanopartículas de plata y sirven para el tratamiento de heridas, en cambio otros medicamentos como el Abraxane, Doxil y Emend son utilizados para distintos tipos de cáncer, y esto es solo por mencionar algunos; la nanoelectrónica se está enfocando en los nanochips como en algunos procesadores Pentium 4 o Intel con tamaños menores a 90 nm y esto es para guardar más información en menor espacio o los nanomateriales que pueden llegar a intensificar las propiedades físicas o químicas de los materiales que ya se conocen a macroescala (El Naschie, 2006). Las diversas formas de la nanotecnología presentan el potencial de tener un impacto muy significativo en la sociedad. En general, se puede suponer que la aplicación de la nanotecnología será beneficiosa para las personas y las organizaciones. Muchas de estas aplicaciones implican nuevos materiales, que proporcionan propiedades radicalmente diferentes funcionando a nanoescala, donde los nuevos fenómenos están asociados con el área de superficie muy grande en relación con el volumen experimentado en estas dimensiones y con los efectos

cuánticos que no se obtienen en las dimensiones a la que estamos acostumbrados a ver. Estos incluyen materiales en forma de láminas muy finas utilizadas en la catálisis y electrónica, nano-partículas de nano-tubos y nano-alambres de dos dimensiones para los sistemas ópticos y magnéticos, y también se utiliza en cosméticos, productos farmacéuticos y revestimientos.

Los sectores industriales que abarcan más fácilmente la nanotecnología son el sector de la información y las comunicaciones incluyendo campos electrónicos y optoelectrónicos, tecnología de los alimentos, la tecnología de la energía y el sector de productos médicos, incluyendo muchas facetas diferentes de fármacos y sistemas de administración de fármacos, diagnóstico y tecnología médica, donde los términos nanomedicina y bionanotecnología ya son algo común. Productos de la nanotecnología pueden también ofrecer nuevos retos para la reducción de la contaminación ambiental (SK Ansari, 2011).

1.2 Síntesis de nanopartículas por técnica de microemulsiones

El método de preparación juega un papel importante en las propiedades estructurales y magnéticas de nanoestructuras. Se han reportado muchos enfoques para la síntesis y funcionalización de nanocompuestos, incluyendo microemulsión, coprecipitación, la descomposición térmica de los complejos organometálicos, reacción en fase gaseosa, y el proceso de sol-gel (Nica, Brinza, Caltun, & Hempelmann, 2012).

En este trabajo se utiliza el método de microemulsiones para la síntesis de las nanopartículas oro-plata adecuando procesos reportados en la literatura (Pileni et al., 1999; Tanori & Pileni, 1997).

Una microemulsión es una dispersión termodinámicamente estable de dos líquidos inmiscibles en presencia de un emulsionante o tensioactivo. Se caracteriza por una ultra-baja tensión superficial, gran área interfacial y la capacidad para solubilizar tanto el agua como componentes de aceite. Las moléculas de surfactante se autoensamblan para formar agregados que a las proporciones adecuadas se obtienen microemulsiones, con las cuales se puede aprovechar el espacio dentro de ellas como nanorreactores controlando el tamaño de partículas a sintetizar (Tanori, Gulik-Krzywicki, & Pileni, 1997). En la Figura 1 se muestra una representación de una microemulsión agua en aceite, se puede apreciar que las colas del surfactante se encuentran en dirección a la parte apolar a diferencia de las cabezas que están con dirección a la fase polar, en el inciso b se observa como los iones metálicos prefieren la fase acuosa por lo que se inclinan por estar dentro de las microemulsiones.

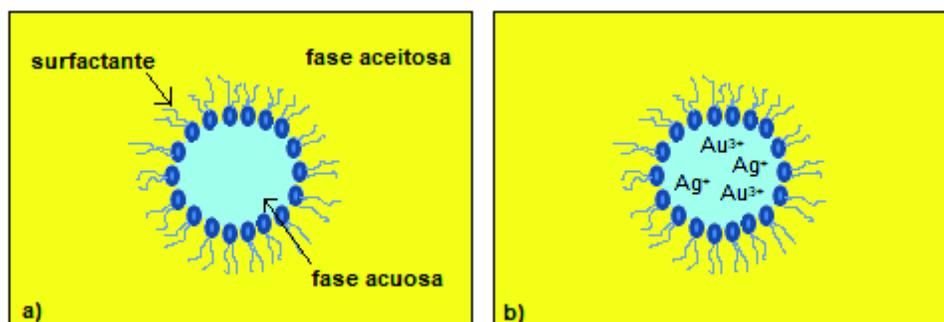


Figura 1. a) Representación de una microemulsión inversa, la cual se utiliza como nanorreactor para la síntesis de las NpsAu-Ag y en b) se observan los iones del oro y la plata en la fase acuosa al ser polares.

1.3 Contaminación del agua

El agua es un suplemento vital para la existencia de los seres vivos, y se estima que hay 1400 millones de kilómetros cúbicos en el planeta, del cual solo el 2.5% corresponde a agua dulce (FAO, 2013; Semarnat, 2012; UNEP, 2016), encontrándose principalmente en lagos, ríos, mantos de hielo y acuíferos del mundo.

En México la precipitación anual media es de 758 mm, que en volumen equivalen a 1489 km³. Sin embargo aproximadamente el 72.5% se pierden en evapotranspiración y evaporación directa de las masas de agua y vuelve a la atmósfera. Mucha de esta agua se va a ríos, lagos y se escurren de forma natural rellenando mantos acuíferos, el 50% de escurrimiento superficial ocurre solo en el sureste, siendo el 20% del territorio nacional, mientras que al norte donde nos ubicamos, el 30% del territorio aporta solo un 4% a dicho escurrimiento (FAO, 2013). México tiene una disponibilidad media anual de agua dulce de 460 km³ siendo mayor que la mayoría de los países europeos, aunque considerablemente menor a

Estados Unidos (3051 km³), Canadá (2902 km³) o Brasil (8233 km³) (Semarnat, 2012).

La contaminación del agua dulce está aumentando principalmente en los continentes de Asia, América y África, poniendo en riesgo a millones de personas de contraer enfermedades letales, esto conlleva a pérdida de alimento y perjudicar fuertemente la economía de estos continentes. Algunos tipos de contaminación que se encuentran son: la contaminación patogénica que está contaminada por microbios, contaminación salina, la carga antropogénica de nutrientes en lagos puede ser la causa de la eutrofización o que esta aumente y la contaminación orgánica causada por desechos de compuestos orgánicos que aunque son degradables muchos de ellos ocupan oxígeno para ello, lo cual afecta a los seres vivos que habitan estos ecosistemas (UNEP, 2016).

1.3.1 Contaminación con Naranja de Metilo

La industria textil es una de las más demandantes de agua. La descarga de aguas residuales altamente coloreadas de textiles, cosmética, farmacéutica, pulpa y papel, alimentos y otras industrias no solo es estéticamente desagradable, sino que también impiden la penetración de la luz, alterando los procesos biológicos dentro de una corriente (Ong, Min, Ho, & Wong, 2012). En México, la principal fuente de suministro de agua para la industria textil es el agua subterránea (97%) y solo el 3% se obtiene de fuentes de agua superficial. Durante el proceso de manejo de colorantes en la industria textil se obtienen bastantes residuos que se desechan como aguas residuales, las cuales tienen una amplia variedad de productos químicos solubles en agua, éstos son difíciles de eliminar por métodos habituales,

como filtración, floculación, sedimentación o adsorción. Más de 100,000 diferentes tipos de colorantes están comercialmente disponibles y se producen 700,000 toneladas al año en todo el mundo. Casi el 50% de estos colorantes son tintes tipo azo de los cuales se encuentra el naranja de metilo (Chacón, Teresa Leal, Sánchez, & Bandala, 2006; Xu, Cheng, Zhang, & Song, 2014).

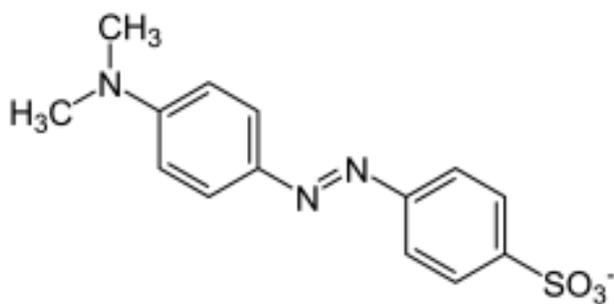


Figura 2. Molécula de naranja de metilo.

Los tintes azoicos representan la mayoría de todos los tintes textiles producidos y comercializados. Son los que más se utilizan en la industria textil, de alimentos, en la fabricación de papel, en la impresión de papel, cueros y cosmética y son la clase de tintes más grande y versátil. Estructuralmente, se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo (-N = N-) generalmente conectados al benceno y anillos de naftaleno, pero también enlazados a aromáticos heterociclos o grupos alifáticos enolizables (Mnif et al., 2016).

1.3.2 Contaminación con DDD

Una fuente grande de contaminación del agua son los plaguicidas, compuestos químicos utilizados en la agricultura para la destrucción o control de plagas. En 1993 la base de datos de la American Chemical Society contaba más de

13 millones de productos químicos, y por si fuera poco, año con año en esa época iban saliendo 500 mil compuestos nuevos, donde algunos de ellos pueden ocasionar problemas de contaminación en el agua. La Internacional Joint Comission estimó que más de 200 productos químicos afectan a los Grandes Lagos de América del Norte conocidos por ser el mayor grupo de lagos de agua dulce del mundo. El uso de plaguicidas utilizados en la agricultura tiene fuertes consecuencias en el agua lo que provoca problemas ambientales (Ongley, 1997).

El DDT es un pesticida organoclorado famoso por su gran uso en la agricultura desde 1940, también se utiliza para el control de enfermedades transmitidas por vectores como tifus y malaria. El DDT fue prohibido por primera vez en Estados Unidos en 1972 al descubrir su toxicidad, siendo altamente cancerígeno, y su perseverancia en el ambiente teniendo una vida media de hasta 30 años. Se estima que el consumo mundial de DDT entre 1950 y 1963 fue de aproximadamente 175 mil toneladas por año, entre los años 2000 y 2010 su consumo se redujo entre 19,677 y 4,822 toneladas por año. En el 2000 la Organización Mundial de la Salud anunció que el DDT era necesario para la lucha contra el paludismo ya que era exitoso en los continentes de África, Asia y América Latina para controlar los vectores de esta enfermedad siendo en estas latitudes donde se encuentra principalmente. Por esta razón en el 2006 se reintrodujo el DDT específicamente para tratar este problema, lo que ayudó significativamente a la reducción de casos de malaria, he aquí el porqué se utiliza actualmente en países en desarrollo (Mansouri et al., 2017). En México se utilizó de 1957 al 2000 como insecticida de elección para el control de los organismos transmisores de enfermedades sin

embargo algunos pesticidas organoclorados se siguen utilizando en México a pesar de su prohibición en países industrializados.

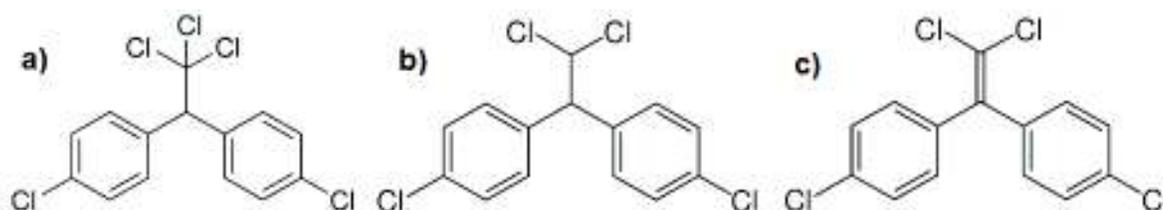


Figura 3. Moléculas de a) DDT, b) DDD, c) DDE

El DDT es un compuesto bioacumulable, es decir, se acumula a lo largo de la cadena alimenticia aumentando conforme va subiendo la cadena, encontrándose normalmente sus dos principales metabolitos: el DDE y DDD que a su vez son más persistentes y su toxicidad y ecotoxicidad son igualmente mayores. El DDT se encuentra en el agua en muchas partes del mundo, principalmente en los países en desarrollo por lo ya mencionado con anterioridad, encontrándose en mayor cantidad en el río Bhopal en la India con una concentración de 5,794 mg/L debido a el derrame de pesticidas ocasionado por un accidente el 3 de diciembre de 1984 (Mansouri et al., 2017). El DDT y sus metabolitos se han encontrado en los sueros de niños en Sonora, el DDE en mayor cantidad con 1.24 $\mu\text{g/L}$, aunque está por debajo de lo encontrado en el sureste del país al ser una zona endémica de malaria donde los valores se encuentran en 547 ± 356 a $22,284 \pm 7,439 \mu\text{g/L}$ (Meza-Montenegro et al., 2013). Se han encontrado de igual manera estos y otros pesticidas en leche materna en mujeres mayas de Yucatán (Polanco Rodríguez et al., 2017), por el lado de la agricultura en Sonora se estudiaron distintos granos

(maíz, frijol, garbanzo y trigo), en el trigo fue donde se detectó 4,4-DDT, 4,4-DDE y 4,4-DDD, el 4,4-DDE en mayor concentración con 11.9 ± 31 ng/g, en el garbanzo solo el 4,4-DDT en menor cantidad con 2.0 ± 0.7 ng/g, mientras en el maíz y frijol no se detectó ninguno de los tres compuestos, aunque están dentro del máximo permitido por la CICOPLAFEST.(Aldana-Madrid et al., 2008). Todo esto es debido a que los suelos están muy contaminados de igual manera, encontrándose un máximo de concentración $193.3 \mu\text{g/g}$, $621.3 \mu\text{g/g}$ y $629.7 \mu\text{g/g}$ para p, p'-DDD, p, p'-DDE y p, p'-DDT respectivamente (Cantu-Soto et al., 2011).

1.4 Fotocatálisis

Debido al notorio problema de contaminación que hay en el mundo, en México y en la región, se han hecho muchos estudios a nivel mundial sobre la remediación de los pesticidas organoclorados, utilizando microorganismos tales como *Pseudomonas*, *Neisseria*, *Moraxella*, *Vibrio* y *Acinetobacter*, por mencionar algunos (Carrillo, Ruíz, & Yeomans, 2004; Orozco-Borbon et al., 2008). La adsorción electrónica con ayuda de cenizas de azúcar (Gupta & Ali, 2001), solo por mencionar algunos. Un método muy utilizado es el uso de fotocatálisis y particularmente la fotocatálisis heterogénea para la degradación de estos compuestos.

El campo de la fotocatálisis heterogénea ha ido incrementando su desarrollo en las últimas 4 décadas, principalmente en la generación de energía y remediación ambiental. La fotocatálisis en general es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. En la remediación ambiental se utiliza tanto en agua como en aire. En el campo ambiental se utilizan los fotocatalizadores para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos a través de procesos redox. (Ibhadon &

Fitzpatrick, 2013). Pero, ¿por qué ha tenido tanto auge la fotocatalisis? La sociedad consume gran cantidad de energía para hacer sus actividades, transporte, procesos industriales, refrigeración, calefacción o hasta para el confort, y lo que se utiliza principalmente para esto son petróleo y gas natural, energías que es conocido, son no renovables. Aparte de que se están escaseando con el tiempo provocan cambio climático debido a los gases que generan que a su vez son contaminantes. (*Heterogeneous Photocatalysis*, 2016)

La energía solar es casi inagotable, por lo que es una buena opción para utilizarse en actividades donde se utilicen energías no renovables. El problema de utilizar la energía solar es que se tiene baja densidad energética y depende notablemente de los cambios de clima así como de los cambios de día y noche, aunque hay formas de almacenar esta energía en otras, como la eléctrica. Una opción es almacenar la energía solar en compuestos químicos que puedan ser usados en su momento.

La fotocatalisis se basa en el uso de materiales capaces de absorber luz solar y generar un estado de separación de carga, comúnmente electrones y a su vez crear un hueco con carga positiva, siendo los semiconductores los materiales más utilizados debido a su estrecha banda prohibida, donde los electrones pasan de su banda de valencia a la banda de conducción, dejando el hueco positivo mencionado anteriormente en la banda de valencia, los electrones se mueven por la banda de conducción y de igual manera los huecos se mueven pero en sentido contrario a los electrones (Figura 4). Sin embargo algunos óxidos metálicos, calcogenuros y materiales carbonosos también tienen esa propiedad (*Heterogeneous Photocatalysis*, 2016).

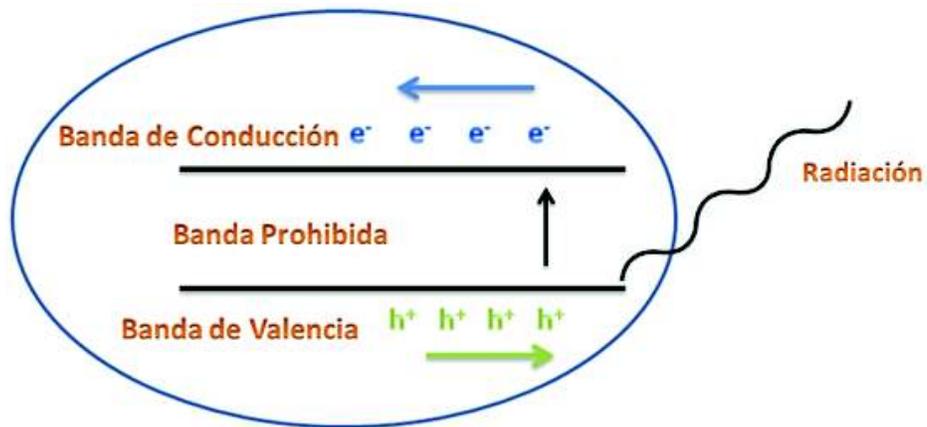


Figura 4. Esquema representativo de un fotocatalizador donde sus electrones de banda de valencia pasan a la de conducción al ser irradiados por radiación ultravioleta dejando huecos en la banda de valencia.

Uno de los fotocatalizadores más utilizados es el TiO_2 debido a su estrecha banda prohibida de 3.2 eV lo que equivale a 387 nm de longitud de onda en la radiación. Lo que ocurre en la fotocatalisis que ocasiona la degradación de compuestos orgánicos es que se forman radicales libres, para esto tienen que estar presente: el fotocatalizador, agua, oxígeno y la radiación para que se dé tal reacción redox.

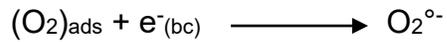
1.4.1 Reacciones en la fotocatalisis

A continuación se da una descripción de lo que ocurre en la degradación de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis.

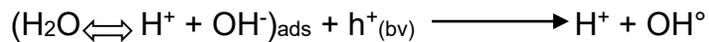
1.- Absorción de fotones de igual o mayor energía a la banda de prohibida del fotocatalizador



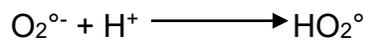
2.- El oxígeno adsorbido se reduce debido a los electrones en la banda de conducción generados por la radiación



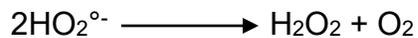
3.- Neutralización del grupo OH^- por los huecos en la banda de valencia lo que produce radicales libres OH°



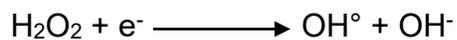
4.- Neutralización del $\text{O}_2^{\circ-}$ por protones



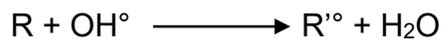
5.- Peróxido de hidrogeno transitorio forma y dismuta oxígeno



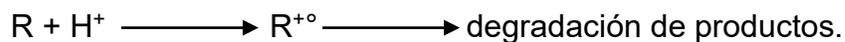
6.- Descomposición de H_2O_2 y segunda reducción del oxígeno



7.- Oxidación del compuesto orgánico atacado por el radical OH°



8.- Oxidación debido a los huecos



(Houas et al., 2001). La longitud de onda de 387 nm indica que para que el electrón cruce la banda prohibida tiene que irradiarse con radiación ultravioleta o con radiación de mayor energía. El problema con esto es que la mayor cantidad de radiación solar se encuentra en el rango del visible, por esto se han hecho estudios con semiconductores dopados con metales para disminuir el ancho de la banda prohibida y con ello requerir menos energía para lograr esta transición, pudiendo entonces funcionar con luz visible (Chaker, Cherif-Aouali, Khaoulani, Bengueddach, & Fourmentin, 2016).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

- Ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) al 99.9% de la casa comercial SIGMA-ALDRICH número de registro CAS: 16961-25-4, PM: 393.83.
- Nitrato de plata (AgNO_3) al $\geq 99\%$ de la casa comercial SIGMA-ALDRICH número de registro CAS: 7761-88-8, PM: 169.88.
- Dioctilsulfosuccinato de sodio ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$) (AOT) al 99% de la casa comercial SIGMA número de registro CAS: 577-11-7, PM: 444.55.
- Isooctano 2,2,4-trimetilpentano al $\geq 99\%$ de la casa comercial SIGMA-ALDRICH número de registro CAS: 540-84-1, PM: 114.23.
- Hidrazina (H_2NNH_2) de la casa comercial ALDRICH número de registro CAS: 302-01-2, PM: 32.05.
- 1-dodecanotiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) al $\geq 98\%$ de la casa comercial ALDRICH número de registro CAS: 112-55-0, PM: 202.40.
- Agua desionizada (H_2O) Milli-Q 18.2 Ω Direct-Q 3UV.
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) al 99.5% de la casa comercial FERMONT número de registro CAS: 67-64-1, PM: 58.05.
- SBA-15 sintetizado en el laboratorio basado en (Gómez-Cazalilla, Mérida-Robles, Gurbani, Rodríguez-Castellón, & Jiménez-López, 2007).
- 4,4'-DDD ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$) al 99.5% de la casa comercial Fluka Analytical Número CAS: 72-54-8, PM: 320.04.

2.2 Síntesis de nanopartículas de oro-plata

La síntesis de nanopartículas oro-plata se realizó según protocolo utilizado en trabajos realizados en el grupo de investigación, ver (López-Félix 2015). Los cambios realizados al protocolo son propios al escalamiento del proceso de síntesis.

Previo a la síntesis de nanopartículas se prepararon una solución de AOT 0.1 M en isooctano, otra de HAuCl_4 0.2 M en agua y una tercera de AgNO_3 0.2 M en agua. La preparación se hizo a temperatura de laboratorio (25 °C) y a 759.71 mm Hg.

Las síntesis de nanopartículas por microemulsiones se hicieron en frascos de vidrio de 250 mL a temperatura de laboratorio (25 °C) y a 759.71 mm Hg, empezando con una solución de AOT en isooctano 0.1 M, con un contenido de agua (W) equivalente a 10, considerando que $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$; los iones de oro y plata fueron introducidos al sistema a partir de soluciones de HAuCl_4 y de AgNO_3 en proporción 1:1 a una concentración de 0.4 mM. Se inició la reacción al adicionar el agente reductor, en este caso la hidracina en proporción metal reductor de 1:3. Tanto para parar el proceso como para estabilizar las nanopartículas, se añadió 1-dodecanotiol en razón de 10 μL por mL de suspensión.

Al añadir cada reactivo se hizo una agitación fuerte, siendo el reactivo para iniciar la reacción de reducción la hidracina y el último en añadirse el 1-dodecanotiol.

2.3 Soporte de las nanopartículas de oro-plata en SBA-15

Para soportar las nanopartículas de Au-Ag en sílice mesoporosa SBA-15, se ponen en contacto las partículas metálicas con el cerámico mesoporoso en una

relación de 2% p/p de metal. El sistema se mantiene en constante agitación, se añade acetona en proporción 1:1 en volumen para perturbar la microemulsión y depositar las nanopartículas en el cerámico mesoporoso. El sistema cerámico-nanopartículas precipita, se separa el sobrenadante y se hacen tres lavados con isooctano para extraer las nanopartículas libres del sistema de fotocatalisis.

2.4 Caracterización del fotocatalizador

2.4.1 Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora en un microscopio electrónico de transmisión, TEM por sus siglas en inglés, marca JEOL modelo JEM 2010F equipado con espectrómetro de dispersión de energía de rayos x, XEDS por sus siglas en inglés, y cámara CCD Orius 200 de Gatan, Inc.

También se realizaron estudios en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN en un microscopio de resolución atómica, marca JEOL modelo JEM-ARM200CF que opera en modo TEM y en modo STEM, equipado con espectrómetro XEDS, cámara CCD, espectroscopia por pérdidas de energía electrónica, EELS por sus siglas en inglés y contraste Z o campo oscuro anular de alto ángulo, HAADF por sus siglas en inglés.

Los polvos a estudiar se suspendieron en etanol dispersando con ultrasonido. Se depositaron 10 μ L de suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de

carbono (300 Mesh) y se dejó evaporar. Se dejaron a vacío por 24 horas y se observaron.

2.4.2 Análisis Termogravimétrico

Se hizo el análisis en un equipo de análisis termogravimétrico marca PerkinElmer modelo Pyris 1 TGA. Se pesaron entre 1.5 y 2 mg de muestra para medir la pérdida de masa en el rango de temperatura de 25 a 900 °C.

Para la determinación de las condiciones de tratamiento térmico del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 se tomaron 0.6 gramos del mismo, se secaron a 80 °C por 3 horas, de esta síntesis se tomaron 3 muestras de 0.2 gramos cada una. Se calentó una muestra a 200, otra a 250 y la tercera a 300 °C, por 3 horas para las tres muestras.

2.4.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó en el Centro de Nanociencias Micro y Nanotecnologías en el Instituto Politécnico Nacional. Se utilizó un equipo modelo XPert Pro de la marca Panalytical, equipado con detector Pixel y colimador paralelo. La resolución es de 0.0001 grados. Los sistemas estudiados por esta técnica son: el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 tratadas térmicamente a 200 °C y NpsAu-Ag separadas del sistema de soporte junto con el sobrenadante y sometidas a tratamiento térmico a 200 °C.

2.5 Estudios de Degradación por Fotocatálisis

2.5.1 Degradación de Naranja de Metilo

Para cuantificar la degradación del naranja de metilo se hizo una recta de calibración de la concentración de colorante en solución acuosa por medio de espectroscopia de UV-Vis. Se midieron 15 muestras con concentraciones de 0.03, 0.01, 0.20, 0.29, 0.65, 1.64, 2.29, 3.27, 9.812, 13.09, 16.37, 19.64, 22.91, 26.19 y 29.46 ppm.

El estudio de degradación por fotocatálisis se hizo en un fotorreactor Tekno-Lab MAG-200 equipado con una lámpara de mercurio de luz UV, de mediana presión, emisión 250-360 nm. Se prepararon 450 mL de solución de naranja de metilo en agua desionizada a 20 ppm. Se pesaron 0.15 gramos de catalizador y se añadieron a la solución. El sistema NpsAu-Ag/SBA-15 en solución de naranja de metilo, se mantuvo en agitación por 30 min sin irradiación, se tomó una alícuota de este sistema, marcada como tiempo cero, y se prendió la lámpara para iniciar con la irradiación tomando una alícuota a los 5, 10, 15, 25, 40, 55, 70, 85, 100, 115, 130, 145, 160 y 175 minutos. Posteriormente cada una de estas alícuotas se analizaron por espectroscopia UV-Vis y se analizaron las absorbancias obtenidas de acuerdo a la curva de calibración realizada para el naranja de metilo.

2.5.2 Degradación de 4,4'-Diclorodifenil dicloroetano, *p,p'*-DDD

Para cuantificar la degradación de *p,p'*-DDD se realizó una recta de calibración de la concentración de *p,p'*-DDD en una solución metanol-agua al 20% de metanol. Se utilizaron las siguientes concentraciones de *p,p'*-DDD: 28.80, 25.60, 22.40, 19.20, 16.00, 12.80, 9.60, 3.20, 1.60, 0.64, 0.29, 0.19, 0.10, 0.03 ppm.

El estudio de la degradación se hizo en el mismo fotorreactor Tekno-Lab MAG-200 con el mismo equipamiento descrito antes. Se prepararon 450 mL de solución de metanol en agua desionizada al 20% con 20 ppm de *p,p'*-DDD. Se pesaron 0.15 gramos de catalizador y se añadieron a la suspensión. El sistema NpsAuAg/SBA-15 en la suspensión de estudio se mantuvo 30 min. en agitación sin irradiación con la lámpara como periodo de adsorción. Sin embargo, se observó que ya había degradación para este tiempo por lo que también se estudió la degradación para el *p,p'*-DDD tomando la primera muestra (tiempo cero) justo después de añadir el catalizador a la solución conteniendo *p,p'*-DDD, alrededor de 10 segundos. Posteriormente se tomaron muestras cada 5 minutos hasta los 45 min a los 30 min se prendió la lámpara.

2.6 Espectroscopía UV-Visible

Para las mediciones de absorbancia en UV-Vis se utilizó el espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 20, con este se obtuvieron las curvas de calibración tanto del naranja de metilo como del *p,p'*-DDD. Con las curvas de calibración se obtuvieron las concentraciones de las alícuotas obtenidas durante la degradación. Para el naranja de metilo se utilizó como blanco agua desionizada, y para el *p,p'*-DDD se usó metanol/agua al 20%.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Síntesis y caracterización de las Nanopartículas Au-Ag y, preparación y caracterización del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15

3.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro-plata

Se hizo la síntesis de nanopartículas de oro-plata basándose en el trabajo previo en el grupo de investigación (López, 2015). Los cambios introducidos al proceso de síntesis son el escalamiento a 100 mL de nanopartículas en suspensión para obtener una cantidad suficiente para la preparación de un sistema fotocatalizador soporte-nanopartículas. La diferencia observada respecto del trabajo mencionado es que en la síntesis hay precipitación de las nanopartículas. Por visualización macroscópica se observa aglomeración entre ellas, dicha aglomeración desaparece después de agitación vigorosa por lo que se tiene que afinar la síntesis a esta escala. Se tomaron muestras de la suspensión y el precipitado y se observaron en TEM. El sistema de NpsAu-Ag presenta una población con polidispersidad de tamaños. En la parte del sobrenadante, Fig. 5, se observa una población con relativa homogeneidad en tamaño con diámetros de 5.32 ± 1.04 nm similares a las estudiadas en (López, 2015):

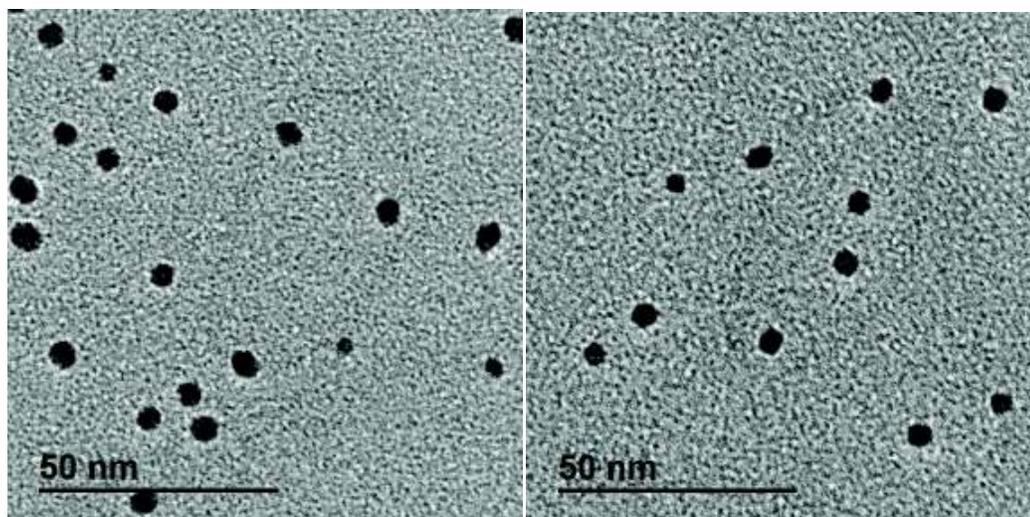


Figura 5. Micrografías por TEM del sobrenadante obtenido en la síntesis de NpsAu-Ag mostrando con relativa homogeneidad en tamaño con diámetros de 5.32 ± 1.04 nm similares a las estudiadas en (López, 2015).

Por otra parte, la observación del precipitado mostró la presencia de nanopartículas con alta polidispersidad en tamaños destacándose la presencia de una gran cantidad de partículas menores a 3 nm, Figura 6.

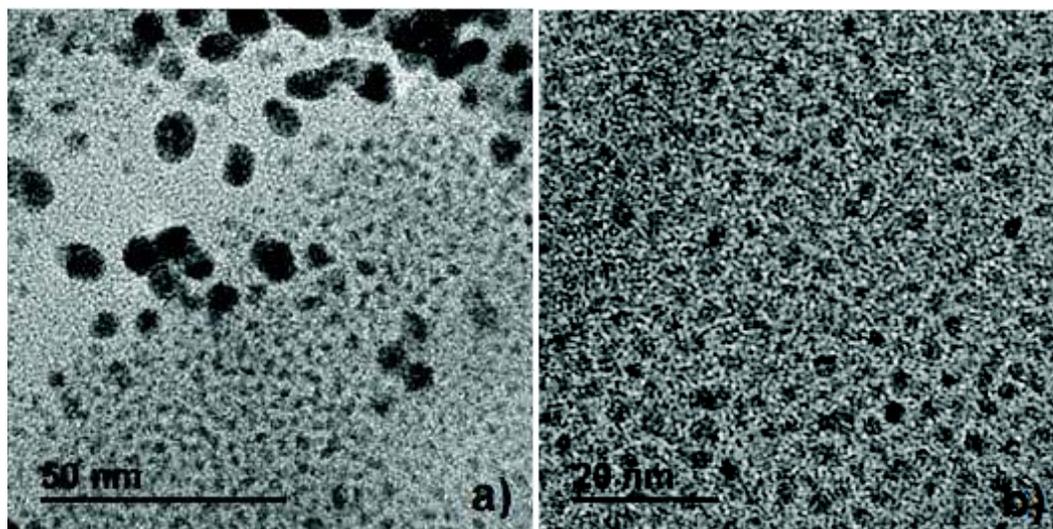


Figura 6. Micrografías por TEM del precipitado de la síntesis de NpsAu-Ag mostrando una polidispersidad de tamaños mayor con respecto a las observadas en el sobrenadante.

3.1.2 Sílice mesoporosa SBA-15 como soporte de nanopartículas Au-Ag

Las nanopartículas sintetizadas se soportaron en sílice mesoporosa y se observaron en TEM, los resultados se muestran en la Figura 7. En las micrografías de los incisos a y b se observa como las nanopartículas se encuentran tanto sobre el soporte de sílice mesoporosa como fuera de él. Con el propósito de tener a las nanopartículas únicamente asociadas al soporte se implementaron varios procesos de lavado del sistema, quedando finalmente el propuesto en el capítulo anterior, punto 2.3. En el inciso c y d de la Figura 7 se presentan micrografías representativas del sistema de fotocatalisis preparado según se reporta en el punto 2.3 antes mencionado. Se puede observar que las nanopartículas se encuentran exclusivamente en el soporte aunque no puede concluirse si están sobre la superficie del soporte y/o al interior de los canales de la mesoestructura de la sílice.

También se encontraron diversas zonas donde las NpsAu-Ag no se observan con nitidez lo que atribuimos a la presencia de moléculas orgánicas, en este caso principalmente de 1-dodecanotiol ya que el Aerosol OT se eliminó en gran medida con los lavados. Se pueden apreciar también los canales de microporos que forma la SBA-15, en la Figura 7 inciso c se observa de mejor manera debido a la perspectiva de observación.

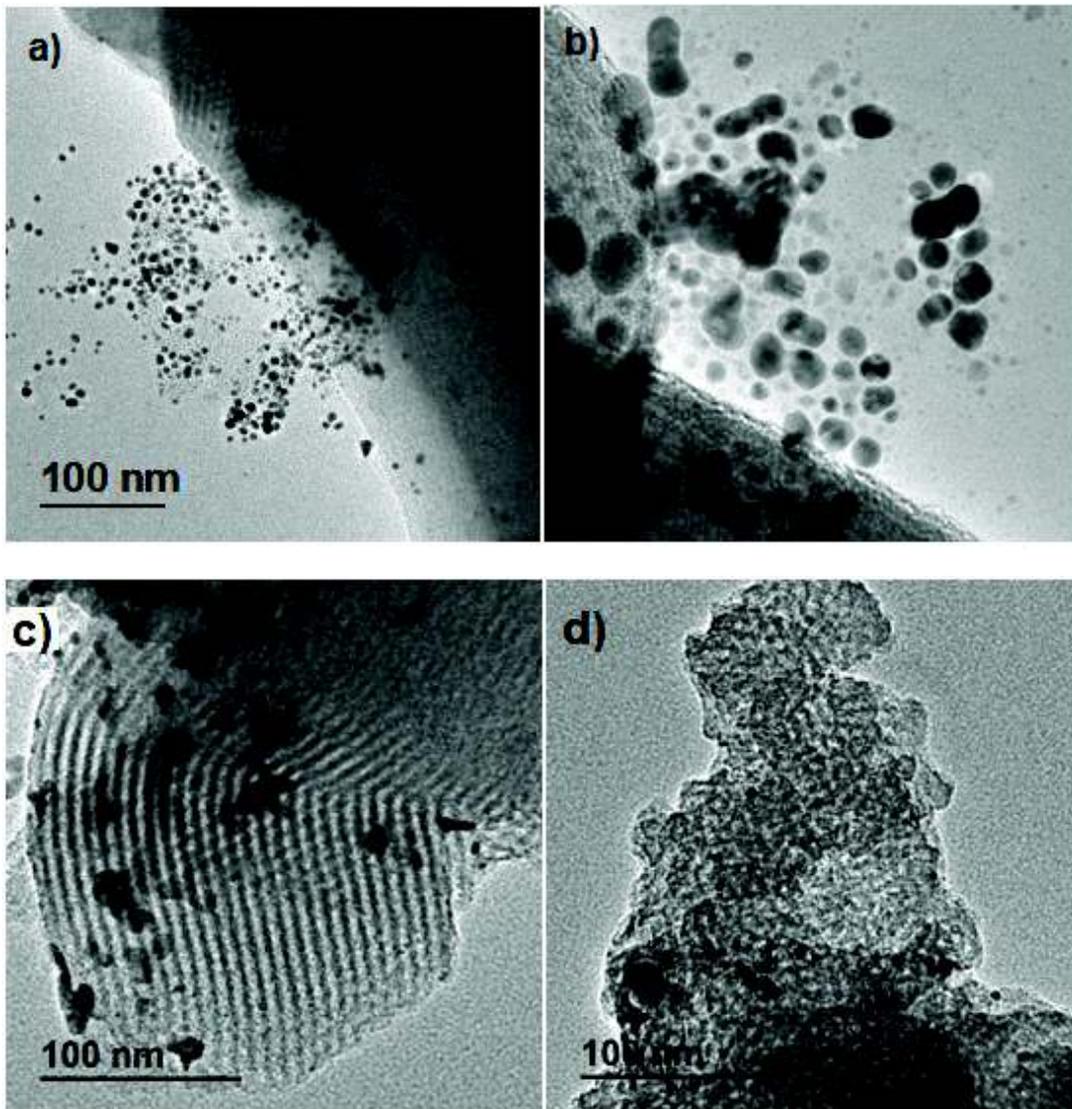


Figura 7. Micrografías por TEM del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 donde en a) y b) se muestran micrografías representativas de las pruebas iniciales con una variación en los lavados y en c) y d) las representativas siguiendo el protocolo final del soportado.

3.1.3 Análisis termogravimétrico

Se hizo análisis termogravimétrico (TGA) para conocer a que temperatura se degrada el material orgánico que se encuentra asociado al sistema fotocatalizador debido a que se utilizan para la síntesis: Aerosol OT y 1-dodecanotiol. La función

del 1-dodecanotiol es estabilizar las nanopartículas y mantenerlas dispersas en el medio de dispersión ya que, el azufre forma un enlace coordinado con el oro y la plata, esto evita el contacto entre las nanopartículas, por lo tanto disminuye la coalescencia entre las mismas. Sin embargo, una vez en el soporte, las nanopartículas protegidas en su superficie por estas moléculas podrían presentar menor actividad catalítica por lo tanto tendrían menor rendimiento al momento de la fotodegradación de moléculas orgánicas. Una forma de eliminar las moléculas orgánicas de la superficie de las nanopartículas es sometiéndolas a tratamiento térmico. El análisis termogravimétrico se realizó tanto para el soporte solo como para las nanopartículas y el sistema soporte-nanopartículas: TGA de SBA-15, NpsAu-Ag y NpsAu-Ag/SBA-15. Los resultados se presentan en las Figuras 8, 9 y 10 respectivamente de 25 a 900 °C. En la Figura 8 se observa un ligera disminución de masa aproximadamente a los 100 °C esto puede ser debido a humedad, sin embargo no se observa alguna otra pérdida de masa más adelante por lo que se puede intuir que el soporte SBA-15 no tiene compuestos orgánicos asociados.

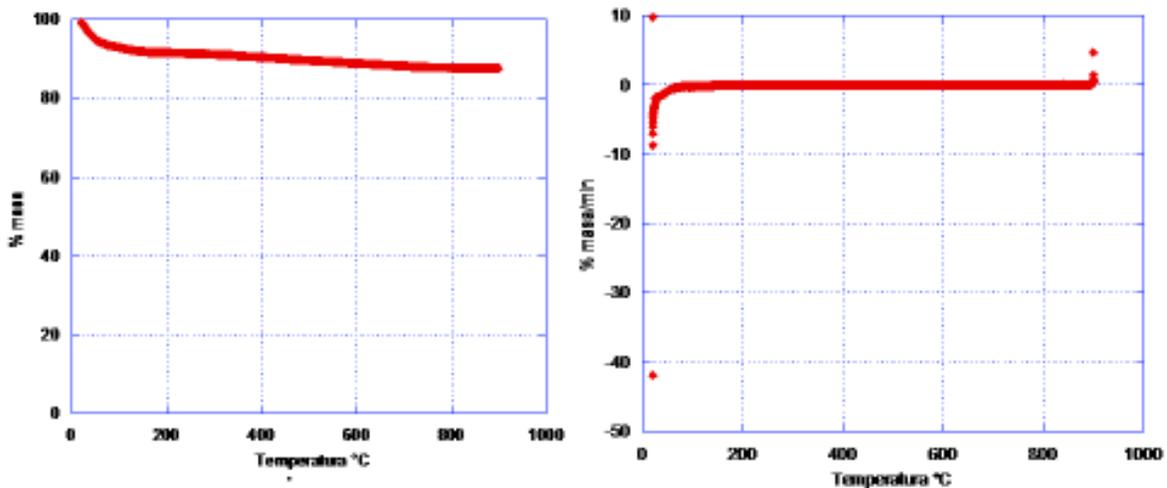


Figura 8. Gráfica obtenida del TGA de SBA-15 en el rango de temperatura de 25 a 900 °C y su respectiva derivada. No se observa una pérdida de masa aparte de la humedad.

Para el sistema de nanopartículas Au-Ag, Figura 9, el estudio por TGA presenta dos pérdidas de masa: una antes de los 100 °C, esta puede atribuirse isooctano, solvente utilizado para la síntesis de nanopartículas y humedad, también se ve una segunda pérdida de masa en aproximadamente 250 °C, lo cual se le atribuye al 1-dodecanotiol que protege las nanopartículas.

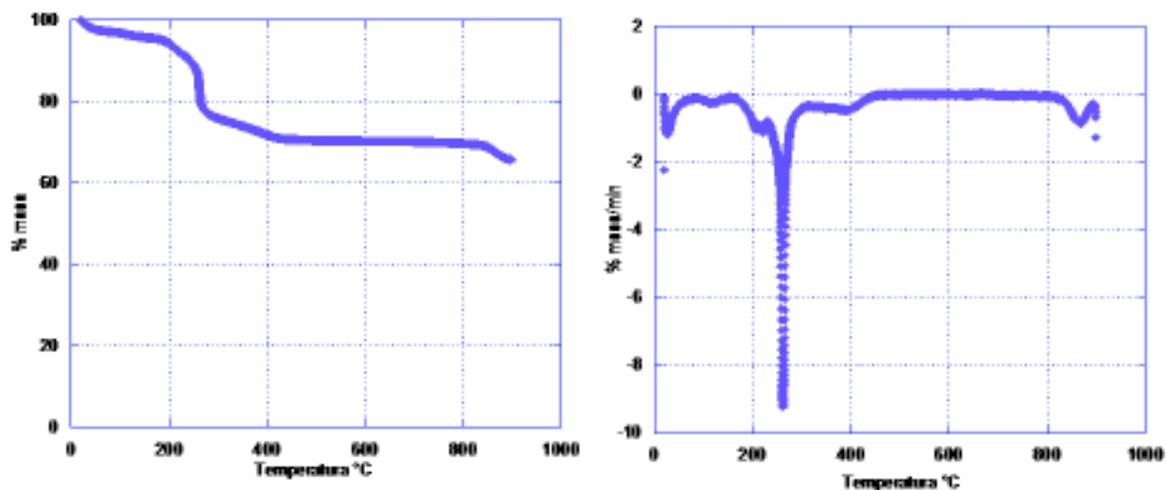


Figura 9. Gráfica de TGA de NpsAu-Ag y su correspondiente derivada en el rango de temperatura de 25 a 900 °C.

Para el sistema soporte-nanopartículas, NpsAu-Ag/SBA-15, el TGA presenta una pequeña disminución de masa antes de los 100 °C, Figura 10, debido a la pérdida de isooctano y humedad, también presenta pérdida de masa a los 250 °C aproximadamente. En este caso es menor pérdida de masa respecto al sistema NpsAu-Ag, esto es debido a la cantidad de material orgánico presente en cada uno de los sistemas: para nanopartículas solas, cada nanopartícula trae consigo cierta cantidad de material orgánico en su superficie mientras que en el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 es mayor la cantidad de SBA-15 respecto a la cantidad de NpsAu-Ag por lo que disminuye la cantidad de AOT y de 1-dodecanotiol.

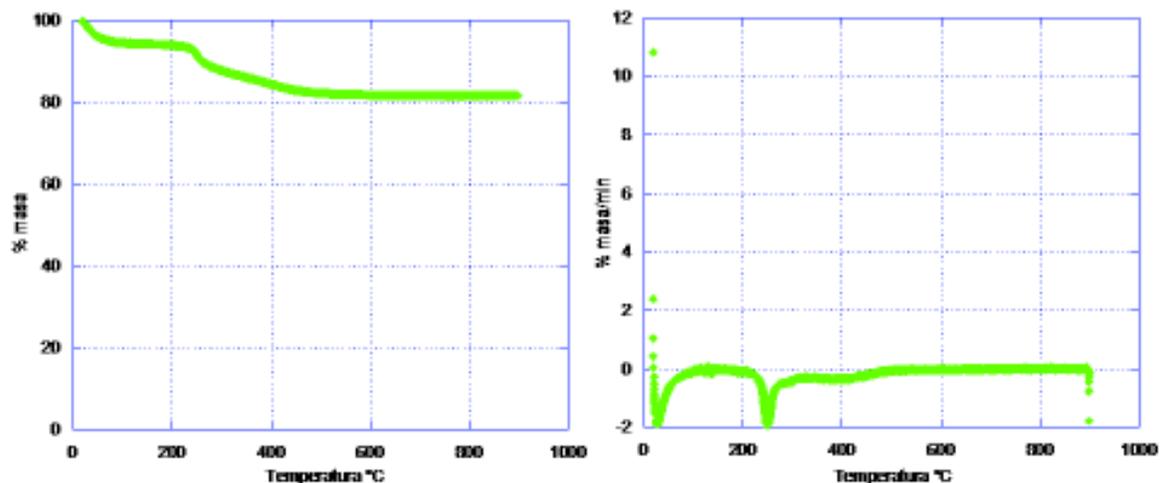


Figura 10. Gráfica de TGA de NpsAu-Ag/SBA-15 en el rango de temperatura de 25 a 900 °C.

A partir de estos resultados se definieron condiciones de tratamiento térmico para el estudio, tanto caracterización como de comportamiento en fotocátalisis, del fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15: secado del sistema fotocatalizador por tres horas a 80 °C, posteriormente separación de tres alícuotas para tratamiento térmico a 200 °C, 250 °C y 300 °C. Bajo estas condiciones, los resultados de TGA para el fotocatalizador presentan ausencia de material orgánico en todos los casos. Los resultados se presentan en cada uno de los apartados de los estudios de degradación del fotocatalizador.

3.1.4 Caracterización por TEM-HAADF del sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15

A partir del estudio de microscopía electrónica modo TEM del fotocatalizador, no es clara la ubicación de las nanopartículas Au-Ag en el soporte SBA-15 por esta razón se realizaron estudios por microscopía electrónica modo STEM, más

precisamente por TEM-HAADF. Los estudios se realizaron para la muestra de fotocatalizador con tratamiento térmico a 200 °C. Los resultados observados en la Figura 11 muestran que las nanopartículas metálicas se encuentran ubicadas en diferentes niveles del soporte, por un lado observamos nanopartículas con nitidez y brillantez propia de un material con mayor densidad electrónica que el material que le rodea, son las nanopartículas metálicas sobre la superficie del soporte. También observamos nanopartículas con menor nitidez y brillantez que las primeras pero con mayor brillantez que el material mesoestructurado que las soporta, estas posiblemente están entre capas del soporte y/o en los poros de la mesoestructura del soporte.

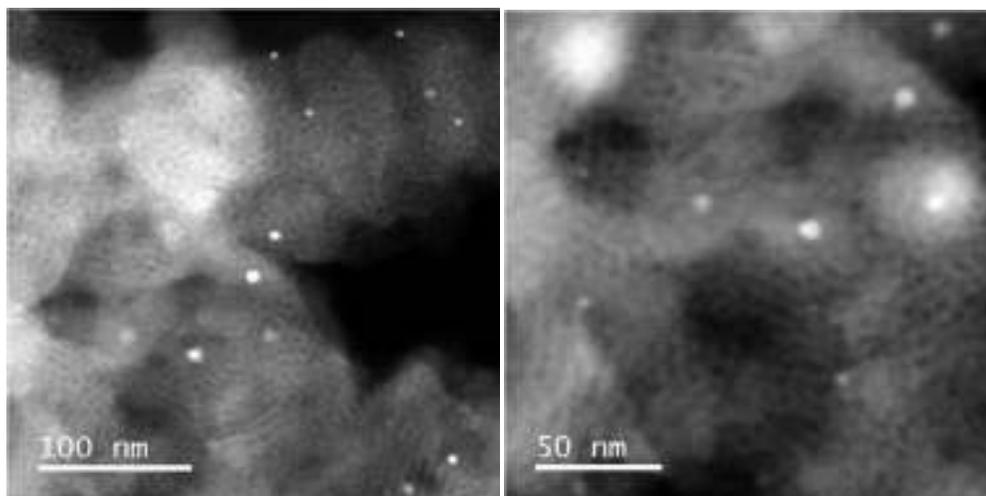


Figura 11. Micrografías por STEM en modo de contraste Z del sistema NpsAuAg/SBA-15 calentado a 200 °C después del soportado.

3.1.5 Estudio estructural en volumen de las NpsAu-Ag y del fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 por difracción de rayos X

Se realizó el estudio estructural de las NpsAu-Ag y del fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 por difracción de rayos X para un sistema de preparación de muestra de

fotocatalizador según el apartado 2.4.3, de esta muestra se separaron: el precipitado de NpsAu-Ag/SBA-15 y, aparte, el aglomerado de NpsAu-Ag restante mas el sobrenadante. Para ambas muestras se evaporaron los solventes y fueron tratadas térmicamente a 200 °C según el apartado 2.4.3. En la Figura 12 se presentan los patrones de difracción de rayos X, en (a) para el aglomerado de NPs Au-Ag y en (b) para el sistema de fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15. El patrón de difracción para el aglomerado de partículas presenta diferentes fases cristalinas del material sintetizado y del sistema de reacción: se observan los picos a 38.3° y 44.6° de 2θ característicos de una aleación Au-Ag, corresponden a los planos (111) y (002) respectivamente de una fase cristalina cúbica centrada en las caras, fcc, [JCPDS No. 60-4771]; se observan picos para 2θ igual a 27.5°, 37.8°, 45.6° y 56.6° que corresponden a los planos (111), (002), (022) y (222) respectivamente de una fase cristalina cúbica centrada en las caras, fcc [JCPDS No. 16-9462] de NaCl, este material se atribuye a productos de la reacción ya que el Na y el Cl están presentes a partir del surfactante AOT y del precursor de oro, HAuCl₄. Aparecen también dos picos a 2θ igual a 32.3° y 54.9° que corresponde a los planos (111) y (022) respectivamente de una fase cristalina cúbica centrada en las caras para Ag₂O [JCPDS No. 17-4089]. Se observa también una banda ancha alrededor de 2θ igual a 23° atribuible a SiO₂ amorfo, además se observan picos a bajo ángulo, 2θ igual a 3.1° y 2.1° [JCPDS No. 51-1591] y [JCPDS No. 50-0511] respectivamente, ángulos atribuibles a distancias características de la estructura mesoporosa del SiO₂ en su forma SBA-15. Para el sistema de fotocatalizador NpsAuAg/SBA-15, las señal predominante es la banda ancha del SiO₂ amorfo además de los picos a bajo ángulo, sin embargo, se observan también los picos correspondientes a los planos

(111) y (002) de la estructura fcc de la plata. Cabe notar que aunque no se obtuvieron resultados cuantitativos sobre la proporción de NpsAu-Ag en el soporte y que como máximo el sistema podría tener 2% de NpsAu-Ag, al observar los patrones de difracción del sistema fotocatalizador y de las NpsAu-Ag y tomando en cuenta la observación de la gran cantidad de Nps que quedan en el sobrenadante del sistema de reacción del proceso de lavado, es probable que se tenga menos de 1% de NpsAu-Ag en el sistema fotocatalizador.

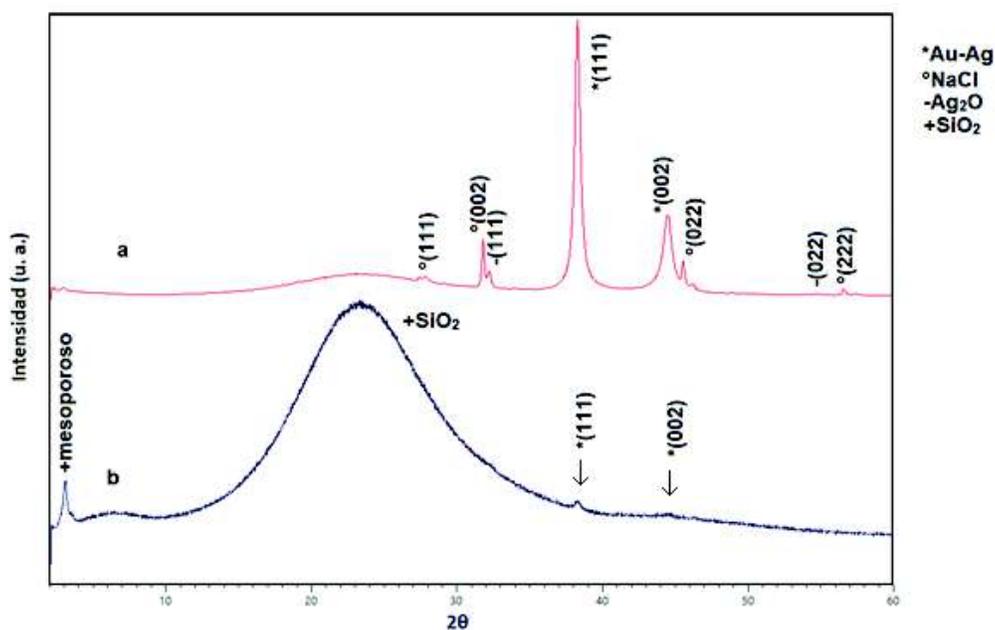


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de NpsAu-Ag y NpsAu-Ag/SBA-15.

3.2 Estudios de Degradación de Naranja de Metilo y de p,p' -DDD Mediante Fotocatálisis

3.2.1 Estudio de degradación de naranja de metilo

3.2.1.1 Curva de calibración de naranja de metilo

La curva de calibración de naranja de metilo se presenta en la Figura 13 obteniendo una R^2 aceptable de 0.9997. Esta curva de calibración se utilizó para

obtener la concentración de naranja de metilo en cada una de las alícuotas del sistema de degradación y obtener los porcentajes de degradación del naranja de metilo.

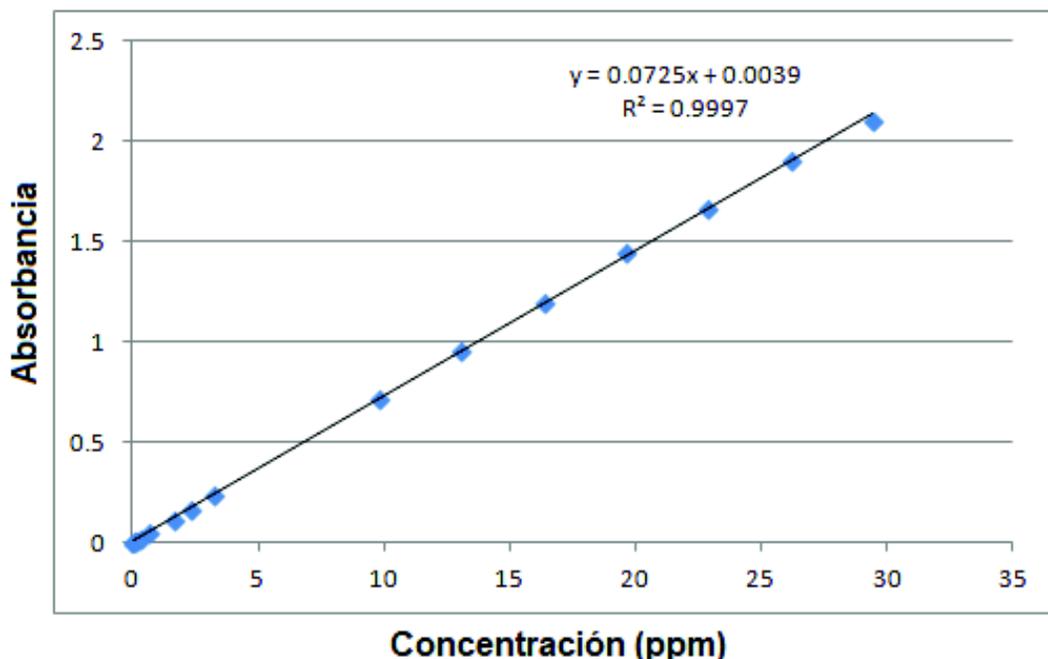


Figura 13. Recta de calibración del naranja de metilo de 15 muestras con concentraciones de 0.03 a 29.46 ppm.

3.2.1.2 Degradación con sistema fotocatalizador de Au-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico a 300 °C

Para el sistema, el estudio por TGA se presenta en la Figura 14 b, se observa que a temperaturas menores a los 100 °C hay una disminución de la masa, esto es debido a la humedad que tenía la muestra, inherente al ambiente. Después no hay un cambio significativo que muestre la pérdida de material en el intervalo de 25 °C a 900 °C. Esto indica la ausencia de compuestos orgánicos, por lo que se concluye que calentar a 300 °C por 3 horas el sistema elimina las moléculas orgánicas del material. Este resultado es compatible con lo mostrado en las Figuras 9 y 10 ya que

T=300 °C es una temperatura mayor que la temperatura donde se presenta la segunda pérdida de masa en los estudios presentados anteriormente. El estudio por TEM, Figura 14 a del sistema fotocatalizador tratado a 300 °C revela que las nanopartículas se encuentran abundantemente distribuidas sobre el soporte con diversidad de tamaños destacándose una gran cantidad de partículas muy pequeñas que podrían estar incluso al interior de los poros del soporte mesoporoso. El microanálisis químico por TEM-XEDS, Figura 14 incisos c y d muestra la presencia de ambos metales en las nanopartículas soportadas.

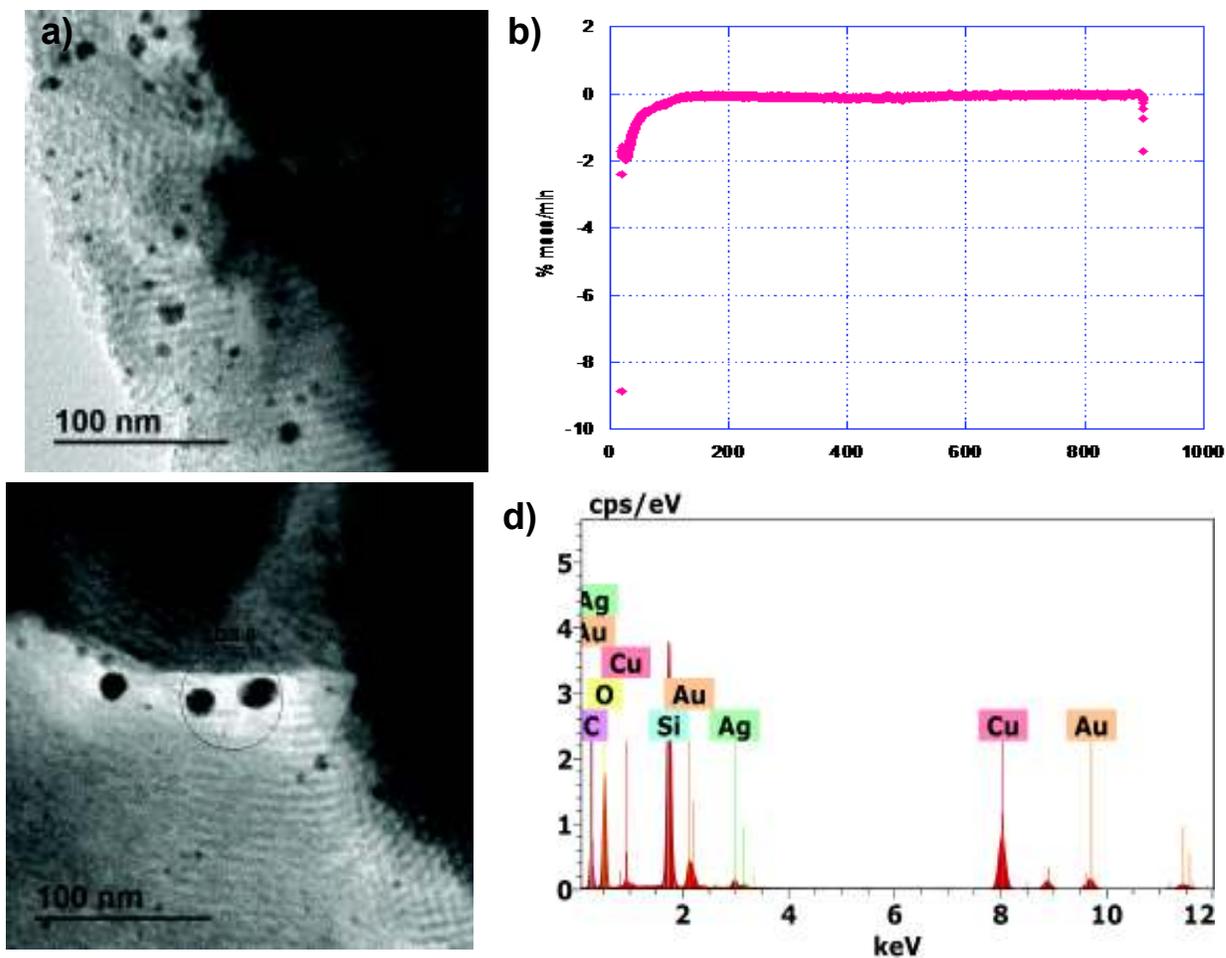


Figura 14. Análisis de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico de 300 °C: a) micrografía, b) derivada de TGA, c) micrografía con área señalada de donde se hizo el EDS mostrado en d).

La degradación del naranja de metilo con este sistema fotocatalizador presenta una disminución en concentración de naranja de metilo desde 20.55 ppm hasta 1.19 ppm en un tiempo de 180 min, Figura 15. El porcentaje de degradación para este tiempo fue de 94.21%. El comportamiento en porcentaje de degradación se presenta en la Figura 15.

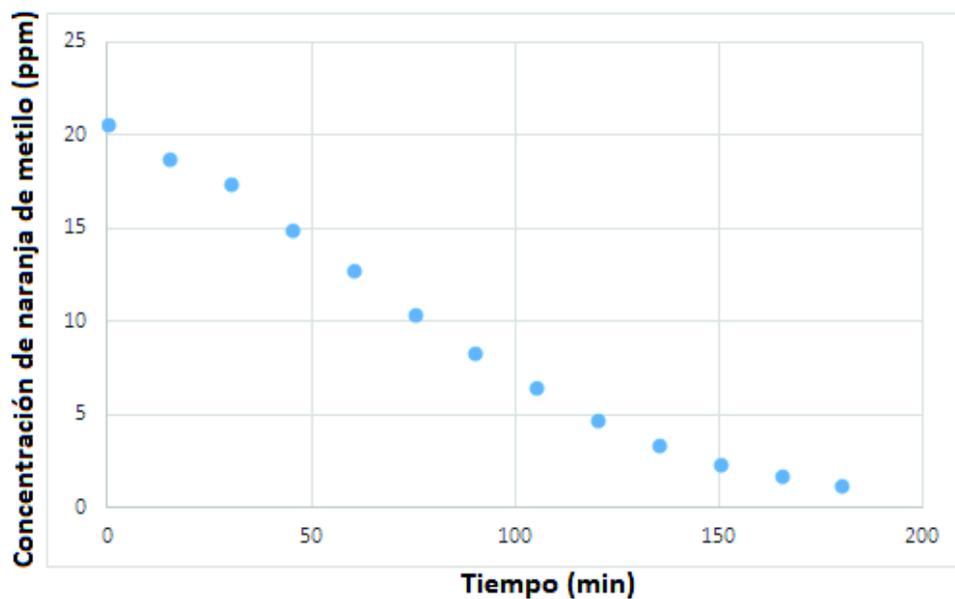


Figura 15. Gráfica de disminución de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 300 °C.

La cinética de reacción para la degradación con este sistema fotocatalizador se ajusta a una cinética de reacción de cero orden hasta un tiempo de 105 min, cuando la degradación ha alcanzado 6.48 ppm, equivalente al 68.48% de degradación de naranja de metilo. Figura 16.

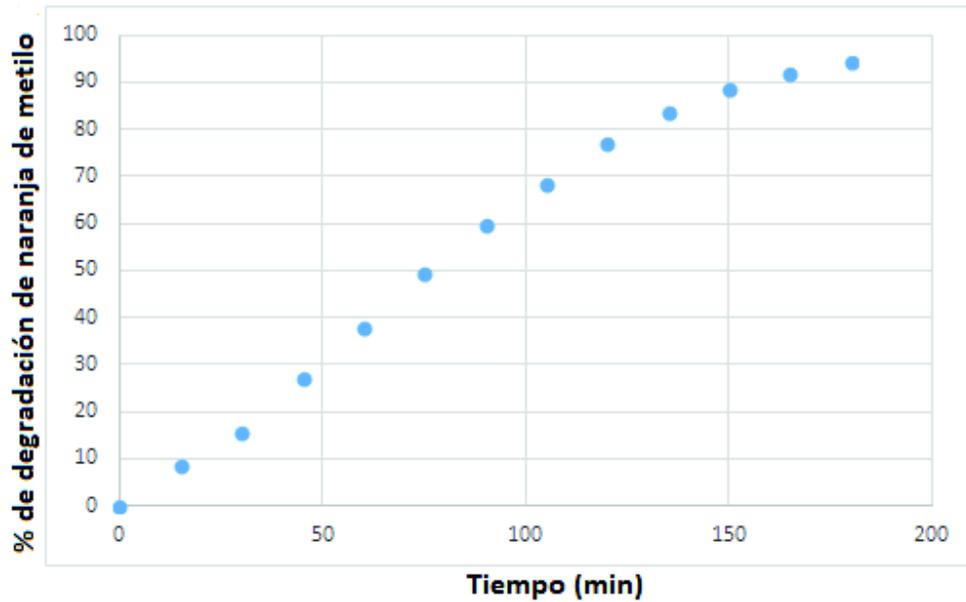


Figura 16. Gráfica de porcentaje de porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 300 °C.

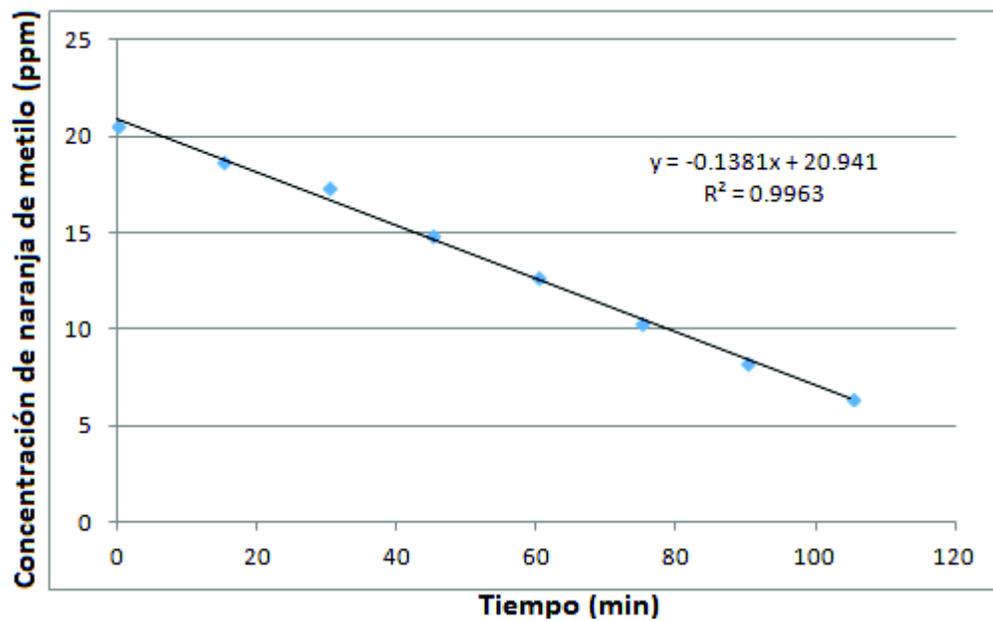


Figura 17. Cinética de reacción de concentración en ppm con respecto al tiempo con NpsAu-Ag/SBA-15 a 300 °C.

3.2.1.3 Degradación con un sistema fotocatalizador de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico a 250 °C

Para este sistema, el estudio por TGA obtenido de las NpsAu-Ag/SBA-15 calentado a 250 °C se muestra en la Figura 18 inciso b, se muestra que a temperaturas menores a 100 °C hay un decremento en la masa del material, después de 100 °C no hay un cambio significativo en la masa del material por lo que concluimos que el tratamiento térmico a 250 °C realizado al fotocatalizador es suficiente para eliminar las moléculas orgánicas presentes en el sistema de reacción. El estudio por TEM realizado al fotocatalizador tratado a 250 °C, Figura 18 inciso a reveló que se tiene una abundante distribución de nanopartículas soportadas en la SBA-15, similar al sistema fotocatalizador tratado a 300 °C. De igual manera, el microanálisis químico por TEM-XEDS, Figura 18 incisos c y d revela la presencia de ambos metales en las nanopartículas soportadas en la SBA-15.

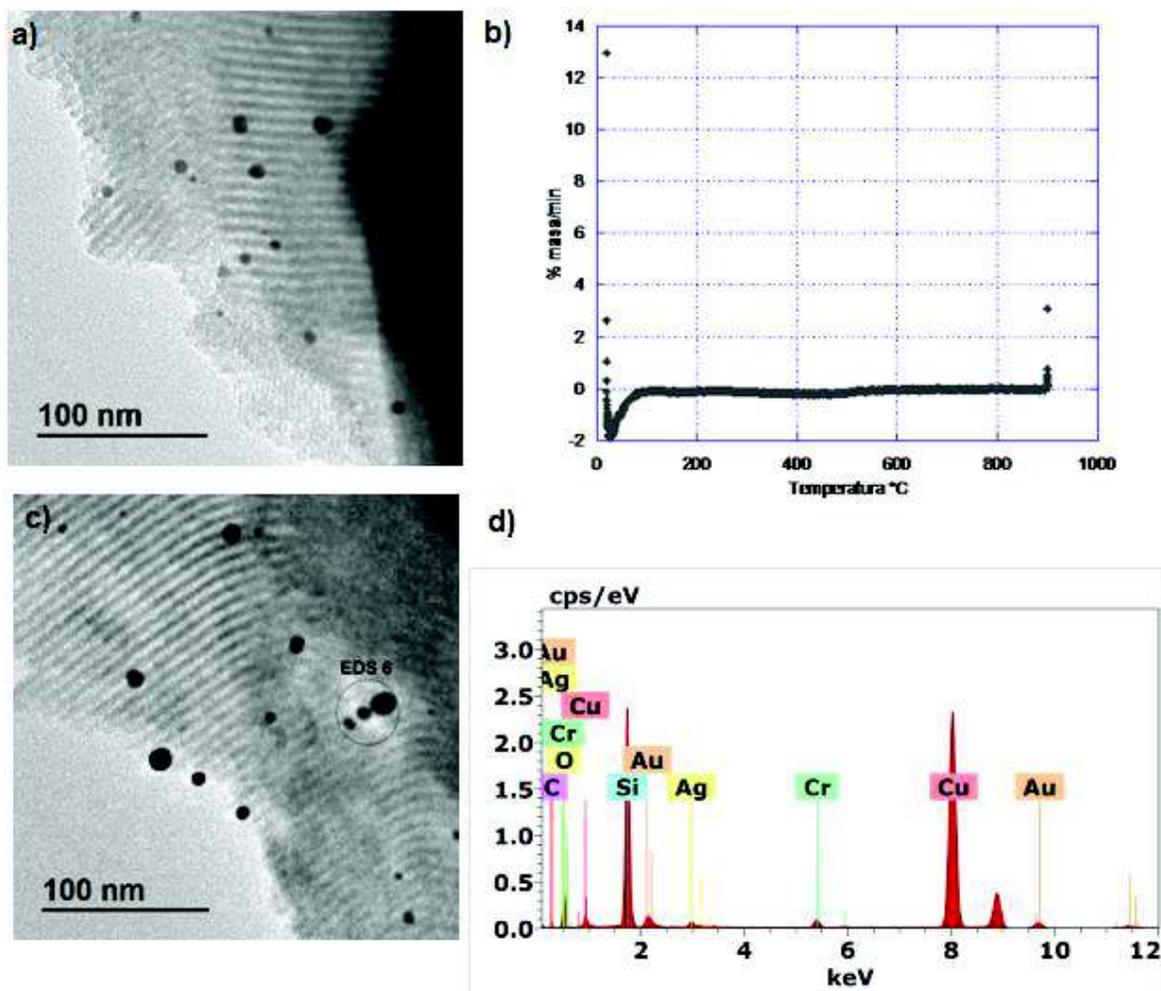


Figura 18. Análisis de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico de 250 °C: a) micrografía, b) derivada de TGA, c) micrografía con área señalada de donde se hizo el EDS mostrado en d).

La degradación del naranja de metilo con el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 tratado térmicamente a 250 °C presenta una disminución en concentración de naranja de metilo desde 20.72 ppm hasta 0.69 ppm para un tiempo de 180 minutos, Figura 19, representando un 96.66% de degradación de naranja de metilo. El comportamiento en porcentaje de degradación se presenta en la Figura 20. La cinética de reacción para la degradación con este sistema fotocatalizador se ajusta

a una cinética de reacción de orden cero hasta un tiempo de 105 minutos, cuando la degradación ha alcanzado 3.40 ppm, equivalente a 83.58% de degradación de naranja de metilo. Figura 21.

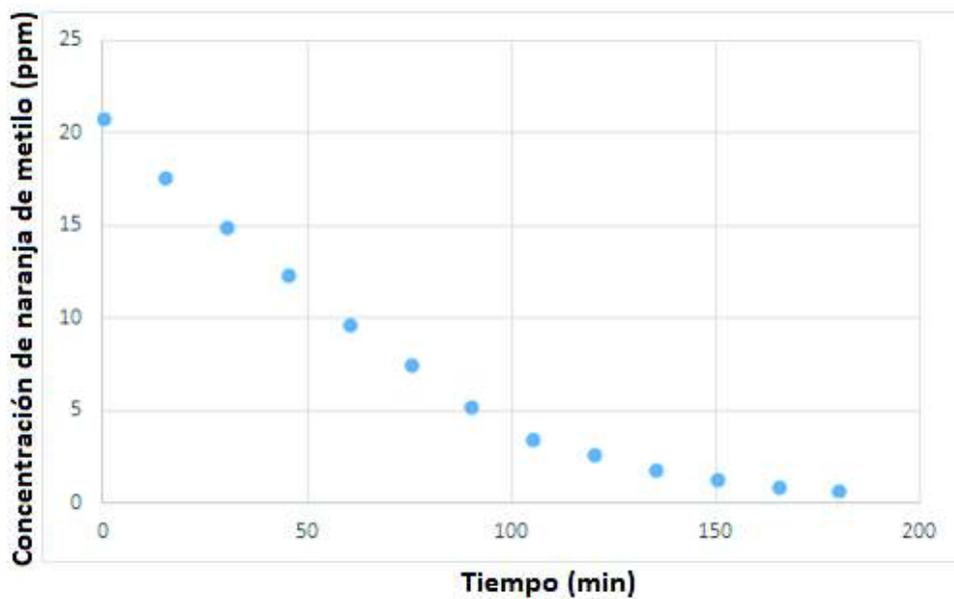


Figura 19. Gráfica de disminución de de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 250 °C.

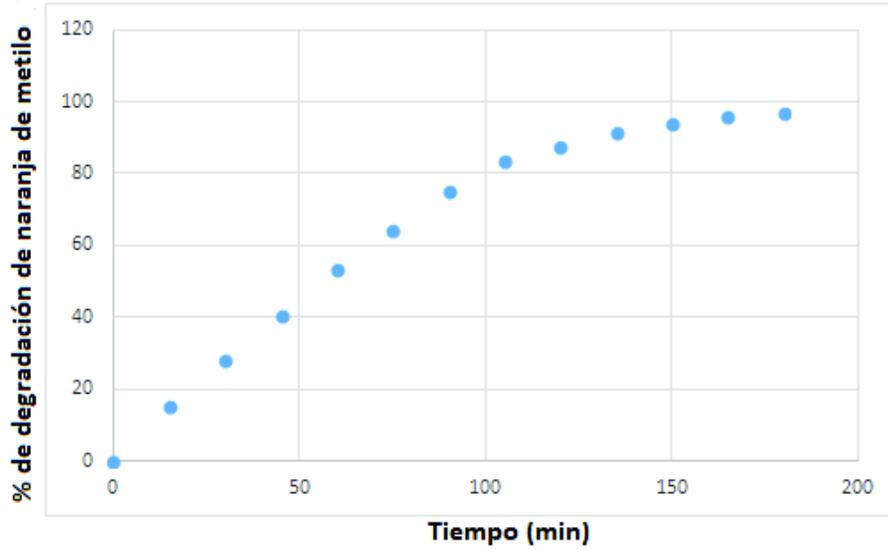


Figura 20. Gráfica de porcentaje de porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 250 °C.

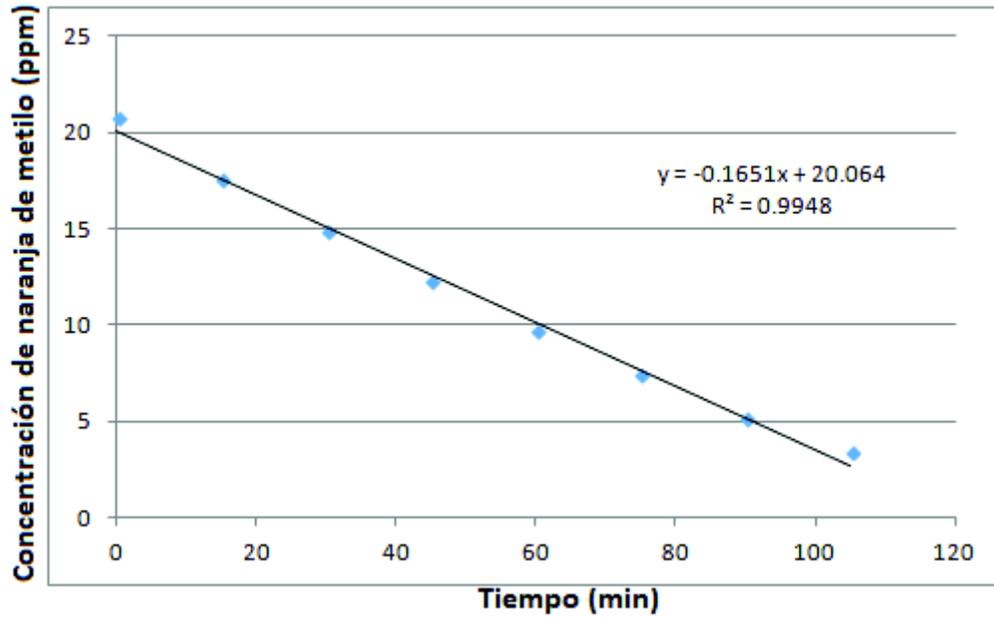


Figura 21. Cinética de reacción de concentración en ppm con respecto al tiempo con NpsAu-Ag/SBA-15 a 250 °C.

3.2.1.4 Degradación con un sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico a 200 °C

El estudio por TGA obtenido para el sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 tratado térmicamente a 200 °C se presenta en la Figura 22. Puede observarse que, aunque la temperatura de tratamiento térmico es una temperatura menor que la temperatura de máxima degradación de las moléculas orgánicas, las tres horas de tratamiento son suficientes para eliminar las moléculas orgánicas, de nuevo el TGA solo presenta pérdida de masa a temperaturas cercanas a los 100 °C. No se observa cambio significativo en pérdida de masa en el intervalo de temperatura entre 100 °C y 900 °C. Este resultado permite utilizar este sistema fotocatalizador en la degradación de las moléculas orgánicas en estudio.

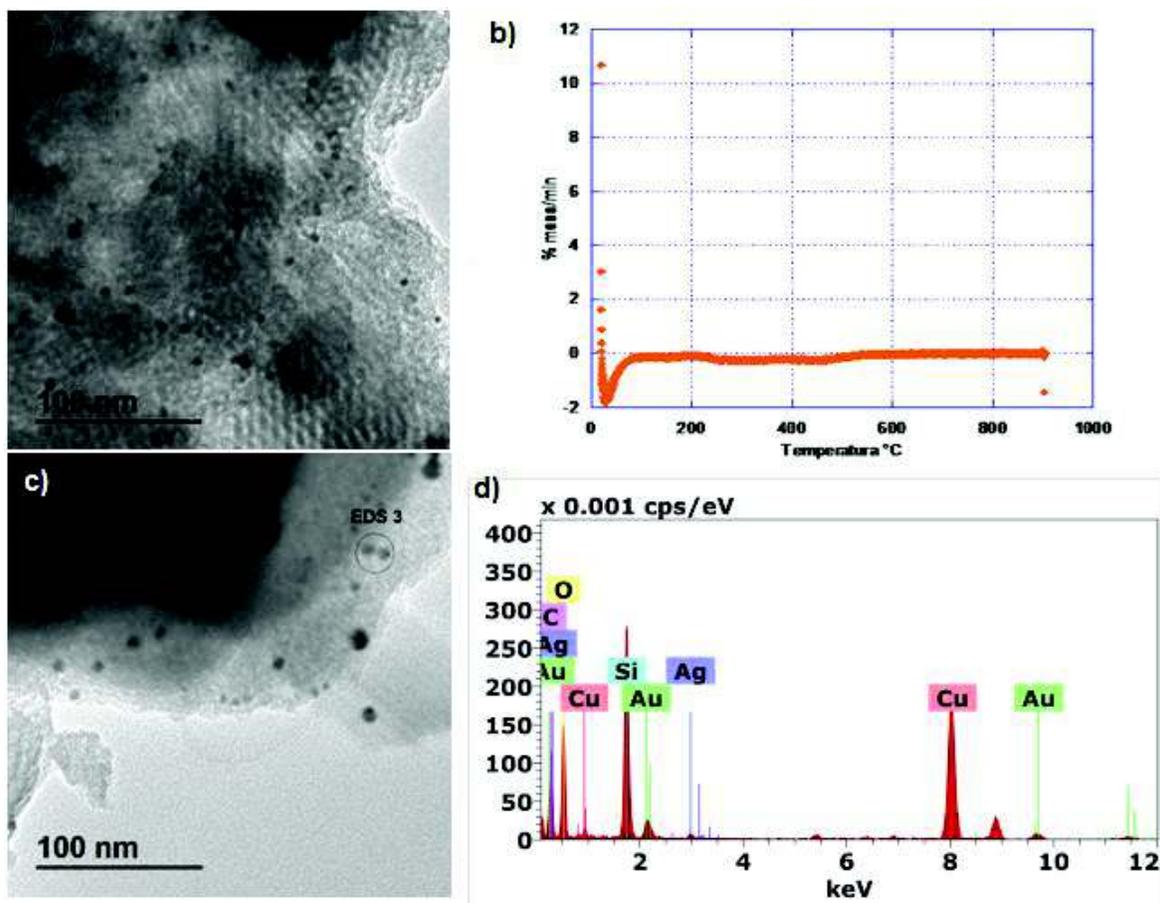


Figura 22. Análisis de NpsAu-Ag/SBA-15 con tratamiento térmico de 200 °C: a) micrografía, b) derivada de TGA, c) micrografía con área señalada de donde se hizo el EDS mostrado en d).

La degradación del naranja de metilo con el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 tratado térmicamente a 200 °C presenta una disminución en concentración de naranja de metilo desde 20.07 ppm hasta 0.23 ppm para un tiempo de 180 minutos, Figura 23, representando un 98.86% de degradación de naranja de metilo. El comportamiento en porcentaje de degradación se presenta en la Figura 24. La cinética de reacción para la degradación con este sistema fotocatalizador se ajusta a una cinética de reacción de orden cero hasta un tiempo de 105 minutos, cuando

la degradación ha alcanzado 1.17 ppm, equivalente a 94.19% de degradación de naranja de metilo, Figura 25.

El sistema fotocatalizador NpsAu-Ag/SBA-15 que presenta mejores resultados es el tratado térmicamente a 200 °C, ver Tabla 1. Esto puede deberse a que al tratar a mayor temperatura el sistema, las nanopartículas tiendan a oxidarse y por lo tanto presenten menor actividad catalítica. Sin embargo, no se descarta que otros fenómenos pudieran estar presentes, por ejemplo, cambios en la estructura o proporción de la aleación Au-Ag en las nanopartículas que cambie la sinergia en la actividad catalítica de la aleación oro-plata. En estudios previos (López-Félix, 2015) se observó que las NpsAu-Ag preparadas similarmente a las de este estudio presentan heterogeneidad química, dicha heterogeneidad química podría estar cambiando con respecto a los tratamientos térmicos realizados, redundando en cambios de estructura o proporción en las nanopartículas en aleación, por lo tanto presentando un comportamiento relativamente diferente en cuanto a actividad en la degradación de las moléculas orgánicas.

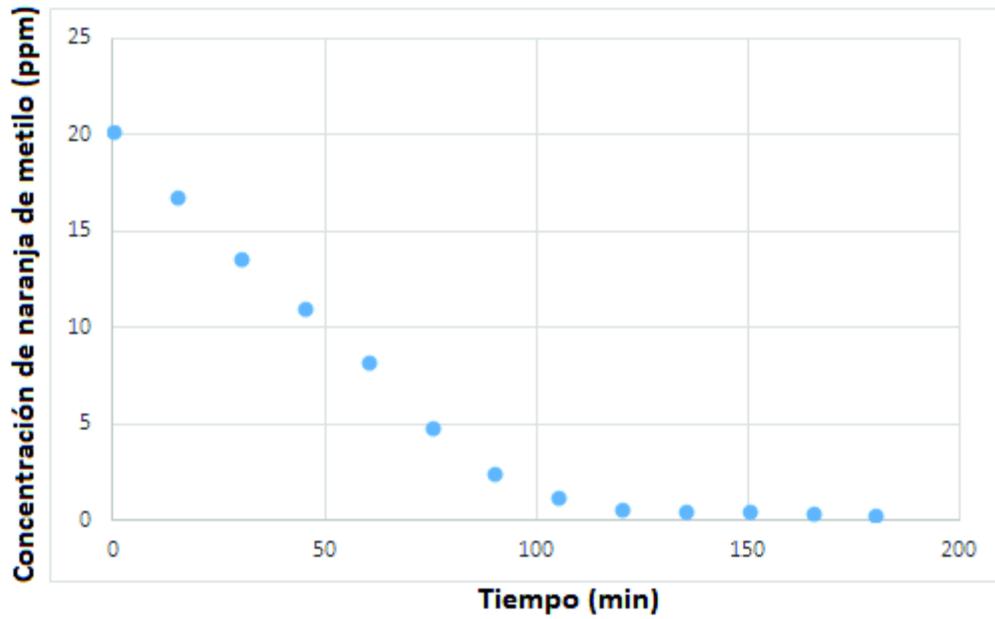


Figura 23. Gráfica de disminución de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 200 °C.

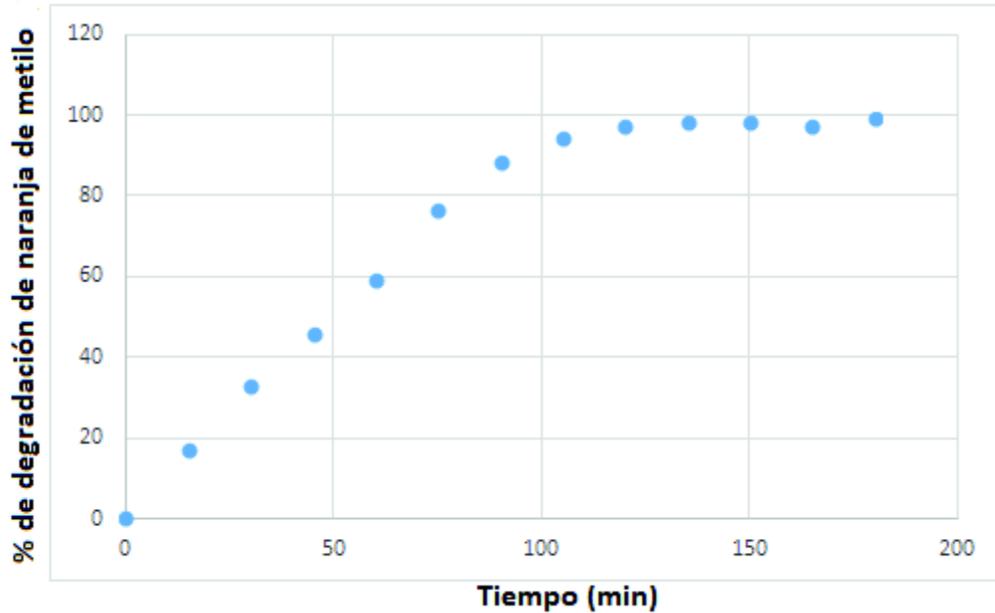


Figura 24. Gráfica de porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo, con NpsAuAg/SBA-15 calentado previamente a 200 °C.

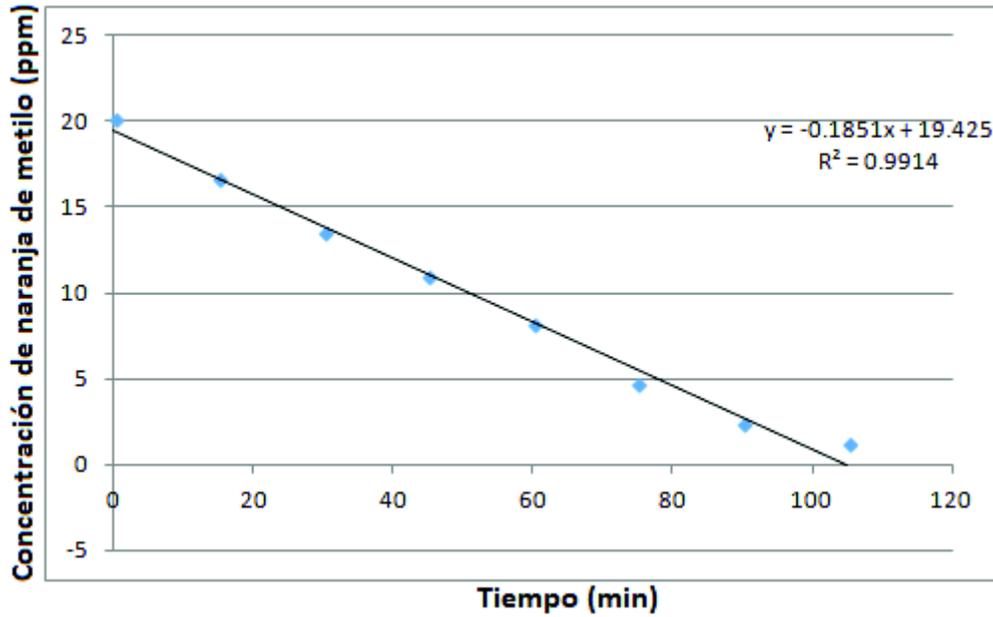


Figura 25. Cinética de reacción de concentración en ppm con respecto al tiempo con NpsAu-Ag/SBA-15 a 200 °C.

Tabla 1. Concentraciones en ppm del naranja de metilo, para diferentes tiempos, sometido a degradación por el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 para diferentes temperaturas de tratamiento del fotocatalizador.

NpsAu-Ag/SBA-15	Tiempo	0 min.	105 min.	135 min.	180 min
200 °C	0 min.	20.07 ppm	1.17 ppm	0.38 ppm	0.23 ppm
	105 min.	20.72 ppm	3.40 ppm	1.80 ppm	0.69 ppm
	180 min.	20.55 ppm	6.48 ppm	3.37 ppm	1.19 ppm

3.2.2 Estudio de degradación de *p,p'*-DDD

3.2.2.1 Curva de calibración de *p,p'*-DDD

Se realizó el estudio de concentraciones para obtener la curva de calibración del *p,p'*-DDD para conocer las concentraciones de *p,p'*-DDD en el sistema de degradación. Dicha curva de calibración se muestra en la Figura 26 obteniendo una R^2 de 0.9922. Con esta información se calcularon los porcentajes de degradación del *p,p'*-DDD y las cinéticas de reacción.

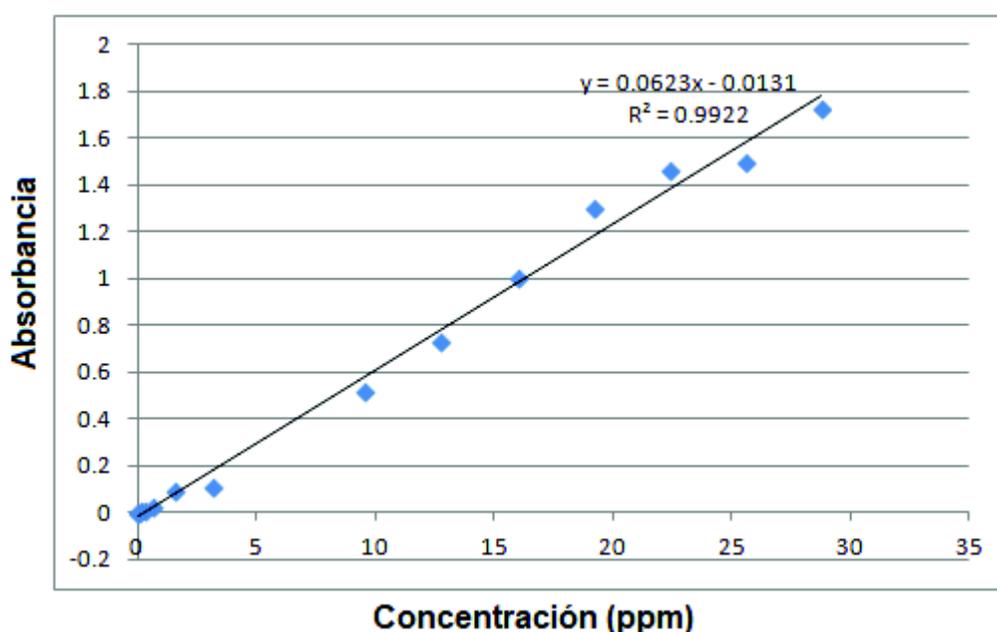


Figura 26. Gráfica de curva de calibración de DDD en metanol/agua al 20% de muestras con concentraciones de 0.03 a 28.80 ppm.

El estudio de degradación de *p,p'*-DDD se realizó utilizando solo un sistema fotocatalizador, el que presentó mayor potencial de degradación de los sistemas fotocatalizadores estudiados: el sistema de NPsAu-Ag/SBA-15 tratado térmicamente a 200 °C.

Los resultados para la degradación del *p,p'*-DDD se presentan en la Figura 27. El sistema en estudio, suspensión de NPsAuAg/SBA-15 con 20 ppm de *p,p'*-DDD en agua-metanol se mantuvo primero en agitación, a oscuras por 30 minutos, para propiciar la adsorción de las moléculas de *p,p'*-DDD en el catalizador. Posteriormente se inició la fotocatalisis con el encendido de la lámpara UV en el fotorreactor. Los resultados de degradación del *p,p'*-DDD se observan en la Figura 27 inciso a). Puede observarse que para la primera alícuota tomada al tiempo cero, justo antes de encender la lámpara UV, la concentración de *p,p'*-DDD es menor a la inicial en el sistema, (a) 5.46 ppm y de (b) 5.04 ppm. Cabe mencionar que a diferencia del proceso de degradación con el naranja de metilo, al poner en contacto el catalizador con el sistema de degradación se observó una ligera efervescencia en el medio de reacción. Debido a esta disminución en la concentración de *p,p'*-DDD solo al estar en contacto con el sistema fotocatalizador a oscuras, en otra corrida de degradación, se tomaron alícuotas durante el tiempo de adsorción en el fotocatalizador. Los resultados se observan en la Figura 27 inciso c). La concentración de *p,p'*-DDD medida para la primera alícuota tomada alrededor de 10 segundos después de ponerlos en contacto es de 8.66 ppm, para la alícuota tomada cinco minutos después la concentración de *p,p'*-DDD es de 7.37 ppm y para la alícuota tomada diez minutos después es de 1.96 ppm, la concentración mínima medida para la degradación de *p,p'*-DDD. Presumiblemente la degradación se da como una reacción de degradación con el catalizador sin necesidad de fotoactivación. Sin embargo, para las alícuotas tomadas después de 10 minutos de contacto catalizador-suspensión de *p,p'*-DDD, la concentración aumenta cercana a 4 ppm, valor alrededor del cual se mantiene con irradiación UV en todos los casos.

Es posible que el aumento en la concentración observado para alícuotas tomadas después de 10 minutos se deba a la formación de otras especies similares al p,p' -DDD, sin embargo, no se pudieron realizar análisis, por cromatografía de gases acoplada a masas por ejemplo, para conocer las especies formadas después de la degradación del p,p' -DDD.

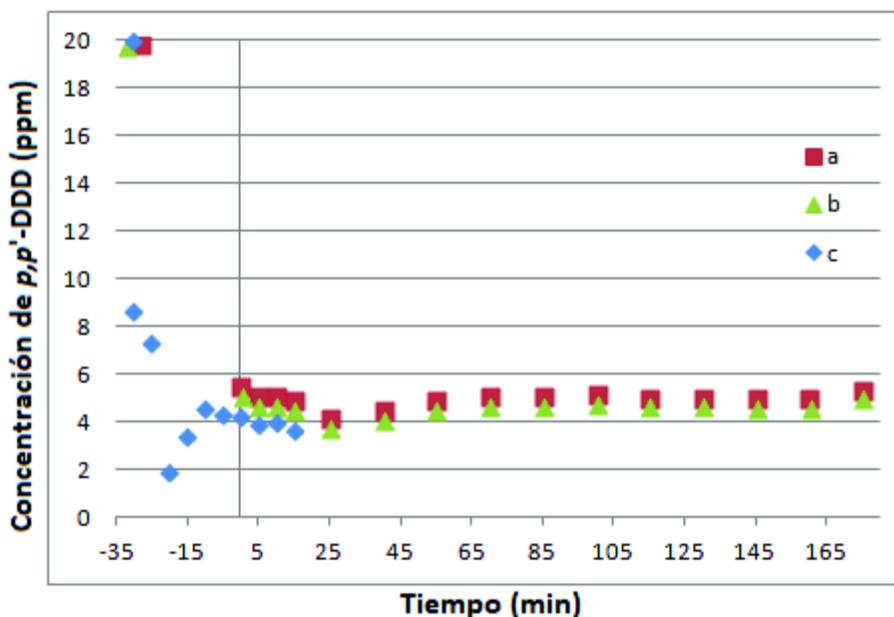


Figura 27. Degradación de p,p' -DDD mostrando la concentración en ppm con respecto al tiempo.

Finalmente, el estudio de los fotocatalizadores NPsAuAg/SBA-15 por TEM y TEM-XEDS comparados antes y después de tomar parte en la degradación no presentan cambios morfológicos y químicos significativos como puede verse en la Figura 28 para fotocatalizadores observados por TEM después de ser utilizados en la degradación del naranja de metilo.

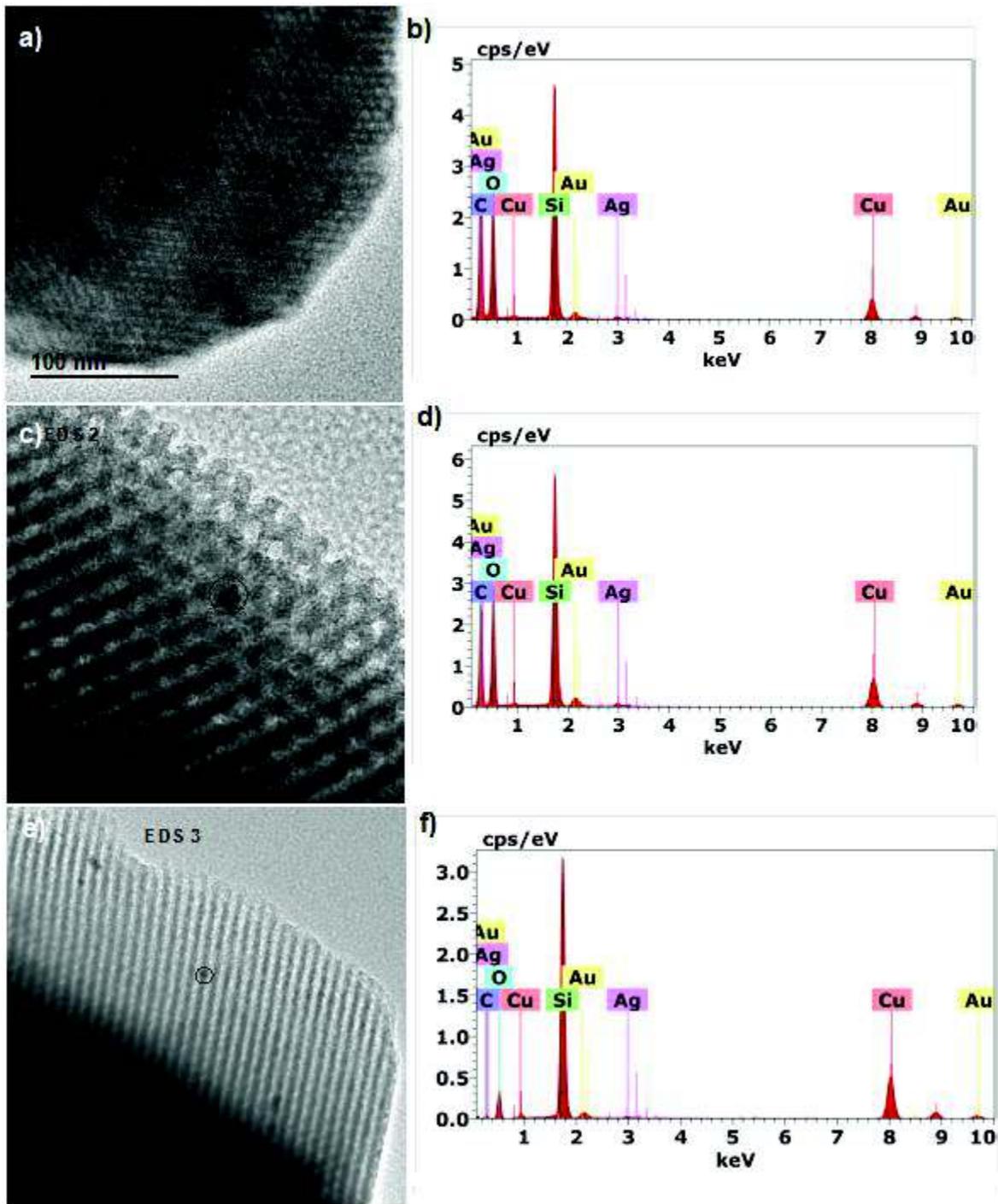


Figura 28. Resultados TEM-XEDS de los sistemas fotocatalizadores NpsAu-Ag/SBA-15 después de la degradación de naranja de metilo para las muestras: a) NpsAu-Ag/SBA-15 200 °C, b) NpsAu-Ag/SBA-15 250 °C y c) NpsAu-Ag/SBA-15 300 °C.

IV. CONCLUSIONES

El escalamiento en la síntesis de nanopartículas Au-Ag produjo nanopartículas con mayor grado de polidispersidad en tamaño con una alta población de nanopartículas menores a 3 nm comparada con la síntesis a baja escala de la cual se partió, reportada en (López, 2015). Esto facilita la mayor inclusión de material metálico en los poros del soporte mesoporoso. El escalamiento en la síntesis de nanopartículas no es solo una relación directa de las composiciones, se requiere adecuar condiciones fisicoquímicas en la preparación.

Se desarrolló un protocolo de inclusión de nanopartículas de Au-Ag sintetizadas por el método de microemulsiones para ser soportadas sobre sílice mesoporosa SBA-15, se realizó su caracterización y adecuación para utilizar dicho sistema como fotocatalizador. Los tres sistemas de NpsAu-Ag/SBA-15 preparados activaron la degradación de naranja de metilo al ser irradiados con luz ultravioleta. Así, sistemas de NpsAu-Ag soportadas en sílice mesoporosa en proporción menor a 1%, pueden actuar como fotocatalizadores y degradar naranja de metilo hasta en un 98%. Contienen gran cantidad de nanopartículas con diversidad de tamaños soportadas en la superficie y en los poros del cerámico mesoporoso sin que se aprecien cambios morfológicos y químicos significativos antes y después de su desempeño como catalizadores.

Para la degradación de *p,p'*-DDD, el sistema NpsAu-Ag/SBA-15 actúa como catalizador sin requerir la radiación ultravioleta para su activación, con un tiempo de diez minutos para degradar el *p,p'*-DDD en un 90%.

REFERENCIAS

- Aldana-Madrid, M. L., Valdez-Hurtado, S., Vargas-Valdez, N. D., Salazar-Lopez, N. J., Silveira-Gramont, M. I., Loarca-Piña, F. G., . . . Burgos-Hernández, A. (2008). Insecticide Residues in Stored Grains in Sonora, Mexico: Quantification and Toxicity Testing. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(2), 93-96. doi:10.1007/s00128-007-9302-8
- Cantu-Soto, E. U., Meza-Montenegro, M. M., Valenzuela-Quintanar, A. I., Félix-Fuentes, A., Grajeda-Cota, P., Balderas-Cortes, J. J., . . . Aguilar-Apodaca, M. G. (2011). Residues of Organochlorine Pesticides in Soils from the Southern Sonora, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(5), 556-560. doi:10.1007/s00128-011-0353-5
- Carrillo, E., Ruíz, A., & Yeomans, H. (2004). Aislamiento, identificación y evaluación de un cultivo mixto de microorganismos con capacidad para degradar DDT. In (Vol. 20, pp. 69-70). México: Revista Internacional de Contaminación Ambiental.
- Chacón, J. M., Teresa Leal, M., Sánchez, M., & Bandala, E. R. (2006). Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 69(3), 144-150. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.01.020>
- Chaker, H., Cherif-Aouali, L., Khaoulani, S., Bengueddach, A., & Fourmentin, S. (2016). Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts. *JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY*, 318, 142-149. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.11.025

- El Naschie, M. S. (2006). Nanotechnology for the developing world. *Chaos, Solitons & Fractals*, 30(4), 769-773. doi:10.1016/j.chaos.2006.04.037
- FAO. (2013). *Informe regional*. Retrieved from México:
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2001). Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste. *Water Research*, 35(1), 33-40. doi:10.1016/S0043-1354(00)00232-3
- Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J. M., Gurbani, A., Rodríguez-Castellón, E., & Jiménez-López, A. (2007). Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(3), 1130-1140. doi:10.1016/j.jssc.2006.12.038
- Heterogeneous Photocatalysis*. (2016). (Vol. 1st 2016). DE: Springer Verlag.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B, Environmental*, 31(2), 145-157. doi:10.1016/S0926-3373(00)00276-9
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *CATALYSTS*, 3(1), 189-218. doi:10.3390/catal3010189
- López, M. (2015). Síntesis, Caracterización y Adecuación de Nanopartículas de Oro-Plata para Potenciales Aplicaciones. In. Hermosillo, Sonora, México: Universidad de Sonora.
- Mansouri, A., Cregut, M., Abbes, C., Durand, M.-J., Landoulsi, A., & Thouand, G. (2017). The Environmental Issues of DDT Pollution and Bioremediation: a

- Multidisciplinary Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 181(1), 309-339. doi:10.1007/s12010-016-2214-5
- Meza-Montenegro, M. M., Valenzuela-Quintanar, A. I., Balderas-Cortés, J. J., Yañez-Estrada, L., Gutiérrez-Coronado, M. L., Cuevas-Robles, A., & Gandolfi, A. J. (2013). Exposure Assessment of Organochlorine Pesticides, Arsenic, and Lead in Children From the Major Agricultural Areas in Sonora, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64(3), 519-527. doi:10.1007/s00244-012-9846-4
- Mnif, I., Maktouf, S., Fendri, R., Kriaa, M., Ellouze, S., & Ghribi, D. (2016). Improvement of methyl orange dye biotreatment by a novel isolated strain, *Aeromonas veronii* GRI, by SPB1 biosurfactant addition. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 1742-1754. doi:10.1007/s11356-015-5294-9
- Nica, V., Brinza, F., Caltun, O. F., & Hempelmann, R. (2012). Synthesis and Characterization of Co-Ni and Fe₃O₄-Pd Nanocomposites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(4), 1356-1359. doi:10.1109/TMAG.2011.2173665
- Ong, S.-A., Min, O.-M., Ho, L.-N., & Wong, Y.-S. (2012). Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Mono Azo Dye Acid Orange 7 and Methyl Orange under Solar Light Irradiation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 5483-5493. doi:10.1007/s11270-012-1295-1
- Ongley, E. D. (1997). *Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos*. Burlington, Canadá: GEMS/Water.

- Orozco-Borbon, M. V., de la Rosa-Velez, J., Ramirez-Alvarez, N., Macias-Zamora, V., Gutierrez-Galindo, E. A., & Munoz-Barbosa, A. (2008). DDT in sediments from the northwest coast of Baja California (Mexico) and its biotransformation by *Vibrio* sp. *CIENCIAS MARINAS*, 34(4), 419-432.
- Pileni, M.-P., Ninham, B. W., Gulik-Krzywicki, T., Tanori, J., Lisiecki, I., & Filankembo, A. (1999). Direct relationship between shape and size of template and synthesis of copper metal particles. *Advanced Materials*, 11(16), 1358-1362. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16<1358::AID-ADMA1358>3.0.CO;2-#
- Polanco Rodríguez, Á. G., Inmaculada Riba López, M., Angel DelValls Casillas, T., León, J. A. A., Anjan Kumar Prusty, B., & Álvarez Cervera, F. J. (2017). Levels of persistent organic pollutants in breast milk of Maya women in Yucatan, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(2), 1-13. doi:10.1007/s10661-017-5768-y
- Semarnat. (2012). *Agua*. Retrieved from México:
- SK Ansari, S. A. (2011, 2011/05/29/). NANOTECHNOLOGY. *Pakistan & Gulf Economist*, 30.
- Tanori, J., Gulik-Krzywicki, T., & Pileni, M. P. (1997). Phase Diagram of Copper(II) Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, Cu(AOT)₂-Isooctane-Water. *Langmuir*, 13(4), 632-638. doi:10.1021/la960427c
- Tanori, J., & Pileni, M. P. (1997). Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template. *Langmuir*, 13(4), 639-646. doi:10.1021/la9606097
- UNEP. (2016). A Snapshot of the World's Water Quality:

Towards a global assessment. In. U. S. : United Nations Environment Programme.

Xu, D., Cheng, F., Zhang, Y., & Song, Z. (2014). Degradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by Microwave Irradiation in the Presence of Granular-Activated Carbon. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(6), 1983. doi:10.1007/s11270-014-1983-0