



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

APLICACIÓN DE NANO MATERIALES DE TiO_2 MODIFICADO CON MAGNETITA Y
DOPADO CON Au O Ag PARA LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DE CONTAMINANTES
AROMÁTICOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA
INGENIERIA AMBIENTAL-AGUA

PRESENTA:
CARLOS ALBERTO HUERTA AGUILAR

TUTOR PRINCIPAL
DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. ALFONSO DURAN MORENO, INSTITUTO DE INGENIERIA, UNAM
DR. JESUS ARENAS ALATORRE, INSITUTO DE FISICA, UNAM

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE, 2015

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA
Secretario: Dr. ALFONSO DURAN MORENO
Vocal: Dra. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA
1^{er.} Suplente: Dr. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
2^{do.} Suplente: Dr. PANDIYAN THANAGARASU

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: LABORATORIO F-114, FACULTAD DE QUIMICA,
UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. PANDIYAN THANGARASU

FIRMA

(Segunda hoja)

La presencia de contaminantes orgánicos refractarios en cuerpos de aguas ha afectado seriamente el equilibrio ecológico. Estos compuestos se caracterizan por su alta toxicidad y estabilidad en el ambiente por lo que llevar a cabo la efectiva degradación de estas moléculas es un tema de interés actual.

Entre los múltiples contaminantes aromáticos, los fenoles se caracterizan por su alta toxicidad y estabilidad así como su uso en muchas diferentes industrias y aplicaciones domésticas. Si bien se han desarrollado técnicas de oxidación para la degradación de estos contaminantes (H_2O_2 , O_3 , UV, ClO_2 , etc.), muchas de estos procesos conllevan la formación de lodos tóxicos, productos de reacción peligrosos o altos costos energéticos. Para evitar estos inconvenientes, se han desarrollado foto catalizadores que se caracterizan por degradar eficientemente contaminantes aromáticos evitando la formación de subproductos peligrosos como dímeros y organoclorados. El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más eficientes y estudiados; por tal razón se propuso la modificación de estos catalizadores la adición de núcleos de magnetita con deposición superficial de metales nobles (Ag y Au) para producir nanomateriales modificados recuperables magnéticamente y activos bajo luz visible.

Los resultados experimentales mostraron que las reacciones de oxidación de fenoles son efectivas bajo luz visible con la utilización de los catalizadores modificados con Ag y Au y con altos porcentajes de remoción (50-70% para 2,4,6-triclorofenol) por lo que es un método atractivo para su aplicación en tratamiento de aguas residuales industriales. Se estudió de igual manera el efecto de diferentes condiciones del sistema (pH, polaridad de solvente, concentración de catalizador y de contaminantes) en el porcentaje de degradación; se estudió así mismo los productos de reacción formados y con los estudios realizados se pudo proponer un mecanismo de reacción para la oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$.

The presence of non-biodegradable organic pollutants in water bodies has seriously affected the ecological balance. These compounds are characterized by their high toxicity and stability in the environment so it is necessary to develop effective degradation techniques in order to prevent the release of toxic pollutant in the environment.

While oxidation techniques have been developed for the degradation of these pollutants, many of these processes involve the formation of toxic sludge, hazardous reaction products or high energy costs. To avoid these disadvantages, several photo catalysts have been developed which are characterized by the efficient degradation of aromatic contaminants preventing the formation of hazardous by-products such as dimers and chlorinated products. TiO_2 is one of the most efficient and studied photocatalysts ; for this reason the modification of these catalysts are proposed adding magnetite cores with surface deposition of noble metals (Ag and Au) to produce modified nanomaterials magnetically recoverable assets under visible light.

TiO_2 and its hybrid $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ NPs were prepared, and doped with Ag or Au nanoparticles (NPs) to yield $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ NPs and $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ NPs. The photo-catalytic oxidation of phenols by the above materials were analyzed under both solar and UV light. For $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ NPs and $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ NPs considerable visible light photo-oxidation was observed, while for other nano-materials UV-light energy required. The materials having Fe_3O_4 were reused after isolation by magnets. The oxidation rate decreases from phenol to 2,4,6-trichlorophenol in agreement with the Hammett plot, and follows first order kinetics in the substrate, for which a possible mechanism is proposed. The effect of pH, and solvents were also analyzed in the oxidation. To further support our kinetics experiments, Density functional theory (DFT) calculation were performed to predict the rate limiting step of phenol oxidation to yield benzoquinone.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por su apoyo y amistad durante estos años; sus enseñanzas acerca del mundo, el trabajo y la investigación.

Al Dr. Ernest Zeller por su compañía, experiencia, comentarios y consejos en el mundo de la investigación y la vida diaria.

Al Dr. Narinder Singh y su grupo de investigación por mostrarme una forma de trabajo y concentración completamente diferente a fin de destacar en la investigación científica.

A don Amando Huerta Pérez †, mi mamá doña Rosa Ma. Aguilar, mi hermano y mi familia, que hemos llegado lejos gracias al trabajo duro, la familia, la humildad y la disciplina

Al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM por sus apoyo en la realización de estudios analíticos a lo largo de esta investigación.

A la Dirección de General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA, proyecto IN 217813) por el apoyo económico para la adquisición de equipos, materiales y reactivos para la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

A la Dirección de General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA, proyecto IN 217813) por la beca complementaria durante los estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

A mi comité tutorial integrado por el Dr. Alfonso Duran Moreno, el Dr. Jesús Arenas Alatorre y el Dr. Pandiyan Thangarasu por sus observaciones y comentarios para el mejoramiento de este trabajo de investigación.

Be thankful for what you have and work hard for what you don't

Ordena lo que está bien y prohíbe lo que está mal; ten paciencia ante la adversidad. ¡Eso sí que es dar muestras de resolución!. No pongas mala cara a la gente, ni pises la tierra con insolencia ya que nadie ama a nadie que sea presumido y jactancioso. Finalmente, sé modesto en tus andares y habla en voz baja. La voz más desagradable es, ciertamente, la del asno.

-Sura al-Luqman (31, 17-19)

Carpe diem, quam minimum credula postero

- Horacio

I have not failed, i have only discovered 10,000 ways that didn't work.

- Thomas A. Edison

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 Contaminación ambiental	7
2.2 Análisis de distribución ambiental	9
2.3 Contaminación del agua	16
2.4 Contaminantes orgánicos	18
2.5 Tratamientos biológicos aerobios y anaerobios	19
2.6 Contaminantes orgánicos no biodegradables de origen antropogénico	21
2.7 Tratamientos químicos	25
2.8 Fenoles y clorofenoles en el ambiente	25
2.9 Procesos de oxidación avanzada	26
2.10 Efecto de la luz visible en el TiO₂	32
2.10 Nanociencia y nano tecnología	33
2.11 Reducción de tamaño y modificación de nano catalizadores	35
2.12 Metales de transición en foto catalizadores	36
3.0 OBJETIVOS	42
3.1 Objetivo general	42
3.2 Objetivos particulares	42

3.3 Hipótesis	42
3.4 Alcances	43
3.5 Justificación de la propuesta de investigación	43
4.0 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
4.1 Síntesis de nanomateriales	45
4.1.1 Nanopartículas de TiO ₂ mesoporoso	46
4.1.2 Nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄)	47
4.1.3 Nano catalizadores híbridos de TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	47
4.1.4 Nanopartículas híbridas de catalizadores híbridos de TiO ₂ - Fe ₃ O ₄ modificadas con Ag y Au	48
4.2 Caracterización	50
4.3 Análisis del procesos de reducción de metales de transición (Ag y .. Au) y su foto actividad	51
4.4 Foto actividad de los catalizadores de TiO₂ bajo luz UV y visible	52
4.5 Oxidación de contaminantes bajo irradiación de luz UV y visible	52
4.5.1 Oxidación de contaminantes bajo luz UV	52
4.5.2 Oxidación de contaminantes bajo luz visible	53
4.6 Detección de fenoles por método colorimétrico	54
4.7 Análisis de diferentes condiciones de degradación de fenoles	55
4.8 Análisis de productos de reacción	56
4.8.1 Determinación de productos por RMN	56
4.8.2 Determinación de productos por GC-MS	57
4.9 Optimización de condiciones de reacción por análisis estadístico .. 2^k factorial	57
4.9.1 Planeación experimental	58
4.9.2 Análisis del efecto de variables	60

4.10 Estudios teóricos de la degradación de fenoles	61
4.10.1 Procedimiento computacional	61
4.11 Propuesta de reactor fotocatalítico solar	62
4.12 Materiales y reactivos	62
4.13 Técnicas analíticas empleadas	63
4.13.1 Microscopia electrónica de barrido	64
4.13.2 Microscopia electrónica de transmisión	65
4.13.3 Difracción de rayos X	66
4.13.4 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)	67
4.13.5 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier	68
4.13.6 Espectrofotometría de absorción UV-Vis	69
5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
5.1 Caracterización	71
5.1.1 Caracterización de materiales por XRD	71
5.1.2 Análisis de microscopia electrónica de barrido, transmisión y EDS de nano materiales de TiO ₂	73
5.1.3 Análisis de distribución de tamaño por DLS	77
5.1.4 Estudios de nano catalizadores de TiO ₂ por espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	77
5.2 Espectros de absorción UV-Vis y cálculo teórico de bandgap de los catalizadores preparados	78
5.3 Análisis de influencia del estado de oxidación de Ag y Au en propiedades químicas	82
..	
5.4 Estudios de foto-oxidación de fenoles por medio de diferentes nano catalizadores de TiO₂	86
..	
5.5 Efecto de diferentes condiciones del sistema en la degradación de fenoles	87
..	
5.5.1 Efecto de concentración de fenoles	88
5.5.2 Efecto de pH	91
5.5.3 Efecto del disolvente	95
5.5.4 Efecto de concentración del catalizador	98
5.6 Oxidación de fenoles bajo luz UV y luz visible	99

5.7	Análisis de productos de reacción	103
5.8	Mecanismo de reacción en la oxidación de fenoles	107
5.9	Estudios teórico-computacionales de oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$	109
5.9.1	Aplicación de la ecuación de Hammett en la oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$	114
5.10	Estudios comparativos de oxidación de compuestos aromáticos por ClO_2	116
5.11	Diseño de experimentos 2^k factorial	121
5.11.1	Modelo matemático	123
5.12	Propuesta de reactor solar fotocatalítico para tratamiento de efluentes	123
5.13	Reutilización de catalizadores	125
6.0	CONCLUSIONES	127
7.0	BIBLIOGRAFIA	129

1. INTRODUCCION

La contaminación ambiental es un problema a escala mundial que se presenta por la liberación incontrolada de residuos provenientes de industrias, vehículos y hogares. Debido a este problema, la calidad del agua, suelos y aire ha sido afectada y de no implementar acciones correctivas, puede causar serios problemas en el futuro. Además, gran parte de estos contaminantes pueden poner en riesgo la sobrevivencia de los sistemas biológicos y afectar seriamente los ecosistemas. Por ejemplo, industrias como la petroquímica, farmacéutica, peletera y textil descargan contaminantes resistentes a la biodegradación y muy estables como moléculas aromáticas halogenadas, fenoles, bifenilos policlorados y compuestos tipo azo aromáticos.

Si bien se han desarrollado tratamientos para la degradación de este tipo de compuestos ¹, los porcentajes de remoción son bajos y las condiciones necesarias para la degradación de moléculas complejas suelen ser complejas y poco viables económicamente. Los sistemas biológicos pueden degradar parcialmente moléculas aromáticas en concentraciones bajas ²; por tal razón se han propuesto tratamientos químicos destinados a la oxidación de compuestos altamente estables. Uno de estos tratamientos son los procesos de oxidación avanzada (POAs) los cuales generan especies radicales como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y el superóxido ($\text{O}_2\cdot$). Estas técnicas son muy eficientes pero las instalaciones necesarias son muy complejas y el mantenimiento exige mano de obra calificada; así mismo, los reactivos utilizados pueden dar lugar a la formación de productos tóxicos y lodos en gran cantidad lo cual implica mayores gastos de operación y disposición final de residuos.

En los últimos años se han estudiado diferentes materiales semiconductores con la capacidad de catalizar reacciones de separación de agua (“water splitting”) y de formar especies radicales en presencia de luz UV. Estos materiales han sido considerados por su facilidad de aplicación y potencial de recuperación y reúso. Dentro de los diferentes semiconductores que han sido estudiados, el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) han demostrado ser una buena opción debido a su baja toxicidad, su estabilidad y potencial de reúso. En el caso del TiO_2 , se pueden degradar contaminantes en altos porcentajes en un amplio rango de pH y

altas concentraciones. El TiO_2 ha demostrado ser una alternativa viable para la degradación de moléculas aromáticas, complejas y no biodegradables, pero su aplicación aún está limitada debido a que la luz UV utilizada conlleva altos costos de fabricación y mantenimiento; además, la disposición de las lámparas es compleja debido a la presencia de metales pesados como Hg. Además, la luz UV es forzosamente necesaria para activar los catalizadores comunes. Para remediar este inconveniente, numerosos investigadores han estudiado la activación de los catalizadores bajo luz visible por medio de la modificación de superficie del TiO_2 ³. Las nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos en tamaños entre 1 y 100 nm muestran propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas inusuales debido al efecto cuántico en su tamaño⁴ así como al dramático incremento en la relación volumen-superficie⁵. La oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando TiO_2 ha sido ampliamente estudiada debido a que es un compuesto químicamente estable no tóxico, reutilizable y de fácil adquisición. Sin embargo, la absorción óptica en la región UV es limitada y hay una baja actividad catalítica bajo irradiación de la luz visible ($\lambda > 400$ nm) porque el TiO_2 tiene una diferencia de energía (bandgap) muy grande de 3.2 eV la cual corresponde a la energía de UV para anatasa⁶ y 3.0 eV para rutilo⁷; además existe una rápida recombinación de pares de electrón/hueco (e^-/h^+) foto generados y una baja relación superficie/volumen lo cual causa una baja eficiencia fotocatalítica. Por lo tanto, los procesos de foto-catálisis usando anatasa bajo luz visible ($\lambda > 400$ nm) son una técnica deseada⁸ que se logra extendiendo su respuesta óptica en la región visible a través de dopaje o deposición de nanopartículas de diferentes metales o no metales⁹. Se ha reportado que la presencia de partículas metálicas como Au, Ag y Cu en la superficie del TiO_2 efectivamente puede ampliar la actividad de los catalizadores hacia la región visible debido a la separación efectiva de las cargas y una disminución del bandgap del TiO_2 . Además, este proceso puede reducir el ritmo de la recombinación de electrones/huecos facilitando la formación de radicales libres¹⁰.

La deposición y dopaje de no metales (nitrógeno, azufre, carbón o boro) en TiO_2 ¹¹ tiene una efectividad limitada debido al aumento de centros de recombinación¹²; Sin embargo, en el caso del TiO_2 modificado por iones metálicos o deposición de metales (molibdeno¹³, manganeso¹⁴, lantano¹⁵, samario¹⁶, zirconio¹⁷, plata¹⁸, platino¹⁹, hierro²⁰, vanadio²¹, cromo²², cinc²³, cobre²⁴ y metales alcalinos²⁵) hay formación de “trampas” de electrones en la matriz

de TiO_2 ²⁶, lo que aumenta el tiempo de vida de los portadores de carga. Desgraciadamente, estos esfuerzos solo han logrado modestas mejoras en la actividad fotocatalítica porque la absorción de luz visible no está directamente relacionada con la velocidad de reacción; además, hay especies adicionales que a menudo funcionan como centros de recombinación para los pares e^-/h^+ foto generados. Varios estudios se han centrado en catalizadores de Ag- TiO_2 para la foto oxidación de contaminantes en presencia de luz UV¹²⁷; así mismo, Au/ TiO_2 ha sido utilizado para la degradación de las moléculas siguientes en presencia de energía UV: anaranjado de metilo¹³⁸, el azul de metileno²⁷, rojo 1²⁸, naranja 16²⁹, metil tert-butil éter (MTBE)³⁰, fenol³¹ y 4-clorofenol³². Estos estudios muestran que las nanopartículas de Au (AuNPs) soportadas mejoran la actividad fotocatalítica ya que las AuNPs pueden almacenar electrones y actuar como un sumidero para los procesos de carga interfacial^{115a}. Sin embargo hay pocos informes sobre la oxidación de contaminantes por Ag- TiO_2 o Au- TiO_2 en la luz visible, ya que se centran principalmente en colorantes como el anaranjado de metilo, azul de metileno y ácido rojo 88³³.

Las AuNPs exhiben una resonancia de plasmón superficial (SPR) en la región visible debido a la excitación colectiva de electrones confinado en el NPs de metal el cual absorbe alrededor 560 nm^{116a}; así, la inyección de electrones en el banda de conducción del TiO_2 por luz visible es posible a través de la excitación de la SPR de las Au-NPs³⁴. Además, el electrón traslado de las Au-NPs al TiO_2 se espera que sea muy rápido³⁵ debido a la disminución en el bandgap del TiO_2 .

Así mismo, con catalizadores compuestos de Au/Fe- TiO_2 una alta actividad catalítica ha sido encontrada para la oxidación de CO, la degradación del 2,4-diclorofenol y anaranjado de metilo en soluciones acuosas bajo tanto bajo luz UV como irradiación de luz visible. Esto significa que en comparación con Fe- TiO_2 y Au- TiO_2 el conglomerado de Au/Fe- TiO_2 exhibe mayores propiedades foto-catalíticas debido a sus efectos sinérgicos³⁶. A pesar de estos trabajos, la deposición de Ag o AuNPs en materiales híbridos como $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ para la oxidación de fenoles bajo luz visible es aun limitada en la literatura. La utilización de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 NPs) o materiales magnéticos híbridos ha mostrado ser eficaz en la separación del catalizador del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo³⁷.

Otra de las limitaciones de los fotocatalizadores más comúnmente utilizados es la recuperación, ya que para reutilizarlos se necesitan procesos como la filtración y la centrifugación. Tomando en cuenta el potencial de TiO_2 como catalizador en la degradación de contaminantes como los fenoles y sus derivados clorados que son comúnmente usados pero su toxicidad a los sistemas biológicos es muy alta debido a su estabilidad. El tratamiento de estas moléculas es forzoso para mantener el medio ambiente. Por lo tanto, el presente trabajo trata del estudio de la foto actividad y degradación de fenoles y clorofenoles por medio de catalizadores modificados de TiO_2 . Estos catalizadores fueron adicionados con nanopartículas de Ag y Au a fin de extender su foto actividad hacia la región visible. Además, los catalizadores fueron adicionados con nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) que permitió recuperar estos materiales por medio de la adición de un campo magnético externo. Se estudió además el efecto de los sustituyentes cloro en la degradación de fenoles así como diferentes condiciones en el sistema de reacción que pueden acelerar o inhibir el proceso de fotocatalisis. Finalmente, los resultados experimentales fueron corroborados con estudios teóricos computacionales y el proceso fue optimizado por medio de un diseño estadístico del tipo 2^k factorial.

En el capítulo 2 se describe de manera general el problema actual de la contaminación y sus efectos al medio ambiente y sistemas biológicos. Se explican de igual manera las tecnologías actuales de remediación de la contaminación y el mecanismo de acción de los procesos de oxidación avanzada.

El capítulo 3 consiste en la justificación del proyecto de investigación, el planteamiento de objetivos y la metodología a seguir para cumplir con los objetivos propuestos.

El capítulo 4 describe a detalle las metodologías utilizadas para la preparación y caracterización de los diferentes catalizadores modificados de TiO_2 así como sus estudios de foto actividad en el espectro ultravioleta visible. Se describe así mismo el procedimiento para llevar a cabo la degradación de los diferentes contaminantes seleccionados (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol), sus estudios cinéticos y la técnica aplicada para análisis de productos formados durante la reacción. Finalmente, se describe el proceso de optimización de la reacción de degradación de fenoles a través de un estudio estadístico del tipo 2^k factorial.

El capítulo 5 presenta los resultados de la caracterización de los catalizadores modificados de TiO_2 y las propiedades fotoquímicas de cada uno de estos materiales. Posteriormente se describen los efectos del estado de oxidación en la foto actividad de los metales de transición utilizados (Ag y Au) y el proceso de degradación de los diferentes fenoles estudiados. Con base en la cinética de oxidación obtenida bajo luz visible y luz UV, se propuso un mecanismo de oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$ y se corroboraron los resultados experimentales por medio de cálculos teóricos de cada una de las etapas de la reacción. De igual manera se describen los productos formados por medio de estudios de resonancia magnética y espectrometría de masas. Por último, se muestran los resultados del diseño de experimentos aplicado y las condiciones óptimas para la degradación de fenoles por medio de catalizadores de TiO_2 .

Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y recomendaciones generales obtenidas a partir de este proyecto que son a su vez la recopilación de las conclusiones parciales obtenidas de cada capítulo.

2. MARCO TEORICO

2.1. Contaminación ambiental

Nuestro planeta es el único conocido hasta el momento que contiene los elementos químicos y condiciones esenciales para desarrollar vida; a pesar de los adelantos tecnológicos, no se han encontrado signos de vida en ningún otro cuerpo celeste. Ésta e infinidad de razones hacen necesario cuidar nuestro planeta y uno de los retos principales es mantener el equilibrio ecológico en los ecosistemas ya que son muy importantes para mantener la vida en la Tierra. La industrialización es inevitable para la modernización y los avances tecnológicos, sin embargo, las emisiones de gases y efluentes tóxicos afectan la calidad del aire y agua; altera los porcentajes de oxígeno en atmósfera y cuerpos de agua así como aumenta los porcentajes de CO₂ el cual es un gas que genera efecto invernadero³⁸. Industrias como la petroquímica son fuente de energía pero al mismo tiempo producen efluentes que contienen compuestos alifáticos y aromáticos los cuales contaminan suelos y agua durante los procesos de exploración, búsqueda y refinación. Estos procesos e industrias afectan seriamente la generación y desarrollo de biomasa en suelo y agua afectando negativamente el equilibrio ecológico. Por esta razón, muchos países se han involucrado en el control y remedio de desechos industriales. Por ejemplo, la contaminación del aire en los Ángeles, California y la ciudad de México en 1960 se reportó muy alta debido al uso excesivo de automóviles y falta de regulación³⁹; después de la revisión e implementación de políticas ambientales, en el año 2011 la contaminación atmosférica disminuyó en más del 90% en los Ángeles⁴⁰. Así mismo, en los grandes lagos de Norteamérica (Estados Unidos y Canadá) se descargaban efluentes conteniendo moléculas no biodegradables y metales tóxicos, por lo que para 1970 ya no podían albergar vida, observándose alta mortandad de especies acuáticas y un incremento en algas y coliformes. Además posteriores análisis mostraron la presencia de mercurio y bifenilos policlorados⁴¹. Para abatir este problema, se crearon acuerdos bilaterales para reducir la descarga de efluentes y proyectos de remediación y tratamientos avanzados de depuración en estos grandes cuerpos de agua⁴². De igual manera, la liberación de contaminantes en suelos en Europa ha sido prohibida debido a la contaminación generada por descarga de millones de toneladas de un residuo proveniente de la manufactura de ácido fosfórico. Este residuo,

arrojado sobre las marismas del Tinto, España contiene metales pesados, un pH altamente ácido y ha puesto en riesgo los ecosistemas marítimos europeos⁴³.

A pesar de las medidas tomadas, el tratamiento de algunos contaminantes es aún difícil y no es económicamente viable⁴⁴. La ciencia ha desempeñado un papel fundamental en el control de la contaminación y remediación. Las regulaciones legales son instrumentos para disminuir la contaminación liberada al ambiente sin afectar y mantener la calidad de vida. Por otro lado, la ingeniería y la ciencia han desarrollado procesos cada vez más eficientes que permiten reducir y reutilizar los residuos. La implementación de nuevas técnicas de manufactura puede evitar la utilización de precursores químicos tóxicos y persistentes en el ambiente; por ejemplo, en la década de 1950, la industria textil utilizaba colorantes inorgánicos muy eficientes pero altamente estables y contaminantes; de igual manera, las bolsas de plástico utilizadas en esta época eran muy resistentes pero poco biodegradables⁴⁵. La industria química encontró la forma de teñir fibras con colorantes derivados de compuestos poco tóxicos como carbohidratos y gomas naturales, las cuales también utilizan mínimas cantidades de agua, energía y reducen el impacto ecológico total⁴⁶. Se ha desarrollado diferentes procesos para minimizar el impacto ambiental³⁸; esta nueva disciplina se conoce como química ambiental y se define como: *el estudio de las fuentes, las reacciones, el transporte, los efectos y destinos de las especies químicas en el agua, suelo, aire y en los ambientes vivos, así como los consiguientes efectos de la tecnología sobre ellos*⁴⁷.

En los últimos años, se ha desarrollado el concepto de ecosistema industrial (análogo a los ecosistemas naturales) en el cual hay un equilibrio entre materias primas, procesadores, consumidores así como reciclaje y formación de residuos. Si este sistema funciona adecuadamente, el flujo de materias primas no renovables y la producción de desechos será mínimo, mientras que el reciclaje y reutilización de materiales dentro de este sistema será alto. Para aplicar estos nuevos conocimientos y desarrollar nuevas tecnologías enfocadas a la sustentabilidad y conservación del medio ambiente, es necesario conocer los componentes del medio ambiente y las relaciones que se establecen entre los seres vivos y su entorno.

2.2. Análisis de distribución ambiental

El suelo (masas continentales) el aire y el agua (océanos y cuerpos de agua)⁴⁸ se encuentran en equilibrio e interactúan entre ellas para el desarrollo de organismos vivos. Los componentes ambientales se dividen en “esferas”: hidrósfera, atmósfera y geósfera; a esta clasificación se adicionan dos categorías adicionales: la biósfera, que comprende la materia biológica, sus recursos y efectos producidos (materia orgánica en descomposición, eutrofización de cuerpos de agua, deforestación); finalmente se incluye la antropósfera que incluye el medio en que el ser humano se desarrolla.

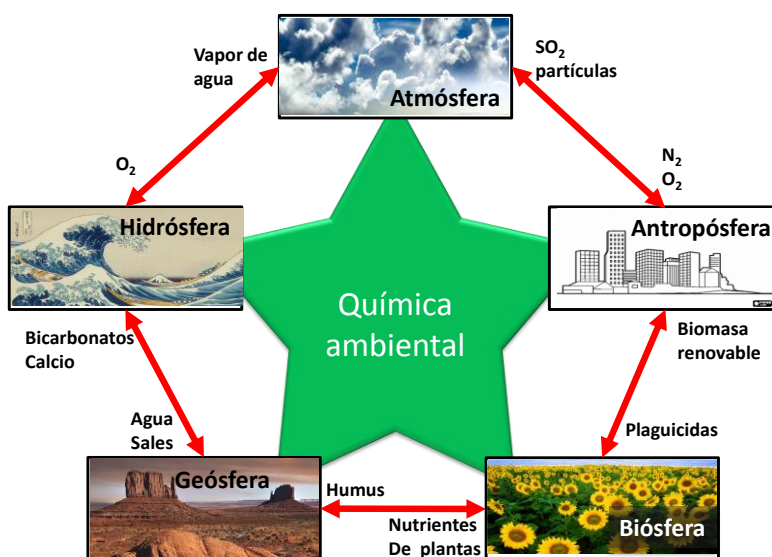


Figura 2.1. Esquema de las esferas ambientales y sus interacciones

La antropósfera es el mayor contribuyente de los desequilibrios y cambios en el medio ambiente debido a la intensa actividad agrícola e industrial; debido a esto, la extensión de selvas y bosques ha disminuido en más del 70% en los últimos 10,000 años. Así mismo, las emisiones atmosféricas provenientes de industrias y quema de combustibles fósiles han contribuido a elevar de manera importante la concentración de CO₂ en la atmósfera (Figura 2.1). Aparte, las afectaciones de la antropósfera por la producción de moléculas inestables como aerosoles (conocidas como clorofluorocarbonos, CFCs), dioxinas y furanos provocan efectos adversos a la atmósfera como el agujero en la capa de ozono⁴⁹. Según el Índice de Calidad del Aire de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)⁵⁰, niveles altos de contaminación atmosférica afectan la calidad del aire y la salud humana.

Aunque la contaminación atmosférica ha mejorado en los últimos 20 años debido a diferentes acciones legales y medidas adecuadas, sigue el problema de la calidad del aire en las grandes zonas urbanas de países en vías de desarrollo lo cual afecta seriamente la calidad de vida⁵¹.

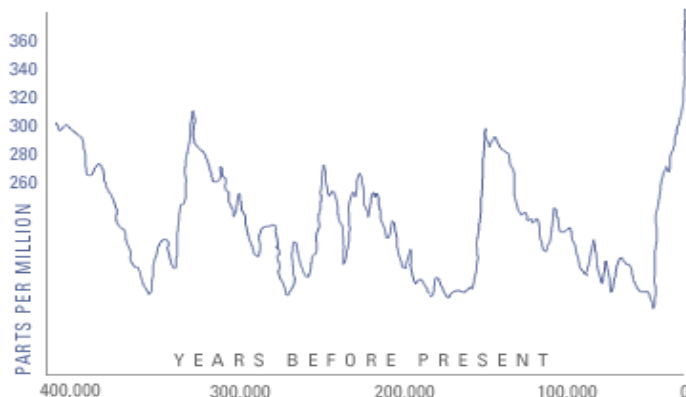
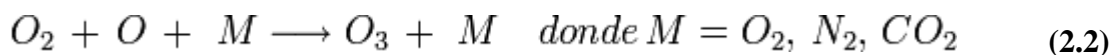


Figura 2.2. Aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) a través del tiempo.

Por su parte, la atmósfera comprende la capa gaseosa que recubre a la Tierra; esta mezcla de gases es conocida como aire y se compone principalmente de oxígeno (21 %) y nitrógeno (78 %)⁵². La dinámica en emisión de gases contaminantes y tóxicos provenientes de las industrias y la quema de combustibles fósiles es muy compleja y puede afectar a los seres vivos, los cuerpos de agua; por ejemplo, los niveles de CO₂ han aumentado alarmantemente a partir de la revolución industrial a finales del siglo XIX (Figura 2.2).

La presencia de contaminantes gaseosos en la atmósfera puede dar lugar a reacciones adversas como la destrucción del ozono (ozonólisis) y la formación de compuestos halogenados. Algunas de las reacciones más importantes en la atmósfera son los ciclos fotoquímicos de los óxidos de nitrógeno, la formación de ozono y la formación de ácidos (Ecuaciones 2.1-2.8)⁵³:

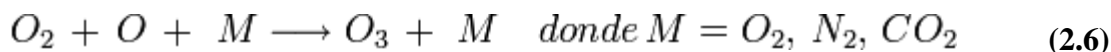
Ciclo fotoquímico del NO₂ y NO



Interacción de ozono con óxidos de nitrógeno



Fotólisis del ozono y formación del radicales $\cdot\text{OH}$



Formación de ácidos nítrico y nitroso a partir de la interacción de NO_3 con radicales $\cdot\text{OH}$



Si bien muchos de los procesos llevados a cabo en la atmósfera son producidos por desechos humanos, la dinámica química de la atmósfera involucra también compuestos provenientes de seres vivos como la oxidación de metano, reacciones de óxido reducción de amoniaco y óxidos de nitrógeno (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Contaminantes atmosféricos más comunes, su origen y efectos medioambientales

Compuesto	Origen	Efectos al ambiente
Dióxido de carbono (CO_2)	Se produce en las combustiones de combustibles fósiles (carbón y petróleo) y de biomasa principalmente	Efecto invernadero Gas tóxico para humanos y animales
Metano (CH_4)	Se produce tanto en las combustiones de fósiles y biomasa como en las grandes extensiones agrícolas, y en los basureros y alcantarillas; es decir, en sitios donde hay materia orgánica en descomposición	Efecto invernadero Gas venenoso en altas concentraciones
Óxidos de Nitrógeno (NO_2 , NO_3 y NH_4)	Producidos principalmente por la combustión de combustibles fósiles y el uso de fertilizantes.	Efecto invernadero Gases irritantes a la piel.
Óxidos de Azufre (H_2S y SO_2)	Producidos por emisiones provenientes de la quema de combustibles fósiles y descomposición de materia orgánica	Afectaciones a funcionamiento pulmonar
Clorofluorocarbonos (CFCs)	Utilizados para refrigeración, para limpiar circuitos electrónicos y anteriormente en aerosoles	Dstrucción de la capa de ozono

La geósfera por su parte, es la esfera comprendida por la corteza terrestre y los suelos; ésta es necesaria para desarrollar los ecosistemas y la formar una capa superficial (humus) para mantener un adecuado equilibrio fisicoquímico en los suelos puede favorecer los procesos de mineralización y desarrollar cubierta vegetal que sirve como base a gran parte de los organismos a lo largo de las cadenas tróficas⁵⁴. Cuando un suelo se encuentra contaminado o

desviado del equilibrio, se pueden perder los minerales que hacen posible el crecimiento de diferentes especies principalmente vegetales y la fijación de nutrientes varía dependiendo del pH; por tanto, la biodiversidad puede disminuir en terrenos donde las condiciones de pH han sido alteradas (Figura 2.3).

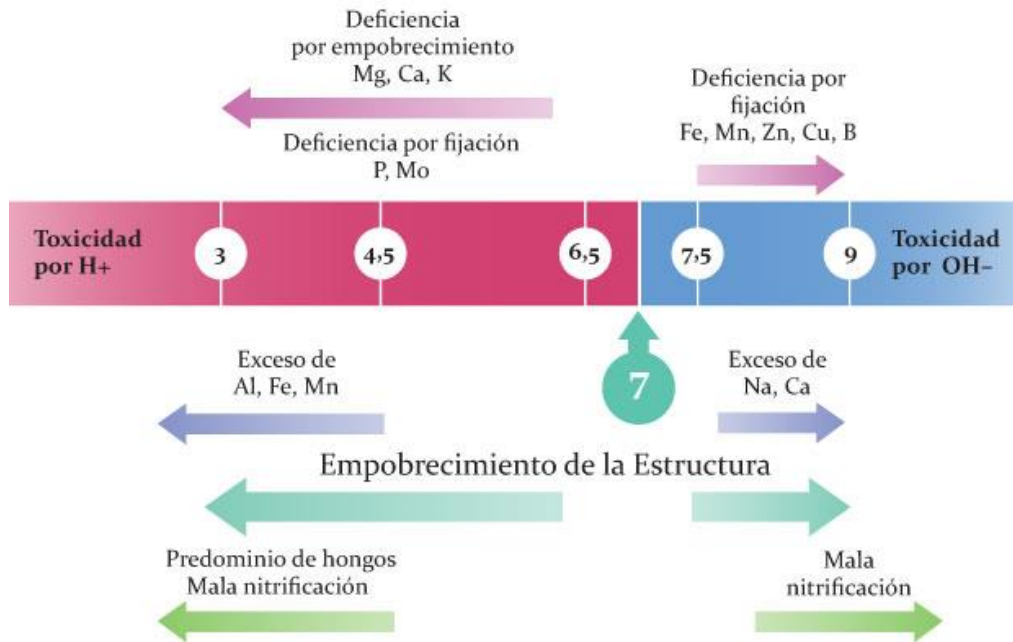


Figura 2.3. Reacciones químicas en los suelos dependientes de pH⁵³

En la biosfera se encuentran todos los organismos vivos tanto acuáticos como continentales⁵⁵ que se transforman a través del metabolismo para pasar de compuestos inorgánicos (*i. e.* CO₂ y NH₃) a compuestos orgánicos como proteínas, aminoácidos y nutrientes que son esenciales para el desarrollo de los organismos vivos. Por ejemplo, el ciclo del carbono depende la producción de materia orgánica a partir de CO₂ por medio de la fotosíntesis; así como la mineralización de materia orgánica por organismos descomponedores a lo largo de las cadenas tróficas (Figura 2.4).

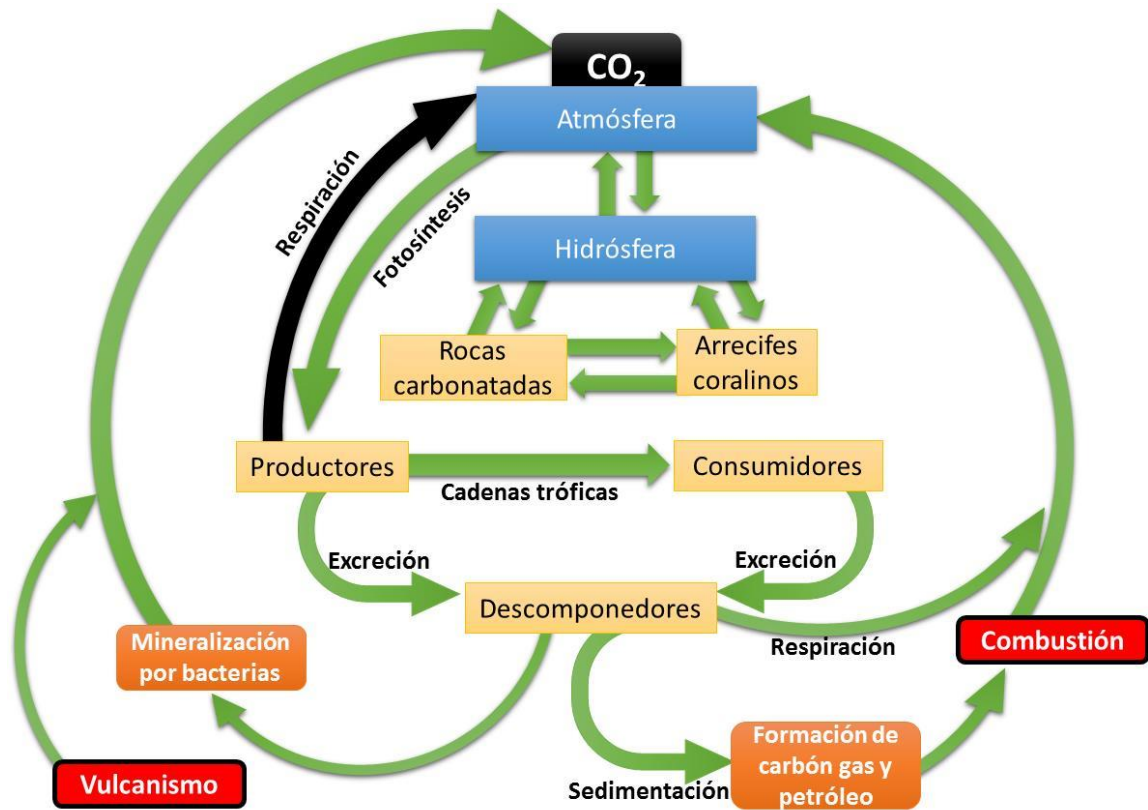


Figura 2.4. Ciclo ambiental del carbono

Sin embargo, el CO_2 en exceso actúa como gas de efecto invernadero antropógeno. Si bien hay procesos naturales que emiten cantidades importantes de CO_2 y CO al ambiente como el vulcanismo, la actividad humana es la principal causante de las afectaciones al ciclo de carbono, ya sea por las emisiones atmosféricas o por la deforestación de bosques y selvas ya que la cantidad de CO_2 convertido en biomasa a través de la fotosíntesis disminuye⁵⁶. Por su lado, el ciclo del nitrógeno está estrechamente relacionado con la biosfera (Figura 2.5) y la fijación a seres vivos juega un papel fundamental en el medio ambiente y los ecosistemas. Al igual que en el ciclo del carbono, el ciclo del nitrógeno se requiere para mantener los ecosistemas en equilibrio ecológico^{57,58}.

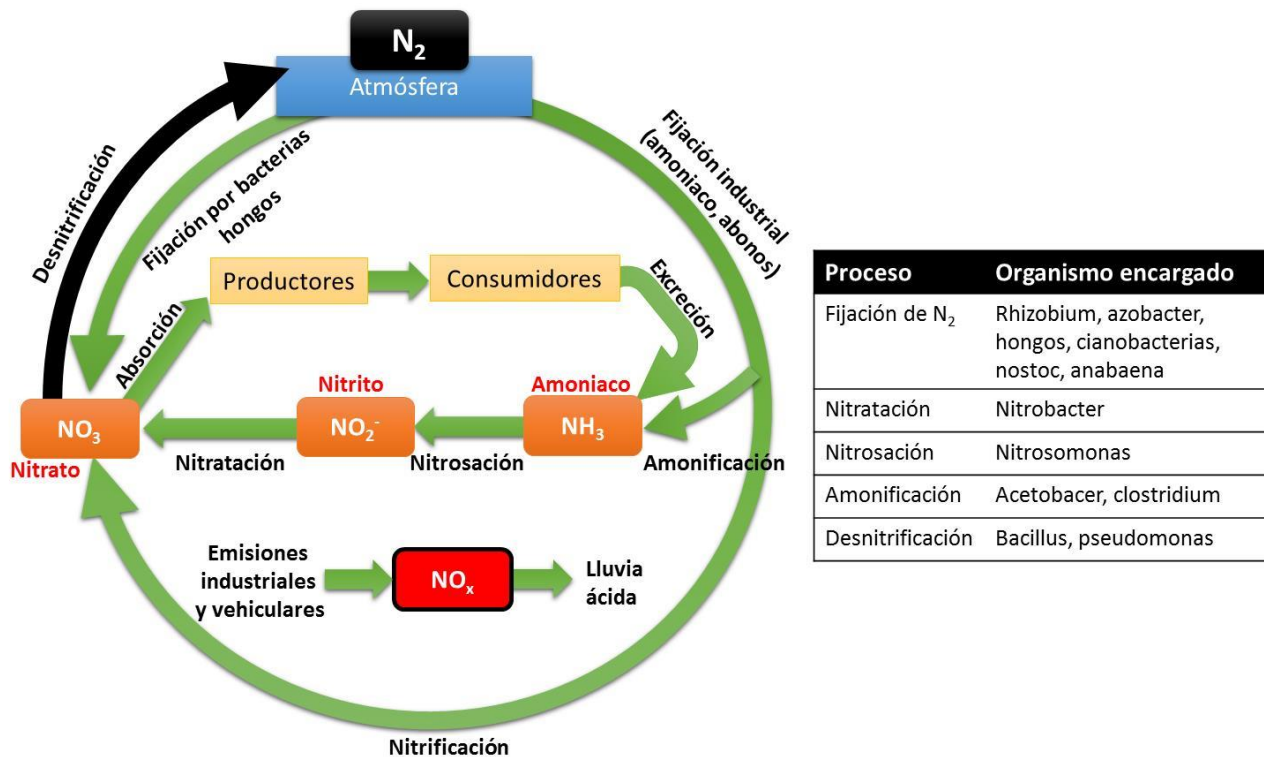


Figura 2.5. Ciclo ambiental del nitrógeno y microorganismos encargados de la fijación y mineralización del mismo

La hidrósfera comprende todos los cuerpos de agua presentes en la superficie y el subsuelo terrestre. El agua es un elemento muy abundante en el planeta tierra, el cual está cubierto en un 71% de agua. Este recurso se encuentra principalmente en los océanos, que contienen alrededor del 96.5% del agua disponible, el restante contenido de agua se distribuye entre los glaciares y casquetes polares con 1,74 %, los depósitos subterráneos, el permafrost y los glaciares continentales que suponen el 1,72 %. (Figura 2.6)⁵⁹. Del total de agua contenida en el planeta, sólo 3.0 % del contenido corresponde a agua dulce que está disponible para nuestro uso y el de los sistemas biológicos. Por tal razón, la contaminación de estas fuentes no es tolerable ya que según datos del reporte mundial de desarrollo de recursos hídricos (WWDR), existen 12,000 km^3 de agua contaminada en el planeta, y 2,2 millones de personas mueren por enfermedades relacionadas con la falta de agua potable⁶⁰.

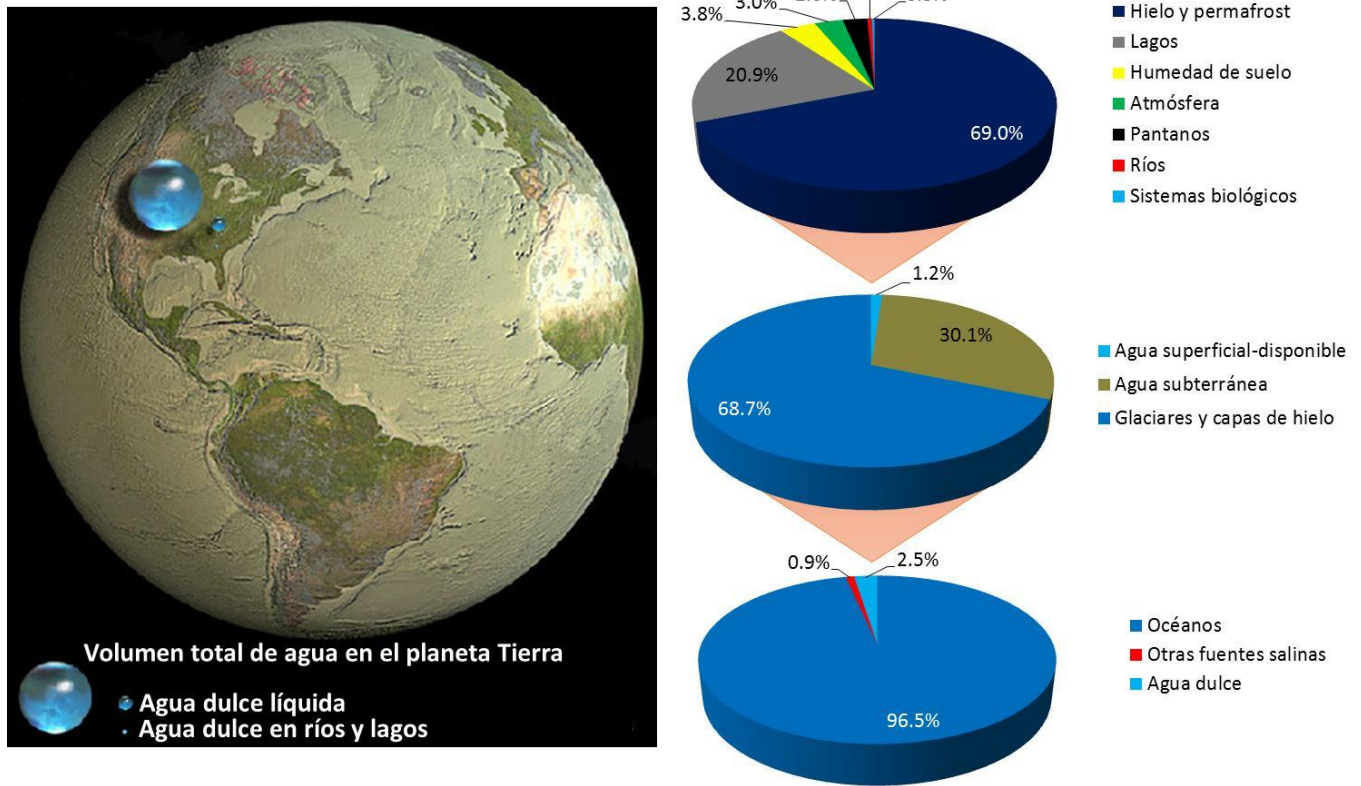


Figura 2.6. Distribución de los recursos hídricos a nivel mundial

El agua tiene además una función importante en la regulación del clima y la temperatura a nivel mundial, ya que a través de las mareas y los vientos, el agua puede irrigar zonas alejadas de cuerpos de agua y modificar la temperatura de grandes ecosistemas. Sin embargo, el equilibrio natural puede ser fácilmente modificado por contaminantes; se calcula que en los países en vías de desarrollo, menos del 10% del agua contaminada recibe tratamiento y en el caso de México, solamente el 20% de las aguas contaminadas reciben un tratamiento adecuado. El problema de la contaminación del agua tiene como consecuencia una menor disponibilidad y una gran presión sobre las reservas hídricas en los territorios. Por ejemplo, en nuestro país, con las reservas de agua subterránea se cubre 75% de la demanda de agua en las zonas urbanas, 61% de la industria y 33% de la agricultura. Por tal razón, un número importante de acuíferos (16%) ya presenten problemas de sobreexplotación (Figura 2.7).

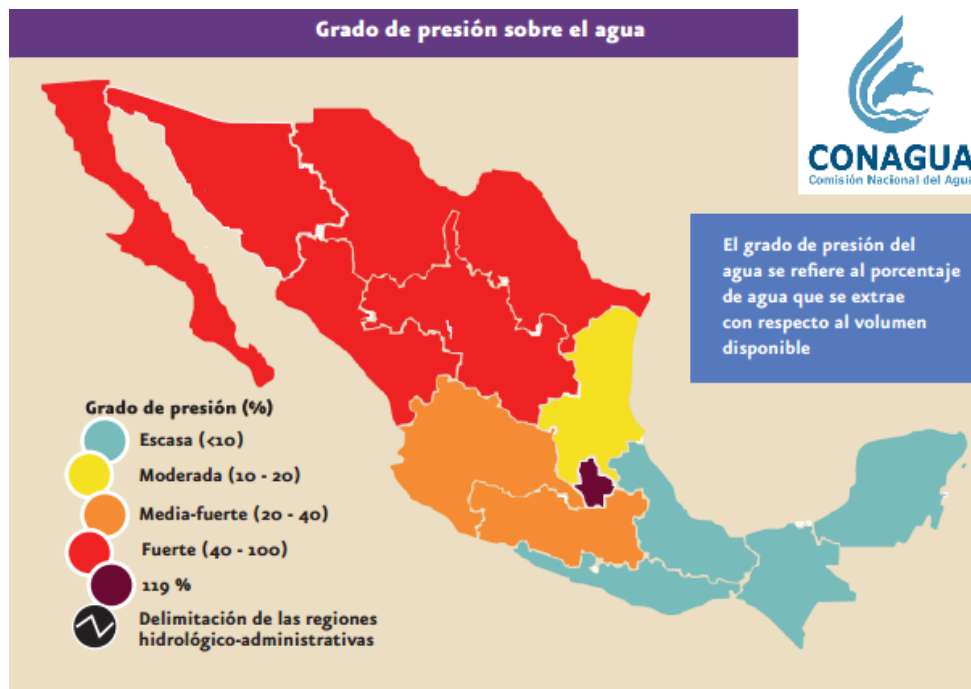
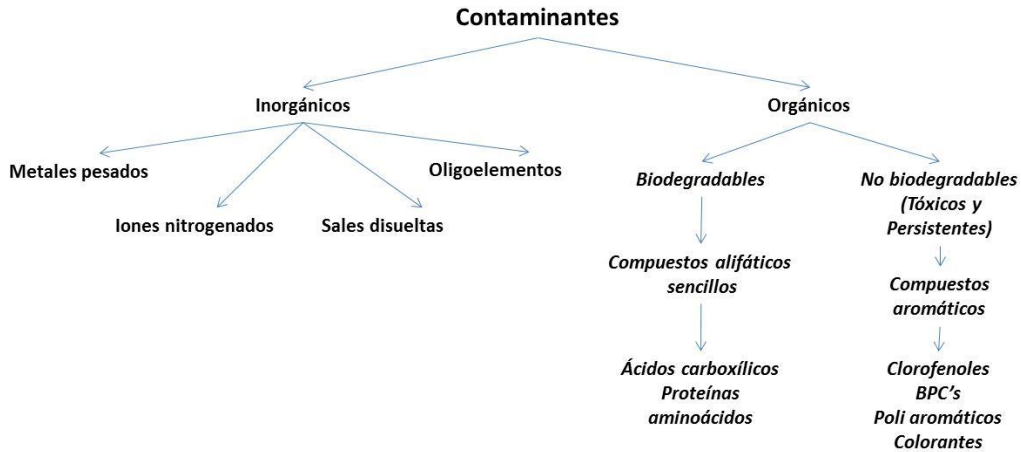


Figura 2.7. Presión sobre los recursos hídricos en México, (Conagua, 2008)

2.4 Contaminación del agua

El agua es un medio que puede ser contaminado por la presencia de múltiples compuestos disueltos o suspendidos. Si bien hay compuestos que pueden estar presentes en los cuerpos de agua sin afectar su calidad (i. e., materia orgánicas, iones y sales), hay compuestos que aun en concentraciones traza pueden inhibir la capacidad de mantener vida. Los contaminantes de agua se han dividido por su composición química en orgánicos e inorgánicos (esquema 2.1). Los contaminantes inorgánicos comprenden principalmente a los metales, iones y aniones de elementos pesados; por otro lado, los contaminantes orgánicos a su vez pueden ser divididos de acuerdo en su biodegradabilidad. Los tratamientos de agua convencionales pueden fácilmente eliminar la materia orgánica biodegradable; sin embargo, los contaminantes orgánicos no biodegradables representan un problema debido a que son químicamente estables y por su toxicidad puede desestabilizar los reactores biológicos debido a la muestra del conglomerado bacteriano encargado del tratamiento biológico de aguas.



Esquema 2.1. Clasificación de los contaminantes en el agua

Tomando en cuenta las características, ventajas y dificultades para la degradación de cada uno de los contaminantes presentes en las aguas residuales, se han desarrollado sistemas encargados de remover los contaminantes que son clasificados como se muestra en la Figura 2.9.

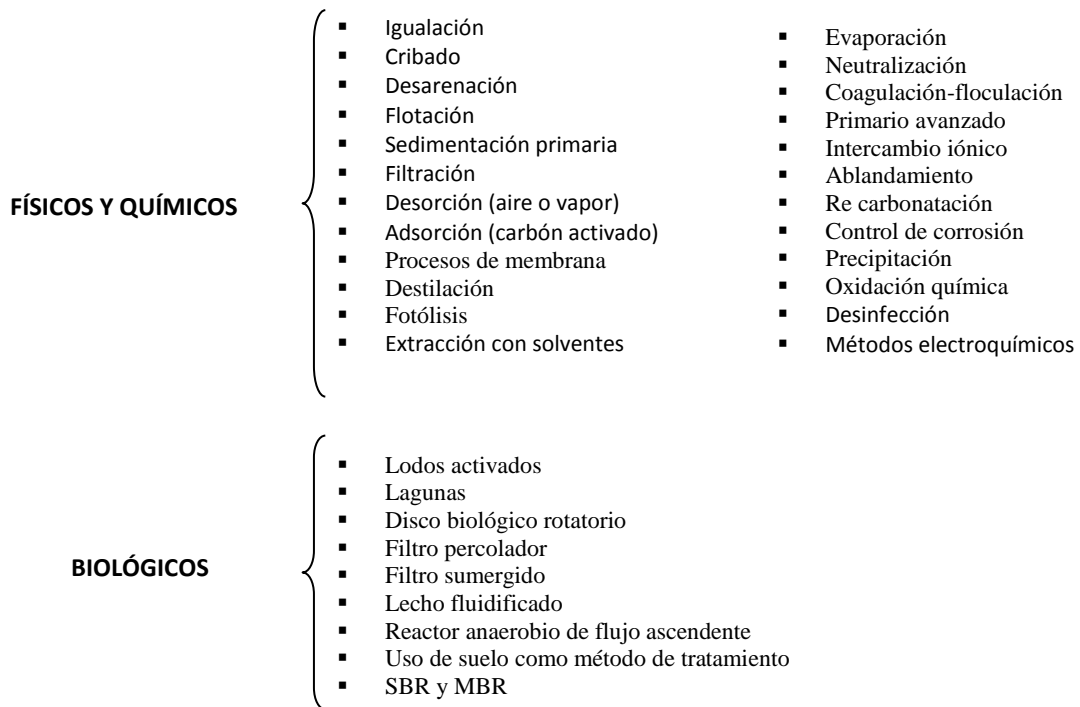


Figura 2.9. Clasificación de los tratamientos de aguas residuales

Cada uno de los tratamientos desarrollados tiene como fin la eliminación de ciertos contaminantes específicos. Por tal razón, para un completo tratamiento de aguas residuales es necesaria la unión de varios procesos en un tren de tratamiento⁶¹. Las fuentes habituales de contaminantes inorgánicos como el cromo, cadmio, cobre, mercurio, plomo y zinc proceden principalmente de minería, recubrimientos metálicos, generación de cloro, fabricación de baterías y teñidos. Estos compuestos afectan negativamente los tratamientos biológicos convencionales así como los ecosistemas receptores cuando las concentraciones son muy altas (tabla 2.2)⁶²⁻⁶⁴.

Tabla 2.2. Concentraciones máximas permisibles y límites de inhibición en tratamientos biológicos para metales en aguas⁴⁷

Contaminante	Concentración (mg/L)*	Concentración de inhibición (mg/L)**
Zinc	50.0	5.0-20.0
Bario	0.1	--
Berilio	0.12	--
Cadmio	0.1	2.0-5.0
Mercurio	0.02	--
Níquel	1.1	2.0-10.0
Plata	0.5	3.0-5.0
Plomo	0.5	0.5-1.5
Selenio	0.1	--
Cobre	--	1.0-5.0

2.4 Contaminantes orgánicos

Los contaminantes orgánicos son un grupo de sustancias generadas por diferentes tipos de industrias que se caracterizan por contener carbono como base fundamental de su estructura; sin embargo, las características específicas dependen del tipo de industria que genera los efluentes. Por ejemplo la industria petrolera que genera efluentes que contienen compuestos aromáticos, poli aromáticos, alifáticos y heterocíclicos; la industria textil y de colorantes que produce azo compuestos aromáticos; la industria de los pesticidas genera moléculas cloradas, heterocíclicas y aromáticas; la industria farmacéutica y de los insecticidas conlleva la formación de moléculas altamente biocompatibles como antibióticos, antivirales, anti fúngicos, clorofenoles, fenoles, bifenilos policlorados (Figura 2.10)⁶⁵. Para el tratamiento de estos efluentes, se busca su degradación a moléculas pequeñas y solubles en el agua por medio de

métodos biológicos o químicos. Sin bien algunas moléculas pueden ser fácilmente degradadas por métodos biológicos, existen otro grupo de moléculas estables y persistentes en el ambiente que pueden desestabilizar los sistemas de degradación convencionales. Por tal razón, los contaminantes orgánicos se han dividido en dos grandes grupos, los contaminantes biodegradables y los no biodegradables.

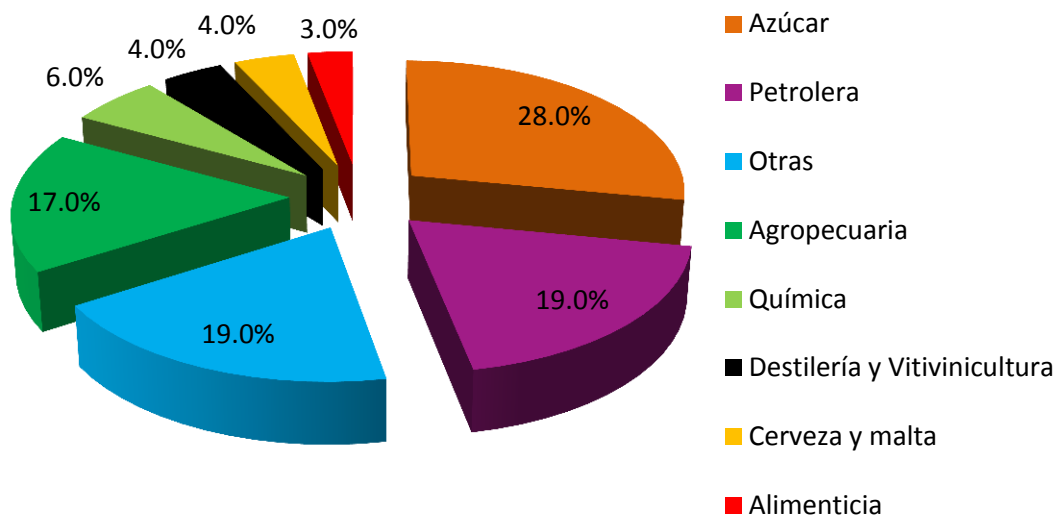


Figura 2.10. Materia orgánica descargada en aguas residuales industriales, 2008⁶⁶.

El proceso de biodegradación puede dividirse a su vez en procesos anaerobios y aerobios. La aplicación de estos procesos depende de las características de los efluentes, como pH, COB, DBO, oxígeno disuelto así como solubilidad y concentración de contaminantes^{67, 68}.

2.5 Tratamientos biológicos aerobios y anaerobios

Dentro de los tratamientos biológicos de aguas residuales, existen muchas técnicas; sin embargo, el procesos de lodos activados (Figura 2.11) es el más utilizado hasta la actualidad, debido a sus altos índices de remoción y la relativa simplicidad del sistema^{69, 70}. Este proceso biológico que consiste en el desarrollo de un cultivo bacteriano disperso en un depósito agitado, aireado y alimentado con agua residual que es capaz de metabolizar como nutrientes los contaminantes biológicos presentes en el agua⁷¹.

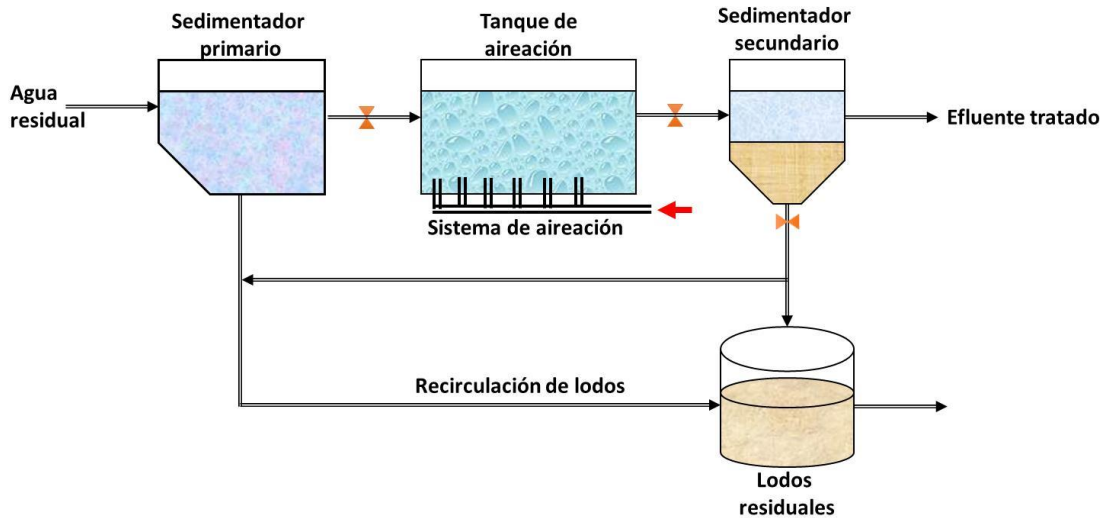


Figura 2.11. Sistema típico de tratamiento de aguas por medio de lodos activados

Por lo general, los métodos de degradación aerobia tienen altas tasas de remoción de materia orgánica, siempre y cuando el efluente que entra a los reactores sea adecuado y no contenga compuestos tóxicos que puedan desestabilizar el conglomerado microbiano⁷². Los procesos anaerobios de tratamiento de aguas tienen ventajas respecto a los tratamientos aerobios convencionales ya que pueden degradar mayores concentraciones de contaminantes y oxidar algunos compuestos orgánicos aromáticos que son tóxicos para los microorganismos aerobios. Otra de las grandes ventajas de estas técnicas es la capacidad de generar energía a través de la recuperación del metano producido por los microorganismos anaerobios. Por otro lado, tienen la desventaja de que los organismos anaerobios crecen lentamente por lo que para operar los reactores anaerobios, la biomasa debe de estar retenida o ser recirculada en el sistema⁷³.

Los reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB) son biorreactores que operan en régimen continuo y flujo ascendente, es decir, el afluente entra por la parte inferior, atraviesa el reactor longitudinalmente y sale por la parte superior (Figura 2.12)⁷⁴. Este tipo de reactores son muy utilizados por la capacidad de degradar compuestos que pueden ser tóxicos en reactores aerobios como fármacos y colorantes textiles; en algunos casos, se ha logrado la degradación de contaminantes tóxicos como los clorofenoles⁷⁵. Si bien estos procesos son eficientes, los porcentajes de remoción son bajos, los tiempos de arranque de los reactores son prolongados y en muchos casos el tiempo de retención requeridos para la degradación de contaminantes es muy largo⁷⁶.

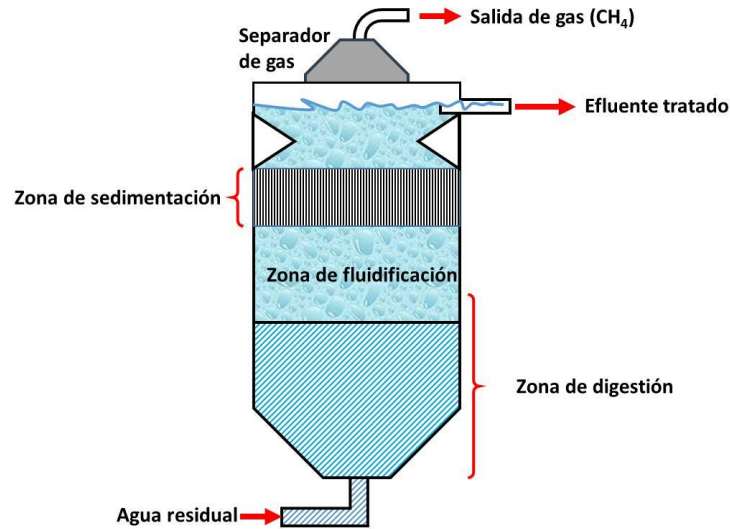


Figura 2.12. Representación esquemática de un reactor anaerobio de flujo ascendente

2.6 Contaminantes orgánicos no biodegradables de origen antropogénico

El agua es una molécula dipolar que interactúa con contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos a través de diferentes interacciones ya sean dipolo-dipolo, ion-dipolo, puentes de hidrógeno y dipolo instantáneo-dipolo⁷⁷. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua está contaminada cuando su composición se haya alterado de modo que no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada beneficiosamente⁷⁸⁻⁸³. Los contaminantes de agua se han dividido típicamente en contaminantes orgánicos e inorgánicos y cada uno de éstos tiene características únicas; así mismo, las afectaciones al ambiente que provocan son diferentes en cada caso. Por ejemplo, metales pesados como el mercurio y plomo, son contaminantes graves que pueden penetrar en las cadenas alimentarias y bioacumularse en los seres vivos. De manera similar, productos como el DDT y los PCB pueden magnificarse en las cadenas tróficas debido a su estabilidad ante la degradación y la metabolización para provocar alteraciones embriotóxicas y hormonales⁸⁴.

Los tratamientos biológicos descritos anteriormente son efectivos en la remoción de materia orgánica sencilla, sin embargo los contaminantes con moléculas altamente estables resisten la degradación bacteriana; por ejemplo, las moléculas aromáticas, heterocíclicas, poli cíclicas y sus derivados sustituidos por diversos grupos funcionales y halógenos que resisten a la biodegradación por su aromaticidad. Por ejemplo para romper un enlace en el ciclo hexano (C-

C) se requiere una energía de 347.0 kJ/mol, pero un anillo aromático de benceno ($C=C-C=C$) requiere una energía de 610.0 kJ/mol⁸⁵. Por lo tanto, las bacterias no tienen la capacidad para degradar anillos aromáticos.

Además, la estructura molecular de los contaminantes es determinante en su estabilidad ambiental; las moléculas que tienen grupos funcionales que retiran densidad electrónica (*i. e.* Cl, F y NO_2) aumentan la estabilidad y toxicidad de los contaminantes. Investigadores como Botello y Villanueva en 2012, han encontrado que los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) conllevan procesos de bioacumulación en la cadena alimenticia, sobre todo de aquellos compuestos conformados por 4 o 5 anillos bencénicos y con sustituyentes halógenos, los cuales se consideran como carcinógenos ambientales⁸⁶ además de sus problemas de toxicidad y baja biodegradabilidad. En caso de efluentes contaminados con estos compuestos, los procedimientos biológicos no son suficientes por lo que es necesario recurrir a tratamientos físicos y químicos especializados⁸⁷ (Figura 2.13).

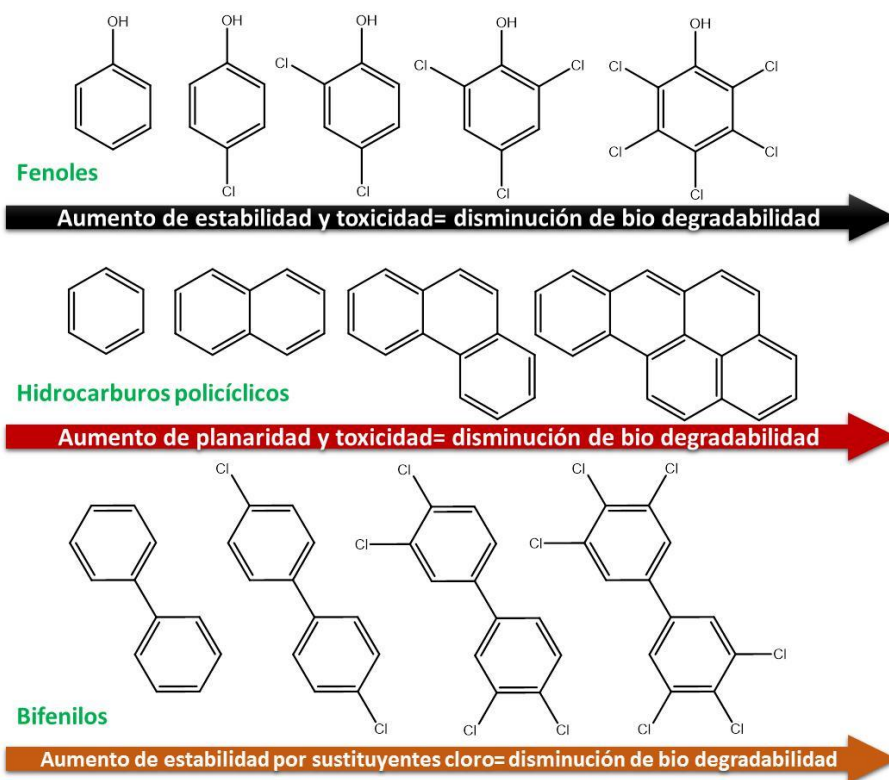


Figura 2.13. Contaminantes aromáticos típicos de aguas residuales provenientes de industrias petroquímicas⁸⁸.

Para evitar la proliferación de estos contaminantes en el medio ambiente, en México se ha regulado el límite de compuestos orgánicos tóxicos; este reglamento se basa en la NOM-133-SEMARNAT-2000 y NOM-127-SSA1-1994 y restringe la presencia de moléculas tóxicas en los cuerpos de agua (Tabla 2.3)⁶⁶. Ha habido compuestos que han sido prohibidos a través de tratados internacionales para su utilización y manufactura debido a las afectaciones ambientales y a la salud humana (tabla 2.4). Para remediar los problemas de contaminación y poder cumplir con los requerimientos legales de calidad de agua es necesaria la aplicación técnicas alternativas para la degradación de estos compuestos como los tratamientos químicos y los procesos de oxidación avanzada.

Tabla 2.3. Límites máximos permisibles según la regulación mexicana (NOM-133-SEMARNAT-2000 y NOM-127-SSA1-1994) para diferentes contaminantes orgánicos tóxicos

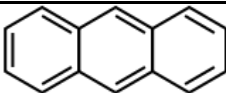
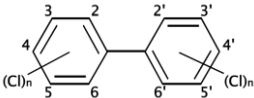
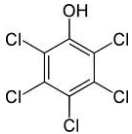
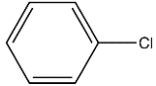
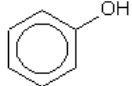
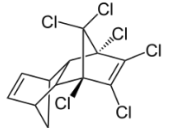
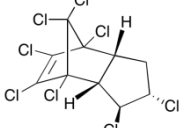
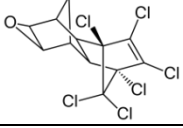
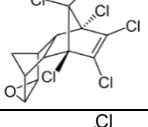
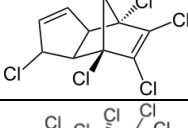
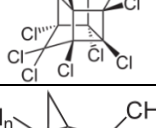
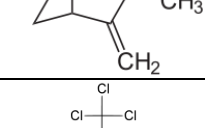
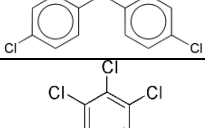
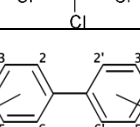
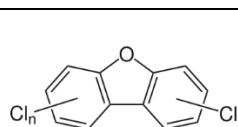
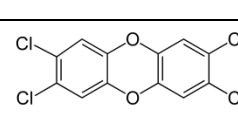

Compuesto	Límite máximo permisible [mg/L]	Estructura
Hidrocarburos Poli aromáticos (PAHs)	2.0×10^{-4}	
Bifenilos Policlorados (PCBs)	5.0×10^{-4}	
Pentaclorofenol	10.0×10^{-4}	
Clorobenceno	0.1	
Fenoles	0.3	

Tabla 2.4. Contaminantes peligrosos prohibidos por el acuerdo al tratad de Estocolmo

Compuesto	Estructura	Utilización	Efectos adversos
Aldrin		Insecticida para el maíz y el algodón	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente estable y bioacumulable. • Lesiones a nivel nervioso-cerebral
Clordano		Usado como insecticida contra termitas y en la síntesis de adhesivos	<ul style="list-style-type: none"> • Tóxico para insectos benéficos • Acumulables en cadena alimenticia
Dieldrin		Insecticida para fruta	<ul style="list-style-type: none"> • Alta movilidad en el ambiente • Efectos adversos en recién nacidos
Endrin		Insecticida y rodenticida	<ul style="list-style-type: none"> • Alta movilidad en el ambiente • Causante de daño al sistema nervioso
Heptacloro		Tratamiento de madera (termitas) e insectos de suelo	<ul style="list-style-type: none"> • Persistente en el ambiente • Puede causar cáncer y leucemia⁸⁹
Mirex		Retardante de fuego	<ul style="list-style-type: none"> • Uno de los insecticidas más estables conocidos • Depresión respiratoria⁹⁰
Toxafeno		Insecticida contra garrapatas y ácaros	<ul style="list-style-type: none"> • Bioacumulación en cadenas alimenticias terrestres y acuáticas • Carcinogénico
DDT		Insecticida contra mosquitos, ampliamente utilizado en el ámbito doméstico	<ul style="list-style-type: none"> • Pesticida bioacumulable y embriotóxico • Afectaciones a sistema nervioso y hígado⁹¹
Hexaclorobenceno		Usado como fungicida en granos de cereal.	<ul style="list-style-type: none"> • Bioacumulable en la cadena alimenticia • Muta génico⁹²
Bifenilos policlorados (PCBs)		Producto industrial, aislante, fluido hidráulico y como ingrediente de pinturas metálicas	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente bioacumulable en ambientes acuáticos • Disruptor hormonal⁹³
Furanos		Subproductos de la síntesis de PCBs	<ul style="list-style-type: none"> • Estables en ambiente por periodos de tiempo muy prolongados • Altamente tóxicos en concentraciones traza
Dioxinas		Residuo industrial de incineración de residuos químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Bioacumulable • Disruptores hormonales y tóxicos⁹⁴

2.7 Tratamientos químicos

El principal objetivo de este tipo de tratamientos es la eliminación de contaminantes solubles ya sea por precipitación al modificar las condiciones del sistema o por la adición de reactivos con características oxidantes⁹⁵. Estos tratamientos se utilizan sobre todo en casos en que las moléculas presentes en los efluentes no son biodegradables debido a la alta estabilidad de sus componentes, las altas concentraciones de estos compuestos así como por su toxicidad⁹⁶. La oxidación química convierte especies químicas contaminantes en compuestos no peligrosos o tóxicos que puedan ser posteriormente degradados por bacterias en un tratamiento convencional⁹⁷. La degradación de los contaminantes se logra por medio de reacciones de oxidación, que consisten en la donación de electrones por parte de un contaminante⁹⁸ hacia un compuesto oxidante que los recibe⁹⁹. Para estos tratamientos se ha implementado la utilización de diferentes productos químicos oxidantes como el KMnO_4 , H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 , etc. Estas especies se caracterizan por ser altamente estables debido a su potencial de oxidación lo cual las hace reactivas hacia múltiples moléculas contaminantes (Tabla 2.5). Si bien la mayoría de los oxidantes actualmente utilizados son eficientes, algunos de estos compuestos como el cloro (Cl_2) y el ozono (O_3) pueden conllevar la formación de productos tóxicos y dímeros. Además, hay moléculas altamente estables en las que los potenciales de oxidación de los oxidantes químicos típicos no son suficientes, específicamente en el caso de moléculas altamente conjugadas como los antracenos y los bifenilos policlorados¹⁰⁰.

Tabla 2.5. Potencial de oxidación de diferentes especies oxidantes

Especie oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (OH^\cdot)	2.80
Oxígeno atómico (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.50
Cloro (Cl_2)	1.36

2.8 Fenoles y clorofenoles en el ambiente

Dentro de los contaminantes no biodegradables, los fenoles y sus derivados clorados constituyen un centro de atención ya que son altamente aplicables como desinfectantes,

plaguicidas, antisépticos, edulcorantes, oxidantes, colorantes, etc., por lo que hay un gran uso, lo que aumenta el riesgo de dispersión en el medio ambiente. Por ejemplo, el fenol se usa para en la fabricación de resinas sintéticas, ácido pícrico, ácido salicílico, colorantes; así mismo, se ha usado mucho tiempo como agente antiséptico¹⁰¹. Los fenoles clorados por su parte se utilizan en la industria maderera como conservadores de madera y retardantes de fuego. El 2,6-diclorofenol se usa en el blanqueamiento de pulpa de madera para producir papel; el 2,4-diclorofenol (DCP) se utiliza contra las polillas¹⁰² y el 4-clorofenol (CP) se utiliza como desinfectante en casas, granjas, hospitales, así como antiséptico en el tratamiento de conductos radiculares durante las endodoncias¹⁰³. Por desgracia, estos compuestos también se distinguen por su toxicidad y persistencia. En aguas contaminadas por efluentes industriales y domésticos es posible detectar otros tipos de derivados de fenoles como el fenilfenol y alquilfenol¹⁰⁴. En rellenos sanitarios, su concentración total puede ser próxima a los 20 mg/l^{105, 106}.

En el caso de los clorofenoles, diversos estudios indican que su toxicidad es mayor en comparación con los fenoles no sustituidos¹⁰⁷. Los monoclorofenoles no permanecen por mucho tiempo en el cuerpo ya que son rápidamente biotransformados y la mayoría es evacuada por orina en menos de 24 horas. Otros clorofenoles como el 2,4-diclorofenol el 2,4,6-triclorofenol y los tetraclorofenoles pueden permanecer en el cuerpo por varios días o semanas¹⁰⁸. Un ejemplo de la toxicidad de los clorofenoles es el 2,4,6-triclorofenol, el cual ha sido clasificado como cancerígeno por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos (DHHS)¹⁰⁹. Así mismo, el herbicida 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol (DINOSEB) produce alteraciones en el esqueleto y afecta el riñón. Por otro lado, debido a su estructura química, los fenoles son compuestos aromáticos muy estables, específicamente los clorofenoles y en algunos casos no pueden ser oxidados por oxidantes convencionales como el Cl₂ y el ClO₂.

2.9 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

La contaminación del agua es ahora un problema grave en todo el mundo y en los países en desarrollo en particular. La demanda de agua de alta calidad (es decir, agua que esté libre de productos químicos tóxicos y patógenos) ha aumentado debido al crecimiento de la población, regulaciones más estrictas en materia de salud y el desarrollo económico¹¹⁰. Así, la eliminación

o degradación de materiales peligrosos y contaminantes de las aguas residuales, suelo y agua superficial es un importante desafío global. Si bien varios métodos para conseguir este objetivo se han divulgado^{111, 112}, los procesos de oxidación (biológico, químico o físico) ha recibido gran atención. En casos en que los contaminantes son altamente estables y resistentes a la degradación biológica así como a los procesos típicos de oxidación química es necesaria la utilización de técnicas de oxidación especiales. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son técnicas de degradación de compuestos altamente eficaces⁹⁵ e implican la formación de radicales hidroxilo altamente oxidantes¹¹³. Los procesos de oxidación avanzada han surgido como métodos efectivos en la degradación de contaminantes aromáticos debido a la capacidad de los radicales $\cdot\text{OH}$ para oxidar compuestos que con otros tratamientos serían difíciles de degradar¹¹⁴. La generación de radicales $\cdot\text{OH}$ es comúnmente acelerada por la utilización de reactivos como ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de titanio (TiO_2) y radiación UV (Tabla 2.6).

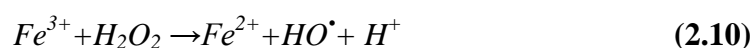
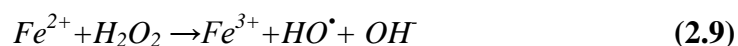
Tabla 2.6. Aplicaciones de los Procesos de Oxidación Avanzada en tratamiento de aguas

Proceso	Aplicación	Resultados
O_3	Remoción de Mn y Fe	Incremento en la relación de O_3 a COD; oxidación de Fe^{2+} y de Mn^{2+} ; los iones de MnO_4^- puede formarse con el exceso de O_3 .
	Control de olor y sabor	Reducción de efectividad en olor y sabor.
	Desinfección	Se incrementa con el ozono residual y la efectividad general se da: bacterias > virus > <i>Giardia</i> > <i>Cryptosporidium</i> .
$\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$	Oxidación de COSs*	Disminución de $447 \mu\text{g/L}^{-1}$ de TCE y $163 \mu\text{g/L}$ PCE por debajo de $5 \mu\text{g/L}$ en agua subterránea.
	Reducción de olor, sabor y desinfección	90% de remoción de geosmin a dosis de ozono de 2 mg/L comparado con $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ con 4 mg/L para O_3 solo; baja formación de SPDs.
Fotólisis $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$	Oxidación de COSs	99% de remoción de hidrocarburos para ambos tipos de oxidación; la velocidad de oxidación es más rápida con $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$
Fotocatálisis heterogénea (UV-TiO_2 , etc.	Oxidación de compuestos peligrosos	Mineralización efectiva de tricloroetileno, tolueno y 2,4 diclorofenol

*COSs compuestos orgánicos sintéticos; SPDs sub-productos de desinfección; COD carbón orgánico disuelto; TCE tricloroetileno; PCE percloroetileno

Los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ se caracterizan por un alto potencial de oxidación ($E= 2.8 \text{ V}$), el cual es mayor que el de otros oxidantes tradicionales ($\text{O}_3=2.07 \text{ V}$; $\text{H}_2\text{O}_2=1.78 \text{ V}$; $\text{ClO}_2=1.57 \text{ V}$, y $\text{Cl}_2=1.36 \text{ V}$)¹¹⁵. Una de las desventajas de los procesos de oxidación avanzada es que la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ implica altos costos debido a la utilización de reactivos poco

viables económicamente como en el caso de la reacción de Fenton. La reacción de Fenton consiste en la formación de radicales peróxido por medio de la irradiación UV de sales de hierro (Fe^{2+}). Estas sales de hierro son reducidas bajo irradiación UV a través de diferentes semirreacciones las cuales tiene como productos finales los radicales $\cdot OH$ (ecuaciones 2.9-2.13). A pesar de que esta reacción es sencilla, la utilización constante de las sales de hierro incrementa los gastos de operación, mientras que la disposición de los precipitados formados representa un gasto adicional así como un posterior tratamiento de los residuos formados.



En el caso de la utilización de ozono (O_3), la formación de este implica altos costos e instalaciones altamente especializadas por lo que en muchos casos, las poblaciones no pueden permitirse la instalación y aplicación de estos sistemas de formación de ozono¹¹⁶. Un POA que ha tenido un éxito considerable es la fotocatalisis heterogénea utilizando luz UV combinada con catalizadores como el dióxido de titanio u oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno¹¹⁷. Ésta técnica se ha distinguido por su potencial de aplicación y las ventajas económicas que posee, ya que los catalizadores utilizados pueden ser reutilizados, eliminando así la continua utilización de reactivos y la formación de lodos¹¹⁸. El principio de la fotocatalisis heterogénea se basa en la utilización de catalizadores semiconductores. Cuando el semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la distancia entre la banda de valencia (bV) y la banda de conducción (bC): bandgap ΔE ($h\nu \geq \Delta G$), ocurre una absorción de los fotones y una serie de reacciones que conllevan la formación de los radicales $\cdot OH$ (ecuación 2.14 a 2.21).

Para que un fotocatalizador sea efectivo, se busca una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y forma semi esférica de las partículas¹¹⁹. Existen muchos diferentes semiconductores; sin embargo, para la formación de radicales $\cdot OH$, se busca que

su banda de valencia (bV) se encuentra por debajo del potencial de reducción de agua (1.25 eV); asimismo, la banda de conducción debe tener una energía superior a la del potencial de oxidación de la molécula de H₂O (0.0 eV tomando como referencia un electrodo estándar de hidrógeno, NHE)¹²⁰. Si bien existen varios catalizadores que cumplen con este criterio (figura 2.14), algunos pueden ser tóxicos como el sulfuro de cadmio (CdS) o económicamente inviables como el carburo de silicio (SiC)¹²¹. Dentro de los semiconductores, el dióxido de titanio en su forma anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido a la mayor capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y sus formas ionizadas así como a la relativa lentitud de recombinación de pares hueco-electrón¹²².

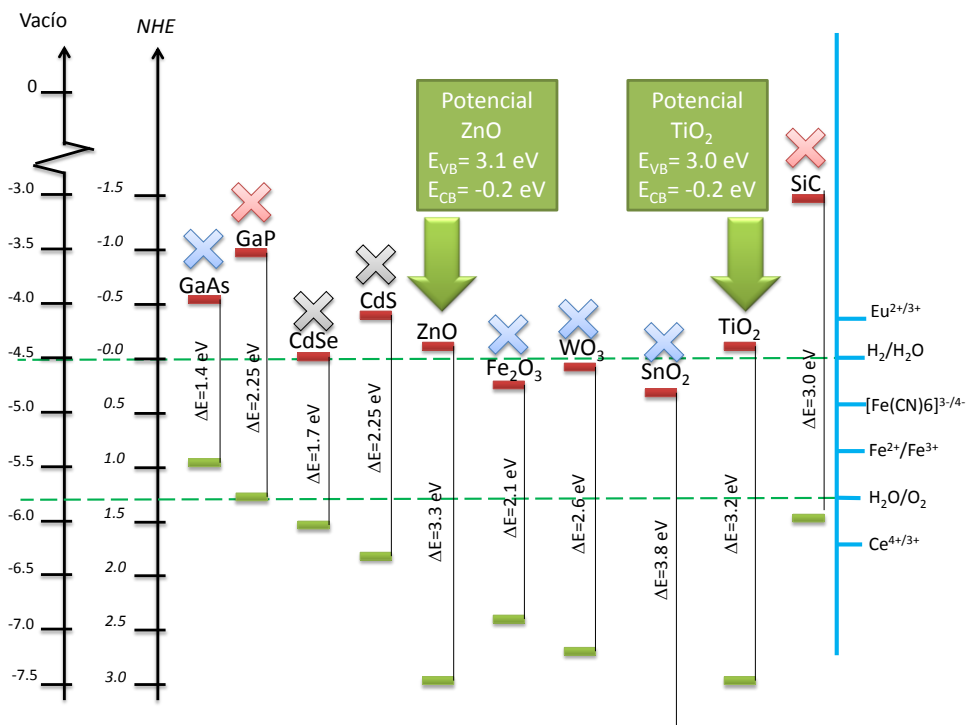


Figura 2.14. Diagrama de energía de diferentes semiconductores y su aplicabilidad en fotocatalisis ambiental

El dióxido de titanio puede encontrarse en tres diferentes formas cristalinas (Figura 2.15) que tienen diferentes propiedades fotocatalíticas; dentro de estas, la anatasa tiene la menor diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción (*i. e.* bandgap) $\Delta E = 3.2$ eV, a diferencia del rutilo y la brookita tienen valores $\Delta E = 3.37$ eV y 3.56 eV respectivamente¹²³.

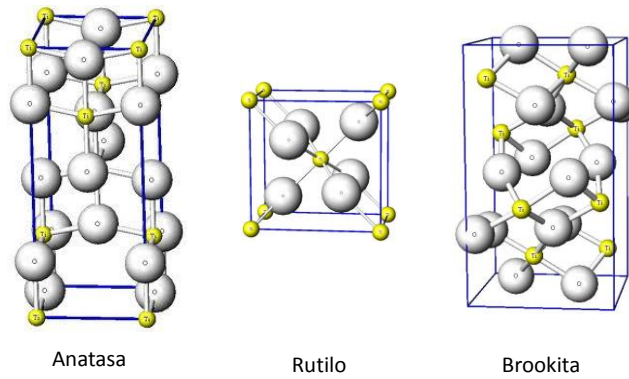


Figura 2.15. Fases cristalinas del dióxido de titanio

Durante la irradiación de TiO_2 con luz UV los electrones de la banda de valencia se excitan y pasan a la banda de conducción y se generan huecos positivos (h^+) dentro de la capa de valencia y genera cargas negativas (e^-) en la banda de conducción en el dióxido de titanio (Figura 2.16)¹²⁴.

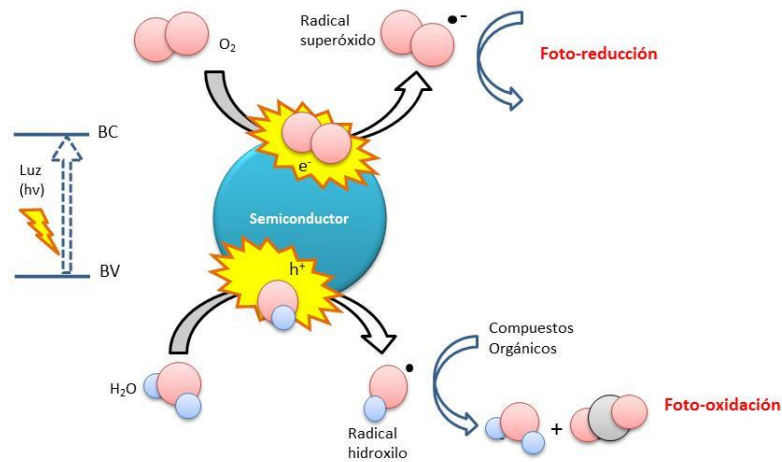
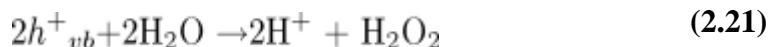
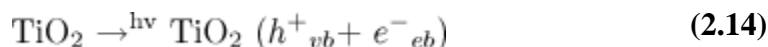


Figura 2.16. El proceso foto catalítico: absorción de un fotón en el TiO_2 para excitar un e^- a la banda de conducción. La interacción de O_2 con los electrones en la banda de conducción y los huecos con agua para producir radicales oxidantes

En general, la reacción fotoquímica que involucra el TiO_2 puede ser explicada por una serie de reacciones (ecuaciones 2.14-2.21). El primer paso es la generación del hueco en la banda de valencia (h^+_{vb}) inducida por luz ($\lambda < 380 \text{ nm}$) y un electrón (e^-_{cb}) en la banda de conducción (ecuación 2.14). Éste electrón estará entonces disponible para la donación de electrones a

especies que son adsorbidas a la superficie de TiO₂. El electrón e^-_{cb} reduce al oxígeno para producir el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$, ecuación 2.15) y a su vez reduce al $O_2^{\bullet-}$ para producir H₂O₂ (ecuación 2.16). El $O_2^{\bullet-}$ puede reaccionar con H₂O₂ para producir el radical hidroxilo. La reducción de H₂O₂ por e^-_{cb} puede generar así mismo el radical hidroxilo (ecuación 2.18). El hueco en la banda de valencia h^+_{vb} puede absorber electrones de las especies oxidables adsorbidas y reacciona con la superficie de OH⁻ o H₂O para formar el radical hidroxilo (ecuaciones 2.19 y 2.20). La recombinación de radicales hidroxilo también produce H₂O₂ (ecuación 2.21)¹²⁵⁻¹²⁷.



Una de las principales desventajas de la fotocatalisis de TiO₂, es el empleo de luz UV, debido a su bandgap (diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción) que es de 3.2 eV y corresponde a la luz UV lo cual indica que $\lambda < 380$ nm es necesaria para excitar los electrones para producir radicales $\bullet OH$ ⁴⁴. Las lámparas de UV pueden conseguir altos porcentajes de remoción de contaminantes, sin embargo, su aplicación representa un alto costo energético¹²⁸. Por otro lado, durante el proceso de fotocatalisis el TiO₂ pierde su capacidad de formar radicales $\bullet OH$ debido a la adsorción de contaminantes, lo cual disminuye los sitios activos en que las moléculas pueden reaccionar para formar los radicales¹²⁹. La tendencia actual en la ingeniería ambiental es desarrollar catalizadores que prescindan de la utilización de luz UV para llevar a cabo las reacciones de degradación de contaminantes bajo radiación visible, además de disminuir la cantidad de catalizador utilizado¹³⁰.

2.10 Efecto de la luz visible en el TiO₂

La reducción del tamaño del bandgap mediante la introducción de niveles de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia permite al TiO₂ ser activo bajo luz visible¹³¹. Esta es la idea básica de deposición y dopaje con metales y no metales. Estos procesos se pueden lograr a través del proceso de sol-gel, la síntesis hidrotérmica y la implantación de iones metálicos por “sputtering”¹³²; sin embargo, los radios atómicos de las tierras raras son demasiado grandes en la mayoría de los casos para ser incorporados en la matriz de TiO₂¹³³. Todos los elementos tienen su propio conjunto de niveles de energía donde existen electrones, si un metal o no metal se utiliza como un agente de deposición o dopaje para TiO₂, estos niveles de energía pueden ser incorporados dentro del bandgap del TiO₂. Los nuevos niveles de energía, también conocidos como estados de impureza, pueden aceptar los electrones de la banda de valencia o donar electrones a la banda de conducción. Debido a la menor separación de energía entre los nuevos niveles de energía y la banda de valencia o conducción, la luz visible se vuelve lo suficientemente energética para facilitar las transiciones de electrones antes citados. Por otra parte, se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (un redshift) en los espectros de absorción de TiO₂, lo que indica que longitudes de onda más largas y de menor energía de luz pueden ser ahora absorbidas. La ubicación de los niveles de energía dentro de la banda prohibida es importante al determinar la reducción de la energía necesaria para la excitación de los electrones. Si los electrones se promueven desde la banda de valencia al nuevo nivel de energía, se forma un agujero altamente oxidante que puede reaccionar con agua para producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$); por otro lado, el electrón sólo es capaz de reducir el oxígeno a radical superóxido ($\cdot\text{O}_2$) si su potencial redox es mayor que el del oxígeno ($E_0 = 0.313 \text{ V}$). Se ha reportado que las nano partículas de dióxido de titanio tienen distintas propiedades químicas, reactividad catalítica y acidez superficial en comparación del TiO₂ a granel, debido a la diferencia en su área superficial¹³⁴; la relación superficie-volumen en los materiales hechos a nano escala es mucho mayor (figura 2.17)¹³⁵. Enfocándose en el área superficial y sus características de adsorción, la aplicación de catalizadores en forma de nano partículas puede incrementar la eficiencia de los tratamientos de agua dirigidos a la oxidación de contaminantes.

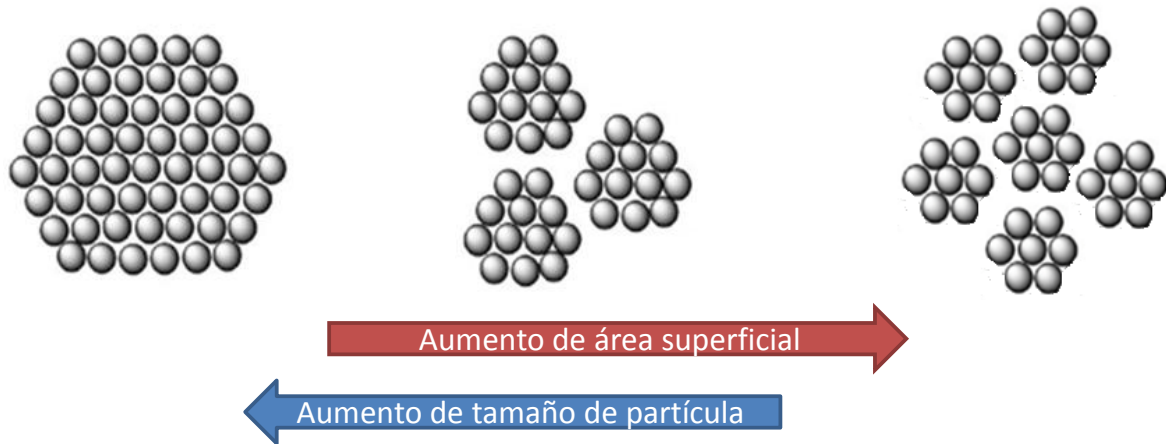


Figura 2.17. Relación entre área superficial y tamaño de partícula

2.10 Nanociencia y nanotecnología

La nanotecnología es la ciencia que controla y fabrica aparatos y materiales en la escala de nanómetros ($1.0 \text{ nm} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$). Las primeras ideas aparecieron en los 80s cuando investigadores basados en las ideas del Dr. Eric Drexler empezaron a estudiar el manejo y comportamiento de moléculas y átomos individuales. La nanociencia implica la comprensión de las propiedades de los materiales a nanoescala. El objetivo de estas disciplinas es el estudio de los mecanismos para formación y transformación de estructuras a nano escala lo cual implica estudios multidisciplinarios para comprender cada una de las propiedades. En los 60s, las nanopartículas fueron ampliamente estudiadas debido a su aplicación como catalizadores, sensores y transductores. La nanociencia dio entonces origen a la nano tecnología. El principal objetivo de esta última es desarrollar métodos y técnicas que sean técnica y económicamente viables para el desarrollo de nuevas estructuras, síntesis de películas y recubrimientos, aparatos y un sinnúmero de aplicaciones en la medicina, telecomunicaciones, bioingeniería y electrónica. Uno de las técnicas más empleadas es la miniaturización de elementos funcionales y el posterior incremento en la escala de integración de los circuitos integrados. La miniaturización de estos elementos con la tecnología actual es complicado debido a que por un lado las propiedades fisicoquímicas de los elementos a gran escala son diferentes de los nanomateriales; por otro lado, los métodos convencionales de fabricación de elementos microscópicos tienen limitaciones debido a la resolución y capacidad de manipulación de las tecnologías actuales; por ejemplo, los circuitos integrados esta limitados en tamaño y capacidad debido a que las

técnicas de fabricación actuales tienen límites de aplicación resolución superiores a los requeridos. De igual manera, técnicas de remediación ambiental como la ultra y nano filtración están limitadas por la capacidad de fabricación de membranas con poros menores a 10 μm de diámetro; por otro lado, la eficiencia de los catalizadores en la oxidación de materia orgánica en agua está limitada por su área superficial, la cual se puede aumentar exponencialmente cuando se utilizan materiales con un tamaño menor a 100 nm.

Hay dos grandes diferencias en el comportamiento de los materiales a nano escala (tradicionalmente definidos como menores a 100 nm) en comparación con los materiales másicos. Primero, el confinamiento cuántico conlleva a un cambio en las propiedades fisicoquímicas; segundo, a nano escala, la relación área volumen es muy alto, esto implica que ningún átomo está muy lejos de la superficie. Por ejemplo, la reactividad de ciertos catalizadores metálicos se incrementa en gran medida conforme su tamaño se reduce. Metales como Ag, Au y Pt son poco reactivos a gran escala, mientras que a nanoescala se convierten en materiales excepcionalmente reactivos y su punto de fusión puede descender dramáticamente.

La nanotecnología ha alcanzado aplicaciones en la electrónica en donde los microprocesadores tienen partes cercanas a 100 nm¹³⁶. Un tamaño menor implica un procesamiento más rápido así como un poder de procesamiento adicional en un área reducida. Estas aplicaciones son solo una extensión de la microelectrónica ya existente y en el futuro reciente se alcanzará su límite de aplicabilidad. En la vida diaria actual las personas traen consigo teléfonos, computadoras y otros aparatos electrónicos todo el tiempo a donde quiera que vayan. La nano tecnología puede contribuir por medio de transferencia de datos más rápida, mayor de procesamiento y mejor almacenamiento de datos. De igual manera, la optoelectrónica puede incrementar considerablemente la velocidad de transferencia de información al reemplazar el cableado de cobre utilizado actualmente. En un futuro próximo, se podrán utilizar láseres basados en puntos cuánticos para transmitir información para la transferencia de datos a la velocidad de la luz, en el que cada paquete de datos vaya codificado con una longitud de onda específica. Al incrementar el número de nodos en las redes de información, los datos pueden ser transferidos rápidamente entre dos puntos. Esto puede lograrse mediante el desarrollo de nano sensores de bajo costo.

Las nanopartículas han sido utilizadas desde la antigüedad, un ejemplo de esto es la copa de Licurgo, la cual es una vasija de origen romano con interesantes propiedades ópticas debido a la presencia de nanopartículas de oro y plata menores a 50 nm; sin embargo, la primera evidencia de la existencia de las nanopartículas fue en el siglo XIX cuando Michael Faraday estudiaba coloides de oro de reducido tamaño. Otro hito en el desarrollo de estos materiales fue la famosa plática de Richard Feynman “There’s plenty of room at the bottom” impartida en 1959 durante la 29ª convención de la Sociedad Física Americana (APS); en esta plática, se expuso los múltiples beneficios de producir materiales en rangos nanométricos. Cuando el tamaño de las partículas disminuye hasta algunos nanómetros, sus propiedades físico químicas cambian. El cambio más observable es el aumento de átomos que se encuentran en la superficie en comparación con el número de materiales al interior. Esto es, el radio área volumen aumenta considerablemente. Dado que la mayor parte de las reacciones químicas suceden en la superficie, la presencia de muchos átomos en la superficie aumenta la reactividad.

Otra interesante propiedad de las nanopartículas es la dependencia entre las propiedades ópticas y el tamaño. A medida que el tamaño de un semiconductor disminuye, su absorción se recorre hacia longitudes de onda más pequeñas lo que implica una modificación en la energía de band gap. De esta manera, se pueden crear partículas que absorban o emitan luz a lo largo del espectro electromagnético, desde la luz visible hasta el infrarrojo. Estas propiedades se deben al efecto de tamaño cuántico y la gran superficie que existe en las nano partículas.

2.11 Reducción de tamaño y modificación de nano catalizadores

En el caso de los semiconductores aplicados como fotocatalizadores¹³⁴, el dióxido de titanio Degussa P-25 es el más estudiado debido a que ha mostrado una mayor efectividad y tiene un área superficial específica relativamente alta ($50 \text{ m}^2/\text{g}$); sin embargo, las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo, el cual tiene una reducida actividad fotocatalítica¹³⁷. Como se puede observar en la figura 2.18, la reducción de tamaño puede conllevar un aumento exponencial del área superficial¹³⁸. Asimismo, la reducción de tamaño al nivel de nanómetros puede promover una mayor eficiencia en la formación de radicales debido al proceso de confinamiento cuántico¹³⁹.

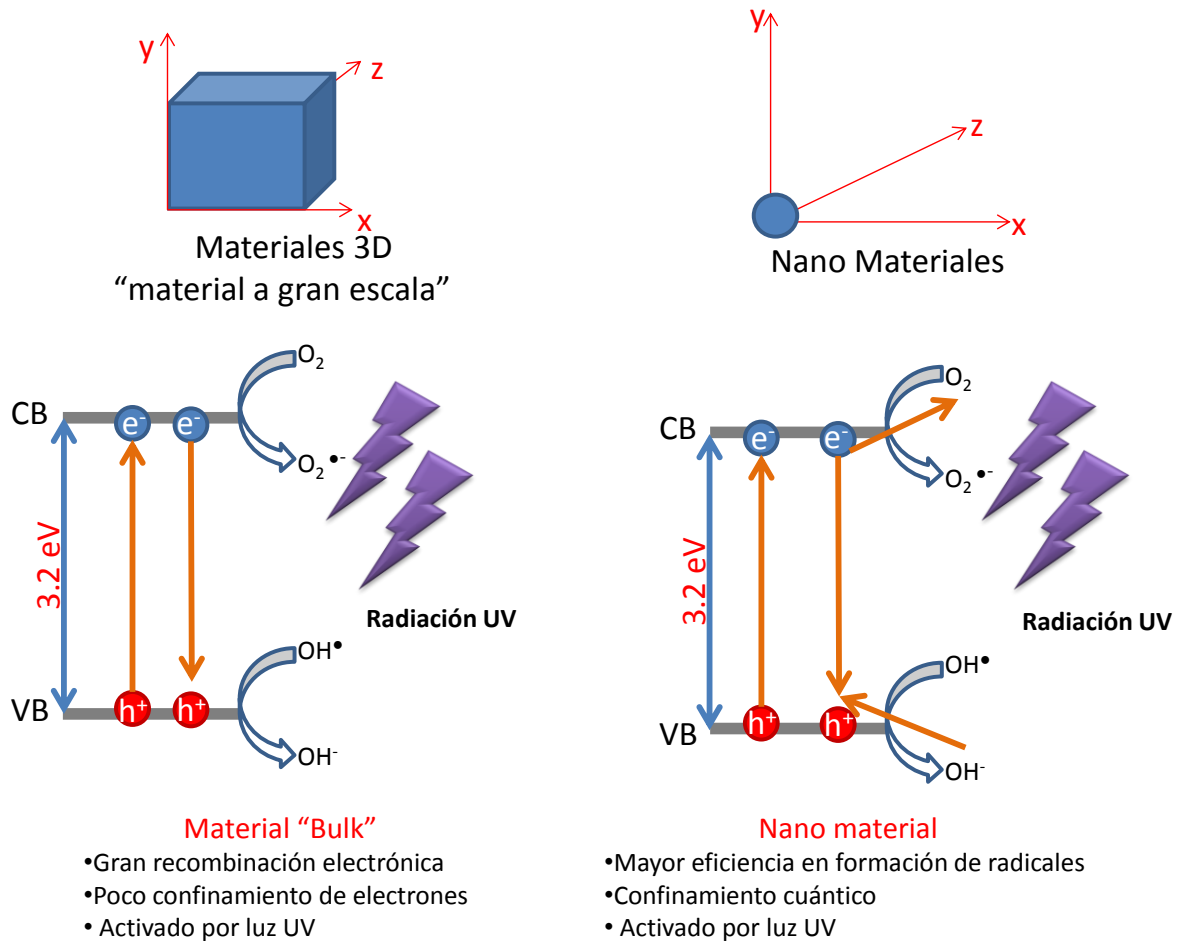


Figura 2.18. Efecto de la reducción del tamaño de partícula en sus características físicas y químicas

2.12 Metales de transición en foto catalizadores

Los nano catalizadores heterogéneos utilizando partículas metálicas soportadas han recibido una atención creciente en los últimos años debido a su potencialmente mayor efectividad en la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos nocivos en aire¹⁴⁰ y agua¹⁴¹. La ventaja principal del sistema catalítico heterogéneo es la facilidad de reutilización y recuperación de catalizador¹⁴². Las nano partículas de TiO₂ tienen una gran área superficial y se puede obtener una buena eficiencia en el proceso foto-catalítico; en años recientes, la nano ingeniería ha buscado nuevas opciones para el desarrollo de fotocatalizadores con mayor eficiencia. Uno de los principales problemas que actualmente enfrentan es la recuperación de

los foto catalizadores y su reutilización. Se han propuesto alternativas como la recuperación, la centrifugación y el filtrado pero la mayoría de estas técnicas conllevan procesos adicionales que complican la operación, mantenimiento y representan un gasto indeseado en energía y recursos. Por esta razón, se busca remediar este problema desarrollando materiales por medio de la adición de capas superpuestas sobre una sola partícula para formar nano híbridos que se componen de un núcleo recubierto por una “coraza” de un material diferente. Esto es, nano partículas de TiO_2 con un núcleo de magnetita que facilita la recuperación por la adición de un campo magnético¹⁴³. De esta manera, es posible separar al catalizador del contaminante de una manera sencilla y eficiente, evitando el uso de energía y materiales adicionales.

Por tal motivo, en los últimos años, varios investigadores se han involucrado para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 ^{144, 145}. Por ejemplo, se busca una superficie específica alta y una estructura mesoporosa para aumentar la foto actividad. En este sentido, investigadores como Thiruvengkatachari et. al.¹⁴⁶ han revisado los trabajos recientes sobre la oxidación fotocatalítica de plaguicidas y compuestos fenólicos y degradación de colorantes orgánicos en tratamiento de aguas residuales por medio de TiO_2 NPs y su mecanismo y su actividad en presencia de la luz UV han sido revisados por diferentes investigadores¹⁴⁷.

Los mayores inconvenientes del TiO_2 son su amplio bandgap y la masiva recombinación de portadores de carga lo cual disminuye la eficacia catalítica. La modificación de la estructura de las bandas de valencia y conducción del TiO_2 por procedimientos tales como acoplamiento de iones metálicos y metales de dopaje; sensibilización de superficie por colorantes orgánicos o complejos metálicos; depósito de metales nobles y dopado con dos o más iones son algunos de las modificaciones propuestas para superar la brecha del bandgap del TiO_2 ^{3b, 148}. Por un lado, la unión de metales con óxidos metálicos puede formar una unión semiconductor-metal que puede modificar la energía del bandgap en un efecto conocido como barrera de Schottky. Este efecto en el caso de un semiconductor con exceso de electrones como el TiO_2 (conocido como semiconductores tipo n) produce una deformación en el bandgap con una reducción hacia la banda de conducción debido a los metales de transición utilizados, lo cual tiene como efecto final un reducción de la energía

necesaria para excitar los electrones y activar el catalizador. Por otro lado, las nanopartículas metálicas almacenan electrones y actúan como un disipador para los procesos de transferencia de carga interfacial. Se ha demostrado que la actividad catalítica de nanopartículas de metales nobles como Au, Ag y Pt mejora la actividad fotocatalítica cuando se depositaron en semiconductores¹⁴⁹. Estos cambios en las propiedades fotoquímicas se deben a un fenómeno conocido como resonancia de plasmon superficial. El concepto de plasmones implica ondas electromagnéticas de superficie cuyo máximo de intensidad se da en la superficie. Los plasmones superficiales pueden ser generados por luz, lo cual produce un campo eléctrico mejorado en la superficie. Este campo eléctrico producido puede ser entonces utilizado en muchas aplicaciones, como fotocatalisis, efectos no lineales (como la generación de segundo armónico), emisión de luz o como biosensores. Una de las propiedades más notables de las Au-NPs es que exhiben una banda visible en alrededor de 560 nm, debido a una banda de plasmón superficial (SPB) que se da gracias a la excitación colectiva de electrones confinados en las nanopartículas metálicas¹⁵⁰. La reducción del bandgap del TiO₂ es debido a una fuerte interacción entre Au y el TiO₂, lo cual mejora considerablemente la actividad fotocatalítica por el aumento de separación de carga e^-/h^+ ¹⁵¹.

La mejora de la actividad fotocatalítica de TiO₂ con depósitos de Au-NPs pueden ser atribuida entre otros fenómenos a los diferentes niveles de Fermi (como en el caso de otros metales de dopaje en el TiO₂)¹⁵². Generalmente, el nivel de energía de Fermi de metales nobles es menor que el de la banda de conducción del TiO₂. Por lo tanto, se pueden capturar electrones foto promovidos por los metales nobles, mientras que los huecos foto producidos permanecen en la banda de valencia del semiconductor^{144b}.

El depósito de nanopartículas de Au puede en algunos casos disminuir la actividad fotocatalítica de TiO₂, como sucede, por ejemplo, en la foto oxidación de ciclohexano. En estas reacciones, los grupos hidroxilos (OH⁻) superficiales del TiO₂ deben generar radicales hidroxilo (OH[•]), pero tras el depósito de oro, la cobertura de los grupos OH⁻ por las nanopartículas de Au, se restringe la formación de los radicales hidroxilo¹⁵³. El TiO₂ puede degradar eficientemente moléculas contaminantes altamente estables, la dependencia de luz UV es una desventaja. Para mejorar la absorción de luz del catalizador de TiO₂ y hacerlo

activo bajo luz de baja energía con $\lambda > 400$ nm (i. e. luz visible o solar), se ha propuesto la el depósito superficial de pequeñas impurezas metálicas a fin de adicionar estados adicionales de energía entre la banda de valencia (bV) y la banda de conducción (bC) del catalizador. El bandgap (3.2 eV) del TiO_2 (anatasa) requiere forzosamente de luz con una energía mayor a este valor; sin embargo, la unión de metales de transición con TiO_2 puede crear estados de energía intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción lo que conlleva a una reducción de la energía la cual aumenta la actividad catalítica (Figura 2.19). Debido a la presencia de estados intermedios de energía, se aumenta el tiempo de vida del par e^- / h^+ e incrementa la eficiencia de formación de radicales $\cdot\text{OH}^{153}$. Se ha reportado que el TiO_2 adecuadamente modificado con impurezas metálicas puede llevar fotocatalizar eficientemente diversos compuestos aromáticos bajo luz visible (400-900 nm)¹⁵⁴.

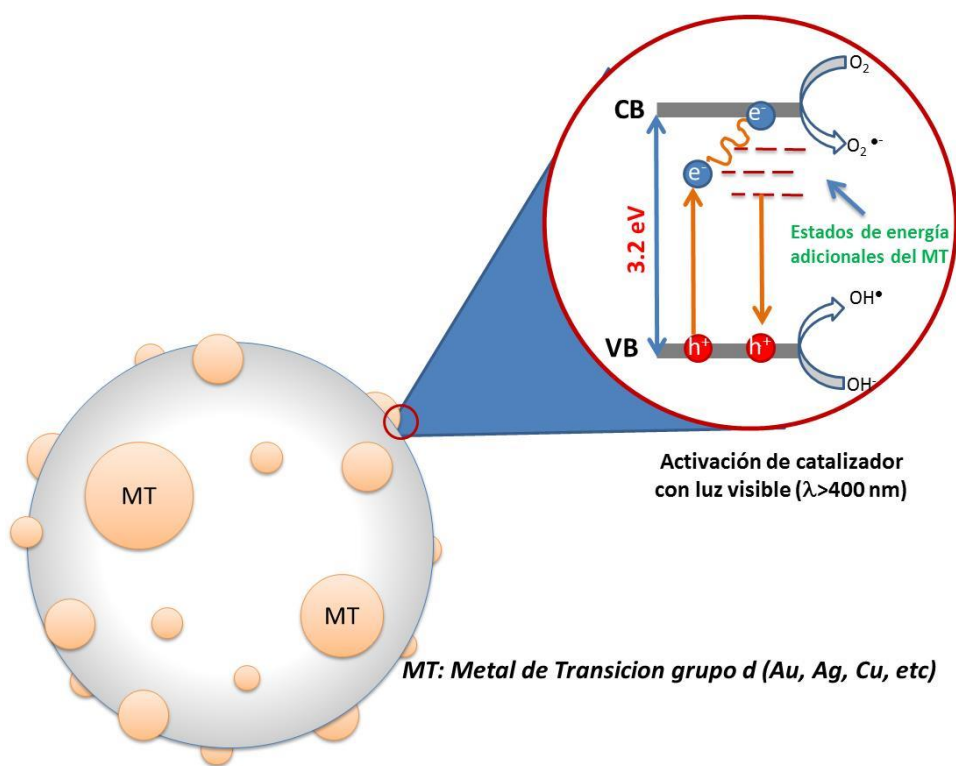


Figura 2.19. Fenómeno de depósito de metales sobre la superficie de los catalizadores de TiO_2 para la creación de estados intermedios de energía y reducción del bandgap total $E_{\text{bandgap}} = \Delta$ (bV-bC).

El oro y otros metales nobles como la plata y el platino tienen una rica química organometálica y de coordinación¹⁵⁵. Los primeros reportes sobre la química de estos metales y sus aplicaciones en la catálisis fueron hechos por Bond¹⁵⁶, Ozin¹⁵⁷ y Haruta¹⁵⁸ para la oxidación de CO y la capacidad fotocatalítica del Au a baja temperatura por medio del uso de nanopartículas metálicas soportadas (3.0 a 5.0 nm). La actividad de catalizadores de óxidos metálicos modificados por el depósito de nanopartículas de metales nobles como Ag y Au tiene grandes ventajas y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o inferior. Cuando las nano partículas de oro y plata (Ag y Au NPs) son lo suficientemente pequeñas (menos de 10.0 nm), aumenta su actividad foto catalítica¹⁵⁹ y pueden formar catalizadores activos¹⁶⁰.

Las Ag y Au-NPs muestran absorción de luz ultravioleta (UV) debido a la transición de electrones entre bandas 5d y 6sp. Debido a la alta energía de los fotones, tanto la luz solar como la luz UV pueda utilizarse para mejorar la eficacia de activación de semiconductores¹⁶¹. Partículas de estos metales de entre 20.0 y 100.0 nm, tienen un área superficial relativamente alta y con un área de superficie específica entre 1.0 y 3.0 m²/g^{110a}. El combinar Au o Ag NPs soportados sobre catalizadores mejora la actividad catalítica debido a la alta superficie y el efecto de tamaño cuántico que muestran estas pequeñas partículas en contraste con los metales másicos¹⁶². Los catalizadores de oro altamente dispersos son catalizadores activos en muchas reacciones importantes para la industria química, específicamente en la protección ambiental donde ya han sido utilizados para aplicaciones comerciales¹⁶³. Sin embargo, la actividad del Au puede ser igualada y algunos casos superada por la utilización de metales nobles del grupo 10 y 11 como el paladio (Pd), el platino (Pt) y la plata (Ag).

La actividad catalítica de los metales nobles depende de tres factores principales: un fuerte contacto con el soporte, un apoyo adecuado del soporte para las partículas depositadas y un tamaño de partícula adecuado¹⁶⁴. La estructura de contacto es el factor más importante, porque las interfaces alrededor de partículas de Au actúan como sitios para la activación de al menos uno de los reactivos, como el oxígeno¹⁶⁵. Investigadores como Guzzi et al. han discutido las reglas generales y excepciones para la catálisis con metales nobles (MT= Pd,

Ag, Pt y Au) donde hay una correlación entre el tamaño de partícula y su reactividad hacia diferentes tipos de moléculas de sustrato como pueden ser los contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en agua¹⁶⁶. Para obtener estructuras convenientes que den altos rendimientos catalíticos se han desarrollado muchos métodos físicos y químicos, tales como impregnación¹⁶⁷, depósito, precipitación¹⁶⁸, coprecipitación¹⁶⁹, deposición de vapor químico¹⁷⁰ y funcionalización de superficies¹⁷¹. Entre estos métodos, la impregnación ha resultado no ser muy conveniente para depositar NPs dispersas sobre la superficie de los óxidos, debido a la poca interacción que existe entre el soporte y las nanopartículas depositadas, sobre todo en casos en que las partículas son poco afines a los óxidos metálicos como sucede en el caso de compuestos orgánicos poco electronegativos¹⁷². Por el contrario, la deposición-precipitación (DP) ha mostrado ser uno de los mejores métodos, ya que el tamaño de partículas de oro se puede ajustar mediante el control de temperatura, pH y calcinación^{173, 174}.

Este es un método eficaz para la deposición de Au-NPs altamente dispersos en la superficie de óxidos como TiO_2 , Al_2O_3 y MgO , en los que sus puntos isoeléctricos (P_0) están por encima de 5 de pH¹⁷². Debido a que los hidróxidos de Au y Pd no pueden depositarse a pH bajo, el DP no es conveniente para óxidos metálicos que tienen puntos isoeléctricos bajos como el SiO_2 ($P_0 = 2.0$), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_0 = 1.0$) y WO_3 ($P_0 = 1.0$). Aunque materiales del tipo MT/óxidos pueden elaborarse bajo condición ácida, es inevitable una baja carga en los metales¹⁷⁵.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

- Sintetizar, estudiar las reacciones de oxidación y aplicar nano catalizadores de TiO_2 para degradar contaminantes aromáticos en presencia de luz solar. El nano-catalizador será modificado a nano escala y por procedimientos de depósito de metales nobles en la superficie del semiconductor.

3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar, caracterizar y evaluar diferentes nano catalizadores de TiO_2 y su actividad bajo luz UV/visible para degradar fenol y sus derivados clorados.
- Estudiar las cinéticas de degradación de fenol y clorofenoles por catalizadores de TiO_2 para encontrar la eficiencia de estos mismos.
- Analizar la degradación de fenol y clorofenoles obtenidas con los diferentes fotocatalizadores sintetizados tanto con luz UV como con luz visible para proponer un método alternativo para la degradación de contaminantes de aguas.
- Analizar diferentes condiciones del sistema (polaridad, pH y temperatura) en la eficiencia de degradación de fenoles por fotocatalisis para conocer el efecto de diferentes condiciones del sistema sobre la eficiencia de degradación.
- Proponer un método de tratamiento para aguas residuales y diseñar un reactor de fotocatalisis tomando en cuenta los datos obtenidos en el estudio para la degradación de fenoles y clorofenoles a escala piloto.

3.3. Hipótesis

Si el nano catalizador de TiO_2 modificado a través de deposición de nanopartículas de Au y Ag muestra eficiencia en la degradación de fenoles y cloro fenoles bajo luz visible, se podrá utilizar energía solar para la oxidación de compuestos aromáticos contaminantes de aguas.

3.4 Alcances

- Preparar y modificar nano materiales para desarrollar estructuras poli funcionales a nano escala con actividad foto catalíticas y propiedades ferro magnéticas.
- Aplicar nuevas tecnologías basadas en la nanotecnologías a la ingeniería ambiental, enfocadas específicamente a la degradación de contaminantes refractarios.
- Diseñar y construir un reactor solar foto catalítico como propuesta de aplicación de tecnologías sustentables a procesos de degradación de contaminantes.
- Proponer un método mejorado y ecológico al tratamiento de efluentes industriales no biodegradables y tóxicos

3.5 Justificación de la propuesta de investigación

Aunque los métodos biológicos son eficientes y económicamente viables para contaminantes orgánicos alifáticos, su eficiencia es muy baja para la degradación de contaminantes aromáticos. Por tanto, los procesos foto químicos de oxidación avanzada han sido propuestos como alternativas viables para la degradación de compuestos orgánicos aromáticos complejos debido a los radicales OH^\bullet , los cuales tiene un alto potencial de oxidación. Sin embargo, la eficiencia de los métodos foto químicos se vuelve difícil para concentraciones muy altas de contaminantes aromáticos debido al alto costo de los sistemas de UV y de los foto catalizadores (ya que las cantidades de TiO_2 necesarias son altas también), así mismo, la operación y mantenimiento de un foto reactor en condiciones normales es más difícil. Por tanto, es necesario desarrollar un nuevo tipo de catalizador basado en TiO_2 para su aplicación bajo luz solar en la formación de radicales $^\bullet\text{OH}$ así como la minimización de reactivos y energía utilizada. Con los nuevos adelantos en nanotecnología y tecnologías de alta precisión, es posible crear y modificar estructuras de diseño específico y controlar sus funciones y características físicas por la superposición de capas sucesivas en una estructura por procesos de sucesivos y por la adición de impurezas metálicas por medio de deposición y doping. El depósito de nanopartículas de Au y Ag sobre nano materiales híbridos como $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ para la degradación de fenoles en presencia de luz visibles es limitada en la literatura. Por otro lado, las nanopartículas de Fe_3O_4 o nano híbridos magnéticos son efectivas para la separación del catalizador del medio de reacción por medio de la adición de un campo magnético. Los metales nobles (Ag y Au) empleados para la deposición superficial sobre TiO_2 pueden incrementar la

separación de cargas y reducir la velocidad de recombinación del par e^-/h^+ así como una reducción del bandgap del dióxido de titanio. De esta manera, estos materiales fotosensibles a la luz solar pueden aplicarse al tratamiento de aguas residuales. Por este motivo, el presente proyecto está enfocado en los estudios y aplicación de nano materiales de TiO_2/MT para la oxidación fotoquímica de contaminantes aromáticos, específicamente clorofenoles (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol) y sus análisis comparativos por medio de la utilización de catalizadores híbridos de $TiO_2-Fe_3O_4$ con deposición de nanopartículas metálicas (Ag y Au); así mismo, se analizó la influencia del metal de deposición en la oxidación de fenoles tanto bajo luz visible como bajo luz UV. La ley cinética para la oxidación de fenol fue obtenida y se propuso un mecanismo de reacción junto con el análisis de los efectos de pH, solvente, concentración de catalizador en la velocidad y eficiencia de degradación de los diferentes compuestos estudiados.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se muestra en el diagrama 4.1 que fue diseñada para cumplir con los objetivos y metas; así mismo, su diseño y orden tiene la función de comprobar la hipótesis propuesta.

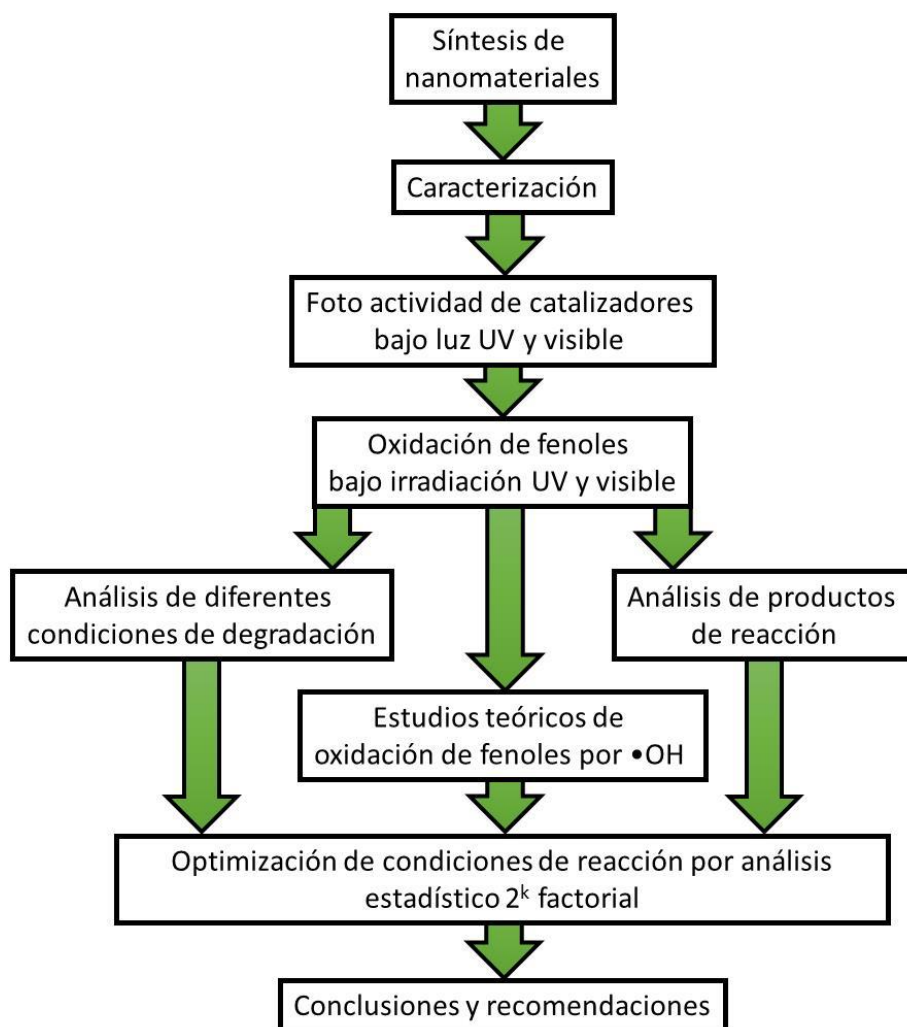


Figura 4.1. Diagrama de la metodología experimental seguida en el proyecto

4.1 Síntesis de nanomateriales

Se prepararon diferentes catalizadores de TiO_2 y de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ por un método modificado a partir de una técnica reportada en la literatura¹⁷⁶.

4.1.1 Nano partículas de TiO₂ Mesoporoso

Los nano catalizadores de TiO₂ fueron preparados de acuerdo a la literatura por medio de la técnica de sol gel¹⁷⁷ (figura 4.8). Para llevar a cabo esta preparación, se empleó tert-butóxido de titanio (TBT) (4.5 mL) el cual fue previamente disuelto en etanol (41.0 mL) y luego se añadió lentamente (~1.0 mL/min) a una mezcla de solvente (100 mL, etanol: agua, 50: 50%) con un pH 3.0 ajustado por adición de CH₃COOH. La solución resultante se agitó por 2.0 horas para formar un sol y luego se dejó para un proceso de envejecimiento durante 8 horas a 20 ° C. En el siguiente paso, se evaporo el solvente a 80° C en una estufa durante la noche (16 horas); luego, el producto se depositó en un crisol y se calcinó a 450 ° C durante 5.0 horas (Figura 4.9). Las nano partículas de TiO₂ obtenidas fueron caracterizadas por XRD, TEM, DLS y EDS.

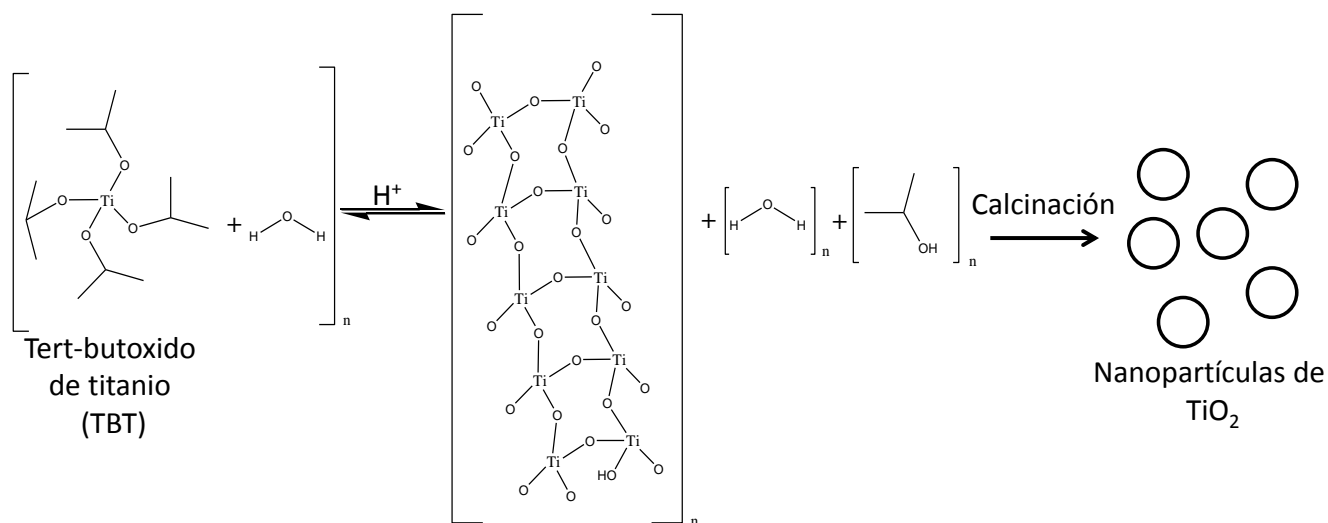


Figura 4.2. Proceso de formación de TiO₂ a partir de precursor de tert-butóxido de titanio

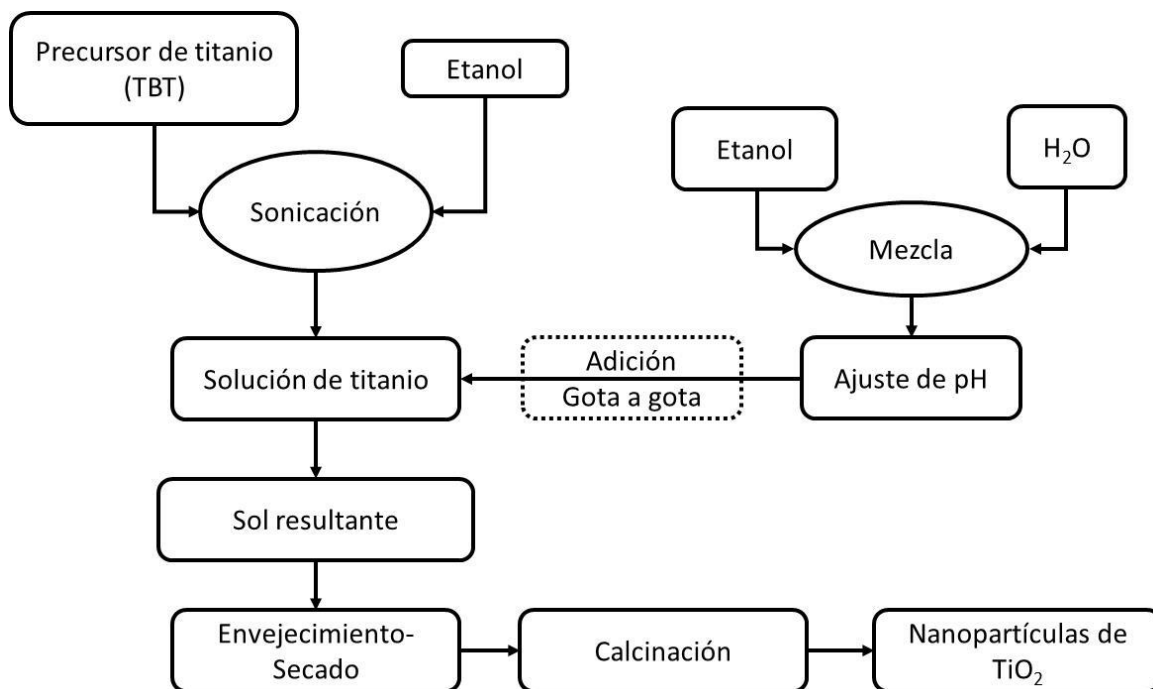


Figura 4.3. Representación esquemática del proceso de preparación de nano partículas de TiO_2 .

4.1.2 Nano partículas de magnetita (Fe_3O_4 NPs)

Las nano partículas de magnetita fueron utilizadas como precursores para la formación de los nano catalizadores híbridos de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Estas nano partículas de Fe_3O_4 fueron preparados por reacción hidrotérmal según el procedimiento publicado anteriormente¹⁷⁶. En el primer paso, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2.70 g) se disolvió en 100 mL de etilenglicol. A esta mezcla se adiciona CH_3COONa (7.2 g); la mezcla resultante se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente a fin de garantizar la homogeneidad de la mezcla. Esta solución se transfirió entonces a un reactor de acero inoxidable con un recubrimiento interno de teflón, que luego fue calentado a 200°C durante 5 horas. El precipitado que se formó fue filtrado y lavado tres veces con agua desionizada/etanol. Finalmente, las muestras recolectadas fueron secadas y almacenadas a 25°C en el vacío para su caracterización por diferentes técnicas analíticas.

4.1.3 Nano catalizadores híbridos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

Las nano partículas de magnetita previamente preparadas fueron utilizadas como base para el crecimiento de una capa de TiO_2 externa. Par esto, 0.25 g de nano partículas de magnetita fueron dispersados en una mezcla de etanol (10.0 mL) y ácido acético (15.0 mL), al que luego se añadió TBT (2.5 mL) seguido por la adición gota a gota de H_2SO_4 (1.2 mL) bajo agitación vigorosa, permitiendo que la mezcla reaccionara durante 30 minutos. Este proceso conllevó la formación de un precipitado grisáceo que fue filtrado, lavado con alcohol y luego secado durante 24 horas en una estufa antes de ser calcinado en un crisol a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

La preparación de estos materiales permite una eficiente recuperación de los materiales una vez llevada a cabo el procesos fotocatalítico por medio de la adición de un campo magnético, evitándose así el uso de técnicas tradicionales de separación de los catalizadores como la filtración, la decantación o la centrifugación (Figura 4.10).



Figura 4.4. Esquema del proceso de fotocatalisis con las diferentes opciones de recuperación de catalizadores.

4.1.4 Nano partículas híbridas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ modificadas con Ag o Au

En la parte final, se llevó a cabo el depósito de nano partículas de Ag y Au sobre la superficie de los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. La relación catalizador-Ag o Au se fijo en 1.0% w/w de acuerdo a una técnica previamente reportada (Figura 4.11)¹⁷⁸.

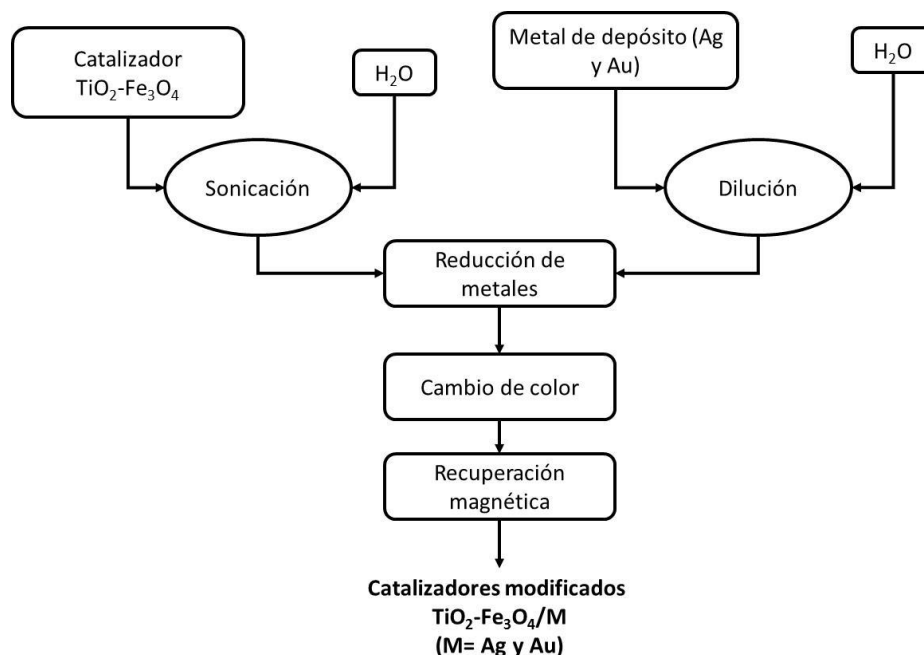


Figura 4.5. Representación esquemática del proceso de depósito de nanopartículas de Ag y Au sobre nano materiales de TiO_2 .

$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$: De acuerdo a esta técnica, cierta cantidad de catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (0.50 g) fue suspendido por sonicación en agua desionizada (10.0 mL), a la cual se agregaron 0.46 mL de una sal precursora de plata con una concentración 100.0 mM. La solución resultante se homogeneizó por agitación a 20°C durante 30 min y luego se agregaron lentamente 0.5 mL de Na_2CO_3 (1,0% w/v), la suspensión grisácea de nano catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ cambio entonces a un color gris-ámbar. La mezcla resultante fue agitada por 20 minutos más y los catalizadores recuperados magnéticamente fueron secados a temperatura ambiente.

$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$: 0.5 g de catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ fueron suspendidos en 30 mL acetonitrilo por sonicación y luego se agregó HAuCl_4 (5.0 mM) hasta que su concentración final alcanzó $0,078\text{ mM}^{179}$. La mezcla resultante se agitó durante 15 min y luego se adicionó lentamente NaBH_4 (10,0 mM) gota a gota para reducir el Au^{3+} a Au^0 en la superficie de TiO_2 . Conforme se fue adicionando el NaBH_4 , la suspensión grisácea de catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ tomó un color gris-rosado; la mezcla de solución se agitó por 20 min y finalmente filtrada y secada bajo vacío a temperatura ambiente.

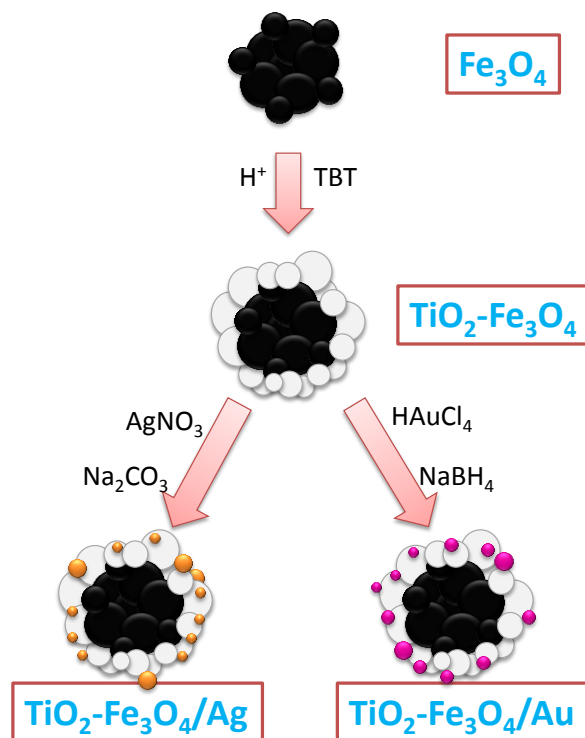


Figura 4.6. Estrategia de modificación de nano catalizadores de TiO_2 por adición de núcleos de Fe_3O_4 y dopaje de superficie con nano partículas de Ag y Au.

4.2. Caracterización

La caracterización de los catalizadores de TiO_2 se llevó a cabo a través de diferentes técnicas analíticas. Una vez preparados los catalizadores, se obtuvieron sus características cristalinas a través de XRD; posteriormente, se utilizó microscopía electrónica de transmisión y barrido (SEM-TEM) para conocer la morfología y tamaño de los catalizadores. Se realizaron estudios de EDS para conocer la composición química elemental de cada catalizador así como imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) en el caso de los nanomateriales modificados de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ para conocer las fases cristalinas que componían estos catalizadores híbridos y confirmar la presencia de las diferentes fases cristalinas deseadas. La distribución de tamaño fue estudiada por medio de dispersión dinámica de luz (DLS) y para conocer los diferentes grupos funcionales presentes en los catalizadores se recurrió a espectrometría de infrarrojo (FTIR).

4.3. Análisis de proceso de reducción de metales de transición (Ag y Au) y su foto actividad

Durante el proceso de preparación de los nanomateriales, surgió el interés para estabilizar cada uno de los estados de oxidación de los metales por medio del uso de ligantes para analizar el comportamiento fotoquímico de absorción y emisión de luz en el espectro UV-Vis de los metales utilizados para deposición (Ag y Au). Por tanto, se llevó a cabo la reducción parcial de iones de Au^{3+} a Au^+ , lo cuales fueron estabilizado por medio de diferentes ligantes orgánicos y se estudió su espectro de absorción y fluorescencia en el espectro de UV-visible. La toxicidad de estos compuestos también fue analizada por medio de la inhibición en la transcripción de DNA. Para tener un mayor conocimiento acerca de los procesos de absorción y emisión de estos complejos, se realizaron cálculos teóricos basados en la teoría de función de densidad (DFT) para obtener la geometría optimizada de cada uno de los complejos preparados así como sus orbitales moleculares y energías. En un paso posterior, se llevó a cabo la completa reducción de iones de Ag y Au por medio de la adición de NaBH_4 y se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis para conocer el efecto del tamaño de las partículas en los máximos de absorción. Finalmente se realizaron estudios comparativos entre los diferentes estados de oxidación de los metales a fin de conocer la influencia del estado de oxidación en la capacidad de absorción de fotones en el espectro UV-Vis y poder aplicar estos conocimientos en la modificación y preparación de catalizadores de TiO_2 que sean activos bajo luz visible (Figura 4.13).

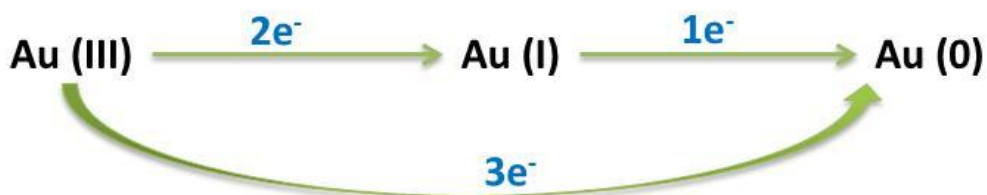


Figura 4.7. Proceso de ganancia de electrones por parte de iones Au^{3+} a Au^{1+} y Au^0 como parte del proceso de reducción del Au.

4.4. Foto actividad de catalizadores de TiO₂ bajo luz UV y visible

La foto sensibilidad de los nanomateriales preparados fue analizada en su respuesta ante la irradiación de luz con diferentes longitudes de onda dentro del espectro de luz UV-visible. Para este propósito, se estudió la absorbancia de cada uno de los fotocatalizadores preparados bajo el espectrofotómetro de UV-Vis. Estos estudios se llevaban a cabo en fase sólida, por medio de la aplicación de una delgada película de fotocatalizadores sobre la superficie de un portaobjetos. La película se formaba por la adición y el secado sucesivo de 30 μ L de una suspensión 0.1 mM de los catalizadores. Esta adición se repitió 5 veces y posteriormente se procedió a leer la muestra en el espectrofotómetro de UV-Vis. Para conocer las características de los catalizadores se realizaron barridos desde los 1100 hasta los 200 nm.

4.5. Oxidación de contaminantes bajo irradiación de luz UV y visible

El estudio de la degradación de diferentes fenoles (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol) se llevó a cabo en una mezcla de MeOH:H₂O 50:50 debido a que la solubilidad de los fenoles en agua disminuye conforme aumenta el número de cloros en el anillo aromático. Para llevar a cabo estos experimentos se utilizaron dos diferentes estrategias:

4.5.1 Oxidación de contaminantes bajo luz UV

Para realizar estos experimentos, se prepararon 100 mL de una solución de fenol 1.0 mM, esta mezcla fue depositada en un matraz redondo de cuarzo de 250 mL al cual se le adicionó posteriormente 0.1 mg de catalizador de TiO₂. Posteriormente, se depositó el matraz dentro de un reactor especialmente diseñado que contiene un agitador magnético y está recubierto de hoja de aluminio a fin de aprovechar al máximo la radiación UV emitida por la lámpara de mercurio utilizada (Ace Glass, 120 W).

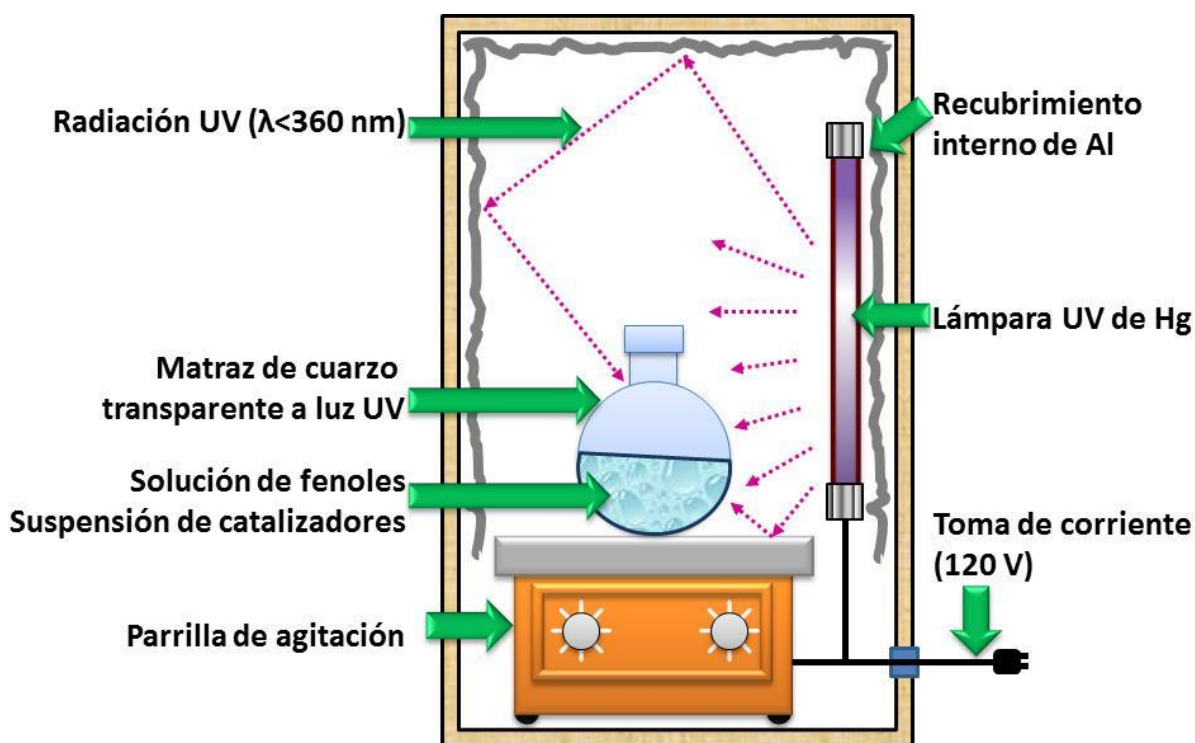


Figura 4.8. Esquema de dispositivo fabricado para los experimentos para la degradación de fenoles bajo luz UV

A continuación, se activaron los fotocatalizadores por medio de la lámpara UV mientras la mezcla permanecía en agitación. Las muestras podían ser tomadas fácilmente con la utilización de micro pipeta a través de un agujero practicado en la parte superior del reactor foto catalítico (figura 4.14).

4.5.2 Oxidación de contaminantes bajo luz visible

Los fotocatalizadores fueron probados para la degradación de fenoles bajo luz solar. Sin embargo, para llevar a cabo estudios analíticos de cinética de degradación y análisis de productos, se utilizó un reactor fotoquímico visible como el mostrado en la figura 4.9 y fue necesario estandarizar las condiciones para asegurar la confiabilidad y reproducibilidad de las muestras; para tener consistencia en los estudios, las condiciones de degradación fueron las mismas que las utilizadas para los experimentos bajo luz UV.

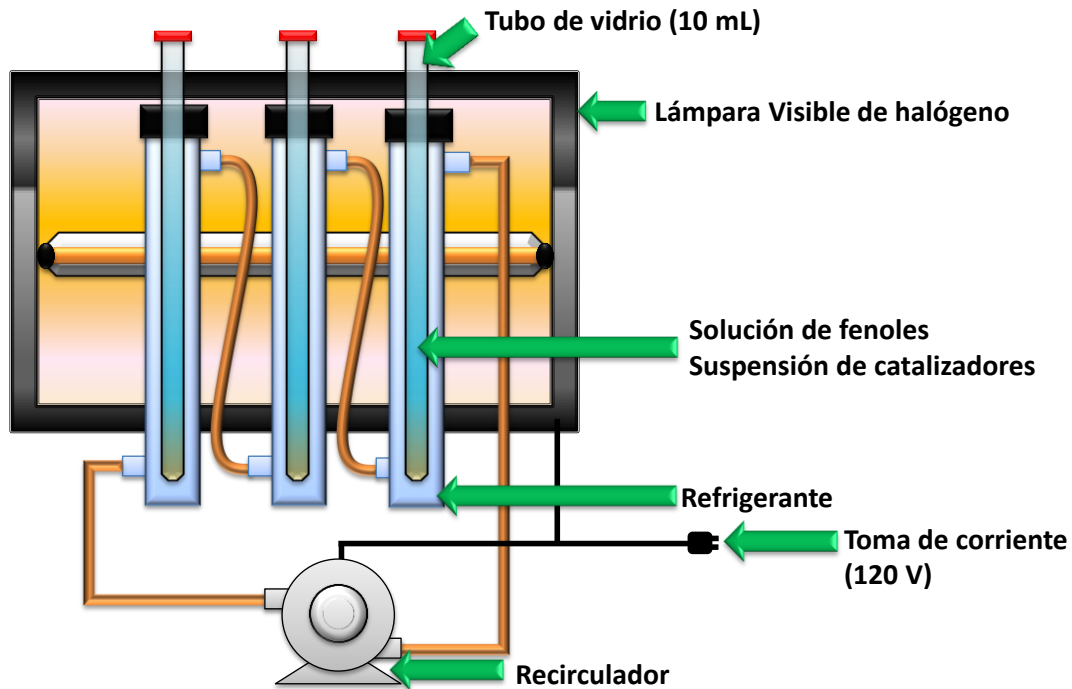


Figura 4.9. Reactor foto catalítico de luz visible para la degradación de fenoles en presencia de catalizadores de TiO_2 .

El reactor foto catalítico consiste en una serie de tubos de vidrio irradiados por una lámpara de halógeno (120 W, 78 mm, tipo C R7s). Estos tubos a su vez estaban dentro de un refrigerante con agua que evitaba la evaporación del solvente. En los experimentos, se utilizaban tres tubos con capacidad de 10.0 mL cada uno. A estos tubos se añadía una suspensión de catalizador con una concentración de 0.1 mg/L además de contener el contaminante disuelto (1.0 mM).

4.6 Detección de fenoles por método colorimétrico

Para poder corroborar la degradación de los fenoles en presencia de diferentes catalizadores de TiO_2 bajo luz UV o visible, la concentración de estos fenoles ha sido analizado por colorimetría. Los fenoles presentan una conjugación de orbitales π , por lo cual absorbe en el UV-Vis alrededor de los 200-300 nm; sin embargo, debido a la formación de subespecies y especies radicales de alta energía a lo largo del proceso de fotocatalisis, hay gran cantidad de

interferencias en esta región (200-400 nm). Por tanto, una técnica adecuada y específica fue empleada para detección de fenoles.

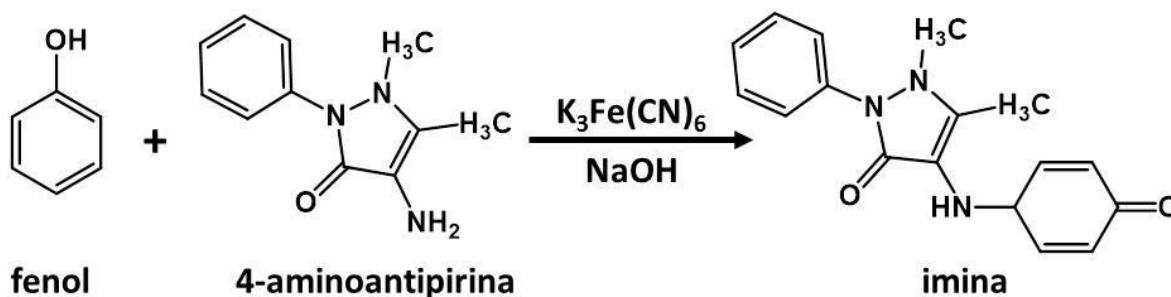


Figura 4.10. Reacción colorimétrica de 4-aminoantipirina para la detección de fenoles

La reacción de fenoles con 4-aminoantipirina es una técnica específica ampliamente utilizada en investigación ya que permite detectar fenoles orto y para sustituidos con grupos carboxilo, halógenos, metoxi o ácido sulfónico¹⁸⁰. Esta reacción se basa en la formación de un compuesto coloreado ya que los fenoles se unen a la 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) bajo pH básico. Esta reacción tiene como resultado la formación de un compuesto amarillo coloreado que puede leerse a 500 nm. El procedimiento de colorimetría para fenoles se explica a detalle en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Determinación de fenoles por 4-AAP

No.	Procedimiento
1	10 mL muestra
2	Adición de 0.25 mL de NH_4OH [0.5 N]
3	Llevar a $\text{pH} = 7.9 \pm 0.1$ con buffer de fosfatos
4	Adicionar 0.1 mL de AAP
5	Adicionar 0.1 mL de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
6	Agitación por 15 min.
7	Lectura de la muestra a 500 nm

4.7 Análisis de diferentes condiciones de degradación de fenoles

A lo largo del experimento se estudió el efecto que diferentes condiciones del sistema pueden tener sobre la degradación de fenoles; entre ellas se analizó el pH, solvente, concentración de contaminante y concentración de catalizador. Para tener consistencia en

estos experimentos, se estandarizaron condiciones de reacción (Tabla 4.2); estas condiciones solamente fueron modificadas cuando se estudiaba la influencia de cada condición específica.

Tabla 4.2. Condiciones estandarizadas de reacción para estudio de diferentes condiciones de degradación de fenoles por catalizadores de TiO₂

Condición	Condición estándar	Rango de variación*	
		Bajo	Alto
pH	7.0	3.0	12.0
Sistema de disolvente (H ₂ O:MeOH)	50:50	100:0	0:100
Contaminante [mmol/L]	1.0	0.5	10.0
Catalizador [mg/L]	0.1	0.1	1.0

En cada uno de los experimentos se llevó a cabo la reacción de degradación bajo luz UV o visible, según fuera el caso) y con los datos obtenidos se estudió la cinética de degradación de los fenoles bajo diferentes condiciones de sistema y se pudo hacer un análisis comparativo así como proponer un mecanismo de reacción que fue posteriormente corroborado con cálculos teórico-computacionales.

4.8 Análisis de productos de reacción

La determinación de sub productos de reacción formados durante el proceso de fotocatalisis heterogénea de fenoles es importante para conocer el proceso de degradación de contaminantes y así, proponer un mecanismo de reacción que explique la degradación de reactivos originales así como el proceso de formación de los subproductos. Para conocer los productos de reacción formados durante el proceso de oxidación, se empleó principalmente la resonancia magnética nuclear (RMN) y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

4.8.1 Determinación de productos por RMN

Para realizar estos experimentos se procedió a llevar a cabo la degradación de fenol en condiciones estandarizadas (ver Tabla 4.2) a excepción del solvente, el cual fue sustituido por solventes deuterados (D₂O sustituyó al agua y CD₃OD sustituyó al metanol). Esta mezcla

fue puesta en tubos de RMN y se irradiaron con luz visible utilizando el reactor descrito anteriormente. La mezcla fue analizada en diferentes intervalos de tiempo en sus núcleos de ^1H .

4.8.2 Determinación de productos por GC-MS

La estructura química de los subproductos de reacción formados por la degradación de fenol fue estudiada también. Para realizar estos análisis, se llevó a cabo la degradación de diferentes fenoles bajo las condiciones estándar anteriormente mencionadas utilizando irradiación visible. Sin embargo, el solvente utilizado en estos experimentos fue metanol al 100%, debido a que el agua no es un solvente adecuado para análisis de espectrometría de masas¹⁸¹.

4.9 Optimización de condiciones de reacción por análisis estadístico 2^k factorial

La degradación de los fenoles por medio de la utilización de los catalizadores modificados puede ser efectiva siempre y cuando se tengan las condiciones adecuadas en el sistema de reacción. Para tal efecto es necesario conocer los efectos que diferentes condiciones pueden tener en el porcentaje final de degradación de los contaminantes. Un enfoque estadístico adecuado puede proporcionar suficiente información para optimizar un proceso; sin embargo, es necesario escoger adecuadamente el estudio estadístico a realizar, tratando de obtener la mayor cantidad de información con el mínimo número necesario de experimentos. El diseño de experimentos del tipo 2^k factorial cumple con estos requisitos; por diseño factorial se entiende aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento.

Los diseños factoriales poseen algunas ventajas como:

- Son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez.
- Los diseños factoriales son necesarios cuando alguna interacción puede estar presente, para evitar hacer conclusiones engañosas.

- Los diseños factoriales permiten estimar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores, produciendo conclusiones que son válidas sobre toda la extensión de las condiciones experimentales.

4.9.1 Planeación experimental:

En el estudio de degradación de fenoles en presencia de catalizadores modificados de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ fueron realizados por irradiación visible, se estudiaron tres diferentes parámetros que pueden afectar directamente el porcentaje de remoción de los contaminantes analizados.

A: Concentración de catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

B: Concentración de contaminante [mM]

C: pH

Durante estos experimentos se evaluó la degradación de cuatro diferentes clorofenoles por separado. Se midió el porcentaje de degradación de cada contaminante utilizando los factores A, B y C en diferentes proporciones altas (+) y bajas (-). De acuerdo al diseño de experimentos con tres niveles $n = (2)^3 = 8$, estas combinaciones pueden determinar las proporciones de cada factor para maximizar la degradación de contaminantes (Figura 4.17)

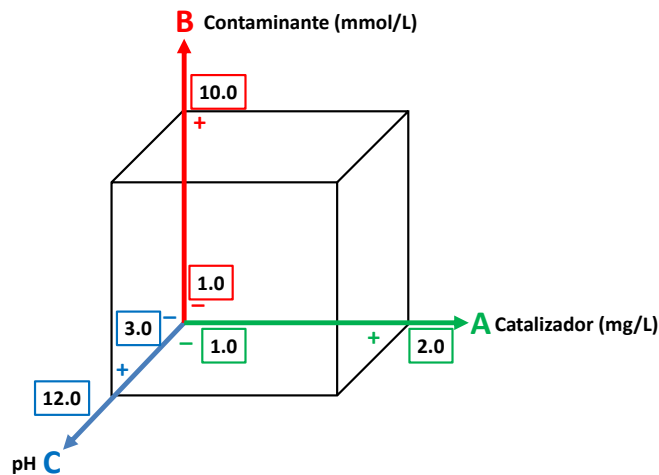


Figura 4.11. Dominio experimental para tres factores continuos en variables codificadas. Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial completo.

Para realizar los experimentos requeridos por este estudio estadística, es necesaria la formación de una matriz que ordene de manera racional las posibles combinaciones de las tres variables (A, B y C) a sus dos diferentes niveles (+ y -). Este arreglo de Yates¹⁸² genera esta matriz, así como sus correspondientes experimentos se repitió para cada uno de los contaminantes estudiados (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol).

Tabla 4.3. Matriz de diseño de arreglo de Yates para experimentos de oxidación de fenoles por catalizador de TiO₂-Fe₃O₄/Ag

Combinación Tratamiento	1	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
		TiO ₂ [mg/L]	Contaminante [mM]	[pH]				
1	+	1.0	2.0	5.0	-	-	-	-
a	+	2.0	2.0	5.0	+	-	-	+
b	+	1.0	10.0	5.0	-	+	-	+
c	+	2.0	2.0	9.0	-	-	+	+
ab	+	2.0	10.0	5.0	+	+	-	-
ac	+	2.0	2.0	9.0	+	-	+	-
cb	+	2.0	10.0	9.0	-	+	+	-
abc	+	2.0	10.0	9.0	+	+	+	+

Dentro del arreglo de Yates (Figura 4.3) las diferentes variables están representadas como A, B y C mientras que a, b y c representan el nivel alto; el nivel bajo por el contrario se da en los casos que no se representa la letra de acuerdo a la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Parámetros de trabajo para diseño de experimentos 2^k (k=3) factorial

Símbolo	Variable	Nivel alto (+)	Nivel bajo (-)
A	Concentración de catalizador	2.0mg/L	1.0 mg/L
B	Concentración de contaminante	10.0 mM	1.0 mM
C	pH del medio	10.0	3.0

Para realizar los experimentos correspondiente al diseño de experimentos, se utilizaron tubos de ensaye de 10.0 mL en los que se llevó a cabo la oxidación de los diferentes contaminantes utilizando el reactor fotocatalítico visible descrito en la figura 4.6. La reacción se lleva a

cabo por 6 horas y al final se determinó la concentración de fenol remanente por medio de la reacción colorimétrica de 4-aminoantipirina y su posterior lectura en el espectrofotómetro de UV-Visible. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron finalmente analizados como respuesta a cada una de las combinaciones.

4.9.2 Análisis del efecto de variables

Para conocer los efectos de las diferentes variables utilizadas, se utilizan técnicas estadísticas como el análisis de varianza en un grupo de experimentos (ANOVA). Este análisis nos permite conocer cuál de las variables puede tener efectos significativos que repercutan de manera positiva en la reacción, para encontrar los efectos que realmente puedan describir el comportamiento del sistema. Para conocer la importancia de cada una de las variables utilizadas, se calcularon los efectos y sus correspondientes contrastes, por ejemplo, en el caso de A (Concentración de catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$), su contraste y efecto están descritas por las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$\textit{Contraste de A} = [a + ab + ac + abc - 1 - b - c - bc] \quad (4.1)$$

$$\textit{Efecto de A} = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - 1 - b - c - bc] \quad (4.2)$$

Con el análisis del valor de los efectos de cada uno de los parámetros estudiados (A, B y C), es posible establecer las condiciones óptimas de reacción para maximizar el porcentaje de degradación de fenoles utilizando el catalizador modificado de TiO_2 . El análisis de resultados se realiza con la ayuda del software especializado Wolfram Mathematica 10.1¹⁸³ y a través del análisis de varianza es posible obtener un modelo matemático polinómico que acomodado en forma de ecuación puede describir el modelo matemático que explica las diferentes interacciones y efectos de las variables (ecuación 4.3).

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_{123}x_{123} + \beta_3x_3 - \beta_2x_2 + \beta_{13}x_{13} + \beta_{12}x_{12} + \beta_{23}x_{23} \quad (4.3)$$

Una vez obtenido este modelo matemático, se puede conocer bajo qué condiciones y proporción de cada variable A, B y C se pueden obtener los mayes rendimientos para la degradación de los cuatro diferentes fenoles y clorofenoles estudiados.

Durante este estudio estadístico, todos los experimentos se realizaron por duplicados para asegurar reproducibilidad de la técnica; los valores utilizados para los análisis de Varianza así como el cálculo del efecto de las variables son por tanto, el promedio resultante de dos diferentes pruebas de degradación.

4.10. Estudios teóricos de la degradación de fenoles

A través de los datos obtenidos y el análisis del mecanismo de reacción propuesto, se propuso llevar a cabo una simulación teórica del proceso de oxidación de diferentes fenoles (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol). Estos estudios están basados en cálculos teórico-computacionales a través de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) y fueron utilizados para calcular las energías de activación correspondiente a cada una de las etapas del mecanismo de reacción (Figura 4.18). Generalmente, el radical OH producido en presencia de luz con catalizador modificado de TiO₂, por tal razón, se hizo optimización de radicales OH con contaminantes se llevó a cabo teóricamente para analizar la velocidad de reacción de cada uno de los fenoles y comparar la tendencia con los resultados experimentales.

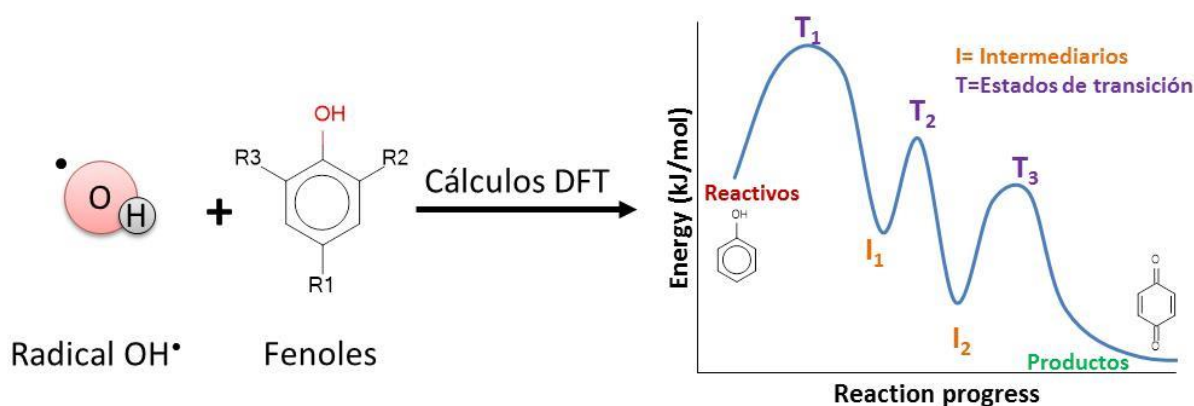


Figura 4.12. Esquema para el cálculo teórico de energías de activación a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

4.10.1 Procedimiento computacional

Todas las estructuras fenólicas estudiadas, tanto fenoles como el radical OH, fueron inicialmente optimizadas utilizando un set de bases B3LYP/6-311G (d, p). Los resultados

obtenidos de conformación geométrica fueron a su vez utilizados como input para el cálculo de la energía de activación (A_E) en cada uno de los pasos. Durante esta etapa, se determinaron los intermediarios a través de un cálculo QST3 debido a la capacidad de este sistema y la energías de reacción se obtuvieron por cálculos IRC (Internal Reaction Coordinates) para cada uno de los pasos descritos en el mecanismo propuestos así como para cada uno de los cuatro fenoles estudiados¹⁸⁴.

4.11. Propuesta de reactor foto catalítico solar

Se contempló el diseño y pruebas a escala piloto de un reactor foto catalítico solar para corroborar la degradación de los diferentes fenoles en presencia de catalizadores de TiO_2 modificados bajo luz visible. Este reactor está basado en un colector cilíndrico parabólico que concentra la mayor cantidad posible de radiación solar para dirigirlo hacia un foco en el que se encuentra un recipiente de vidrio que contiene la solución contaminante así como los catalizadores encargados del proceso de foto oxidación (figura 4.19).

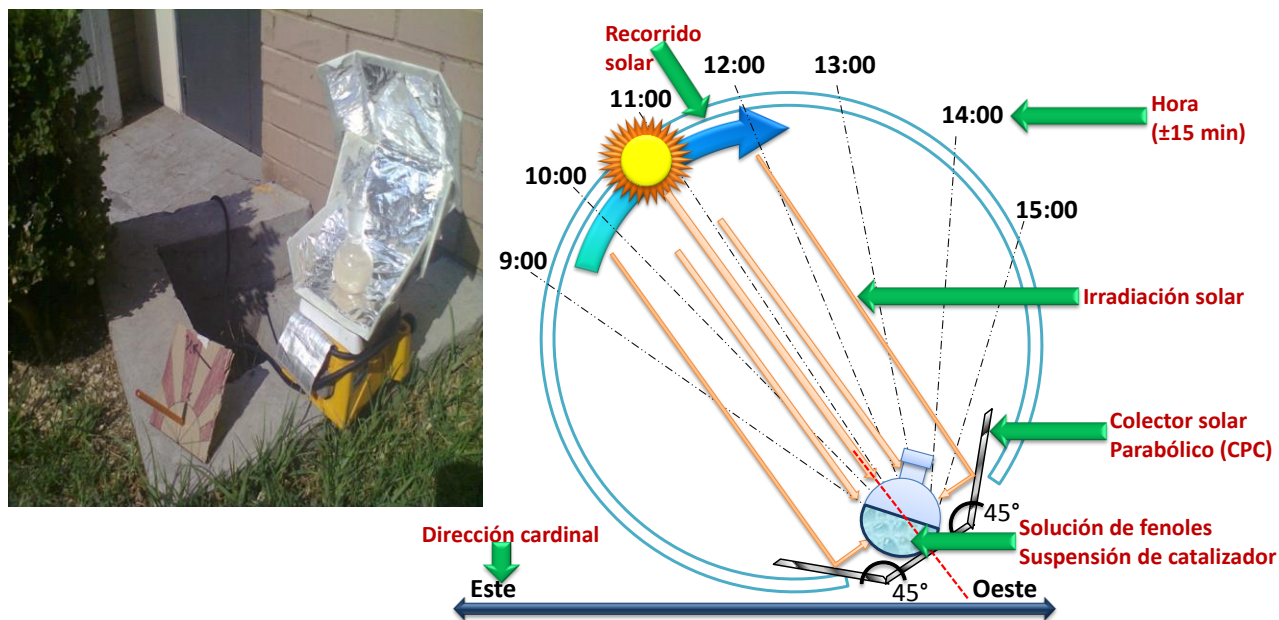


Figura 4.13. Reactor fotocatalítico solar diseñado para la degradación de fenoles

4.12. Materiales y reactivos:

A lo largo del procedimiento experimental se utilizaron diferentes materiales y reactivos los cuales fueron adquiridos con diferentes distribuidores. Para la preparación de catalizadores

de TiO₂ se utilizó tert-butóxido de titanio (Ti (OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄), óxidos de hierro (FeCl₃, y FeCl₂), los cuales fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Los solventes fueron obtenidos de distribuidores locales. En los estudios de degradación, los contaminantes que se utilizaron son fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol (Sigma Aldrich).

4.13 Técnicas analíticas empleadas

Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Las determinaciones fueron realizadas en un equipo RMN de 7.2 T Marca Varian Modelo Unity Inova. En estos experimentos se utilizaron solventes deuterados (D₂O y CD₃OD) y una potencia de 400 MHz para poder obtener espectros adecuados de ¹H. **Cromatografía de Gases acoplada a Masas (GC-MS):**

Junto con RMN, la cromatografía de gases acoplada a masas se utilizó en la determinación de los sub productos de reacción. Durante estos análisis, se utilizó metanol como solvente y el equipo utilizado fue un espectrómetro de masas marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a Cromatógrafo de Gases marca Thermo, modelo Trace GC Ultra (columna capilar DB5), la fragmentación de las moléculas fueron analizadas por medio de Ionización Electrónica y Bombardeo con Átomos Rápidos.

Espectrofotometría de UV-Vis: La técnica de Espectrofotometría de UV-Vis fue ampliamente utilizada a lo largo de proyecto con diferentes fines. Para la determinación del rango de absorción de los diferentes fotocatalizadores utilizados, se utilizó un equipo Perkin Elmer Lambda 2 equipado con una esfera de integración la cual hizo posible hacer mediciones en sólido. Para los estudios cinéticos de degradación de contaminantes, se utilizó un equipo Perkin Elmer Lambda 25. **Determinación de pH:** El pH de diferentes disoluciones así como para realizar los experimentos de degradación de contaminantes bajo diferentes valores de pH se empleó un potenciómetro Oakton pH 1100/ pH 1200 el cual fue calibrado antes de cada experimentos con buffer de fosfatos de pH 4.0, 7.0 y 10.0.

Difracción de rayos X: La estructura cristalina de las muestras se analizaron mediante análisis de XRD, utilizando un difractómetro Rigaku RU300 (radiación Cu K α , $\lambda = 0.154$ nm). El tamaño promedio de grano se calculó según la fórmula de Scherrer. **Microscopia electrónica de Transmisión (TEM):** La morfología y tamaño de los fotocatalizadores utilizados se determinó por medio de la utilización de un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010 con un potencial de aceleración de 200.0 kV equipado con detector

de EDS para determinación de contenido elemental. Para conocer las fases cristalinas, se utilizaron los patrones de difracción obtenidos a partir de estos análisis. **Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS):** Esta técnica es complementaria a los análisis por microscopía electrónica de transmisión. El TEM utilizado cuenta con un analizador Oxford ISIS. **Dispersión Dinámica de Luz (DLS):** Los análisis de DLS se llevaron a cabo para conocer el tamaño de las partículas así como la dispersión y uniformidad del material preparado. Para estos análisis se recurrió a un aparato Malvern Nano tracker.

4.13.1 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) es un tipo de microscopio con la capacidad de generar imágenes de alta resolución (~3 nm) de la superficie de una muestra. Dependiendo de la forma en que la imagen es creada, la imagen de SEM puede tener la típica apariencia en tres dimensiones que es utilizada para caracterizar la superficie y morfología de un objeto. El cañón de electrones utilizado en este microscopio produce un flujo de electrones en un vacío creado dentro de una cámara en la que se encuentra la muestra. Los electrones producidos son colimados por un condensador electromagnético y enfocados a la muestra por medio de bobinas deflectoras. La imagen es posteriormente formada por medio de la colección de electrones secundarios o primarios reflejados por la muestra (Figura 4.2). Por medio de la correlación de la posición de los electrones con la señal se forma una señal monocromática. El SEM es un instrumento multipropósito con diversos modos de imagen disponibles. Por un lado, se pueden utilizar los electrones secundarios emitidos por la muestra al interactuar con el flujo electrónico. Estas imágenes permiten conocer la composición y morfología superficial; por otro lado, las imágenes obtenidas utilizando electrones retro dispersados, se analizan los electrones de alta energía que emergen de la muestra. La cantidad de electrones retro dispersados se da en función del número atómico promedio de la muestra, por lo que es posible tener una idea de la composición y homogeneidad química de la muestra. En la actualidad, se ha desarrollado equipos de SEM acoplados a detectores de rayos X; por ejemplo los detectores de EDS. Cuando un rayo de alta energía incide sobre la muestras, se producen rayos X características de los elementos presentes en la muestra.

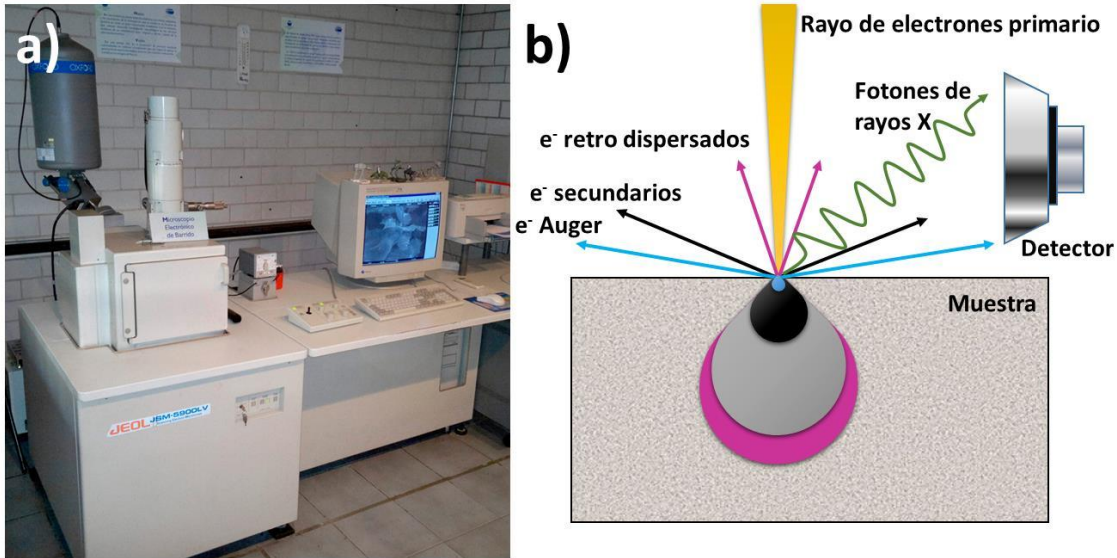


Figura 4.14. a) Microscopio electrónico de barrido SEM); b) principio de interacción electrones-muestra formación de imágenes en SEM

4.13.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) es un método de obtención de imágenes en la que los electrones son transmitidos a altas energías, por lo que son capaces de atravesar la muestra. Estos electrones transmitidos son amplificados a través de una serie de lentes electromagnéticas. La señal magnificada puede ser entonces observada por medio de difracción de electrones o por una imagen obtenida con electrones (Figura 4.3). Los patrones de difracción de electrones son generalmente utilizados en muestras cristalinas para conocer su estructura. El tamaño de grano y la presencia de diferentes planos cristalinos se observa por medio de la imagen de la muestra con electrones y la estructura cristalina se estudia a partir de los patrones de difracción. El TEM tiene tres componentes básicos: Primero, un cañón de electrones que produce un flujo de electrones y un sistema condensador que enfoca el rayo de electrones a la muestra; segundo, un sistema de formación de imágenes que consiste en un porta muestras, lentes-objetivo y un proyector que enfoca los electrones que pasan a través de la muestra. Finalmente, se encuentra un sistema de formación de imágenes que convierte la imagen de forma que pueda ser percibida por el ojo humano. Este sistema consiste en una pantalla fluorescente para ver la imagen.

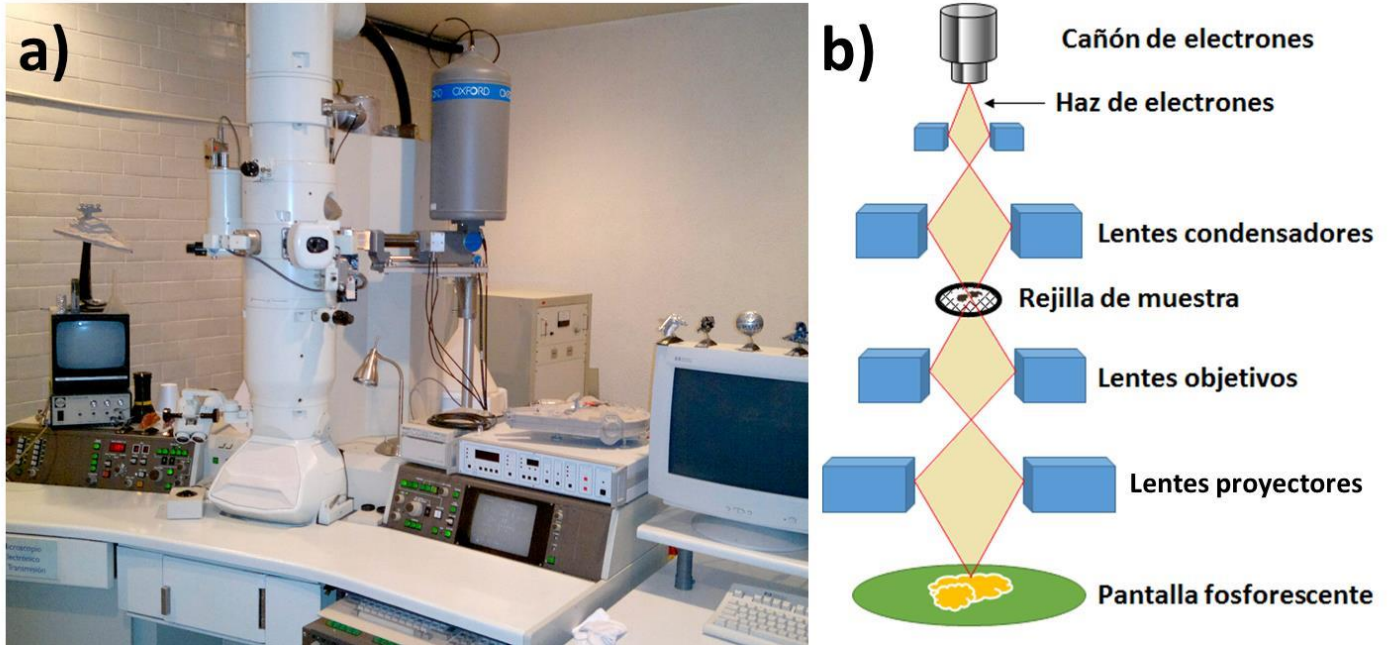


Figura 4.15. a) Microscopio electrónico de transmisión TEM); b) principio de interacción electrones-muestra formación de imágenes en TEM

4.13.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) es una de las técnicas vitales para la caracterización y control de calidad de múltiples materiales. El XRD se usa para la determinación de fase cristalina de los materiales. Los materiales cristalinos tienen patrones de difracción característicos que pueden ser usados para su identificación. Cuando el material es identificado, la cristalografía de rayos X es utilizada para conocer su estructura; esta técnica muestra la forma en que los átomos están acomodados y da información acerca de las distancias interatómicas, su ángulo, ubicación, etc. El tamaño y la forma de la celda cristalina pueden entonces ser determinada. Los rayos X son generados por medio de interferencia constructiva de un rayo dispersado por cada una de las caras cristalinas en un ángulo específico. La difracción de polvos se basa en la ley de Bragg, que se muestra en la figura 4.4.

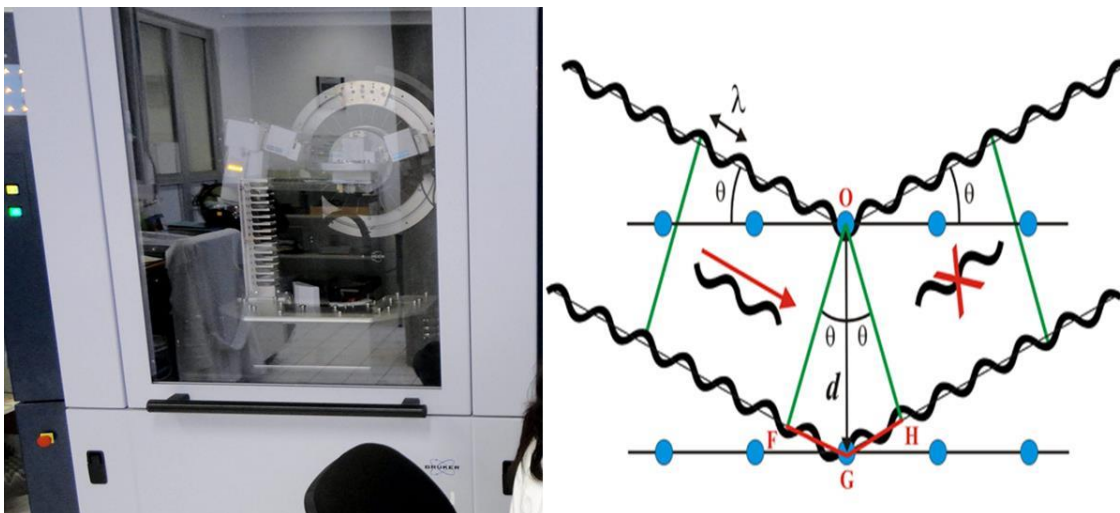


Figura 4.16. a) Difractómetro de rayos X; b) principio de difracción de rayos X basado en la ley de Bragg

4.13.4 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

La técnica de EDS es un método analítico utilizado para conocer la composición elemental de una muestra a partir del carbono ($z=6$). Esta técnica se basa en el análisis de una muestra a partir de las interacciones entre los electrones incidentes y el material, analizando los rayos X emitidos por el material en respuesta al impacto de partículas cargadas. Esta técnica se basa en el principio bajo el cual cada elemento tiene una estructura atómica particular que permite que los rayos X emitidos tengan características distintas y específicas para cada elemento. Para conocer la emisión de rayos X característicos de una muestra, un haz de electrones, e^- de alta energía es enfocado hacia la muestra de estudio (figura 4.5). En un estado de reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones no excitados en los distintos niveles de energía dentro de las capas electrónicas adheridas al núcleo. Las altas energías incidentes pueden estimular a los electrones de los átomos a capas electrónicas más internas formando un hueco electrónico. Posteriormente, un electrón proveniente de una capa externa sustituye este hueco y la diferencia de energía entre la capa electrónica superior e inferior puede ser emitida en forma de rayos X. Frecuentemente en vez de una emisión de rayos X la energía excedente migra hacia un electrón proveniente de una tercera capa electrónica incitando su

eyección. Esta categoría de electrones eyectados se conocer como electrones Auger y la técnicas utilizada para su estudio es la espectroscopia de electrones Auger (AES).

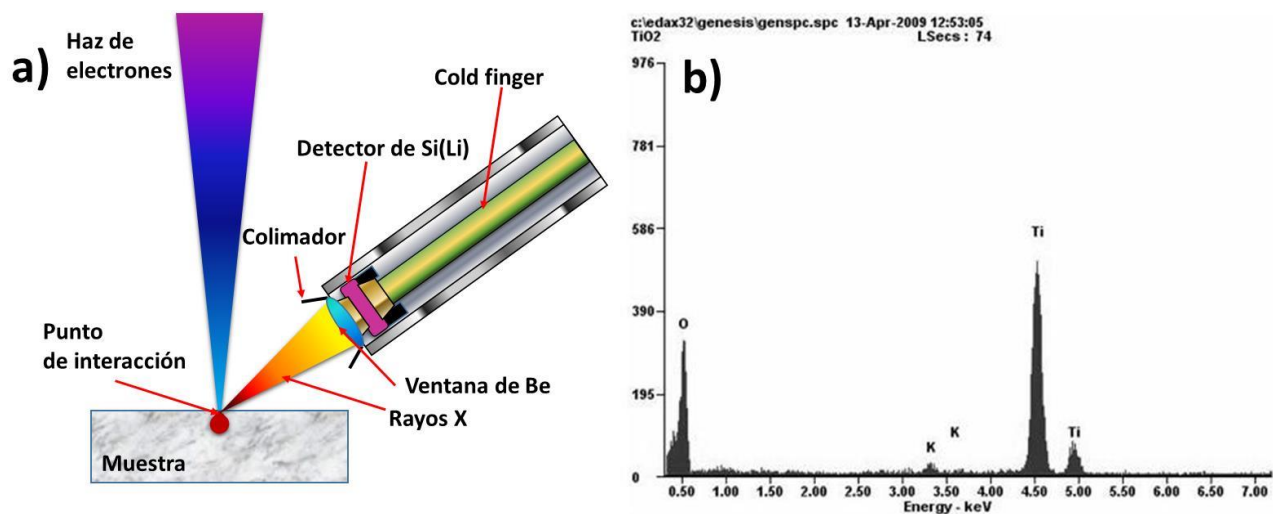


Figura 4.17. a) Principio de análisis de EDS; b) espectro de composición elemental de TiO₂.

4.13.5 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarrojo se basa en el concepto que las moléculas absorben frecuencias particulares que representan las características de su estructura debido al valor de frecuencia de resonancia; esto es, la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia de un determinado grupo funcional. La detección de energía se logra en base a la masa de los átomos, la energía potencial y su vibración. Dado que cada material está compuesto de una combinación distintiva de átomos, es difícil que dos compuestos generen un espectro idéntico. Por lo tanto, la espectroscopia infrarroja puede ser usada en análisis cualitativo y en la identificación de diferentes especies en un material (figura 4.6). Adicionalmente, el tamaño de los picos da información acerca de la cantidad de material. La espectroscopia de infrarrojo puede ser utilizada en un amplio rango de aplicaciones desde películas, polvos y material a gran escala. El espectro de infrarrojo de los compuestos puros es usualmente único y distinto por lo que se considera una “huella digital” de la molécula.



Figura 4.18. Espectroscopio de infrarrojo de transformada de Fourier

4.13.6. Espectrofotometría de absorción UV-Vis

Un espectro de UV-Visible es el resultado de la interacción de la región ultravioleta y visible (UV-Vis) del espectro electromagnético con una muestra. La absorción de radiación UV-Vis depende en gran medida de la estructura electrónica de las especies. Los niveles de energía de partículas dentro de un átomo o una molécula tienen un cierto número de niveles de energía vibracional y a su vez, cada nivel vibracional tiene un número de niveles rotacionales. Cuando los átomos absorben energía, los electrones migran de los estados basales a los estados excitados (figura 4.7). Dentro de una molécula, los átomos vibran y rotan unos respecto a otros; estos estados vibracionales y rotacionales tienen diferentes niveles discretos de energía. Cuando un material absorbe luz UV-Vis, esto resulta en la excitación de los electrones periféricos. Hay varios tipos de transiciones electrónicas posibles entre electrones π , n y σ ; por ejemplo, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. Un electrón de enlace σ puede ser excitado a su correspondiente orbital de antienlace σ^* ; sin embargo, la energía requerida para este tipo de transición es generalmente alta. Transiciones del tipo $n \rightarrow \sigma^*$ pueden generarse en compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones libres los cuales son los responsables de las transiciones σ^* ; estas transiciones, a diferencia de $\sigma \rightarrow \sigma^*$ requieren menor energía. Sin embargo, la mayor parte de las transiciones estudiadas en la espectrofotometría de UV-Vis son $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, estas transiciones usualmente requieren grupos insaturados en una molécula para sustituir los electrones π excitados. Por medio de esta técnica se pueden conocer las transiciones válidas y las diferencias de energías entre estados energéticos (ΔE) así como entre bandas de conducción

y valencia de semiconductores. Por tal razón, esta técnica es una herramienta muy útil en la determinación del bandgap de materiales.

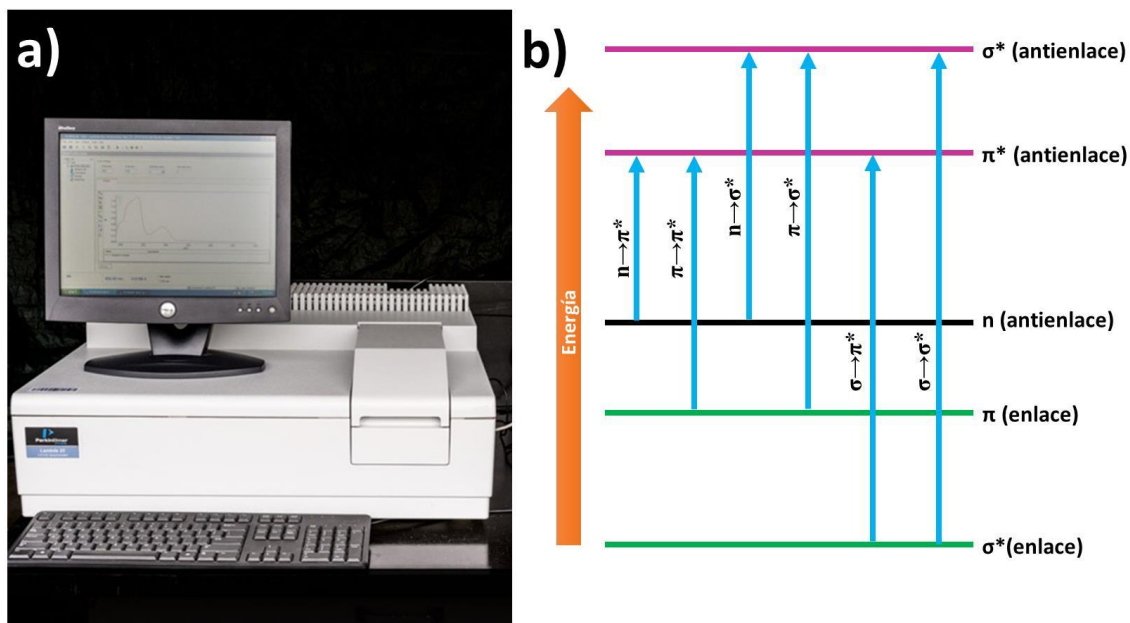


Figura 4.19. a) Espectrofotómetro de UV-Vis; b) representación esquemática de las diferentes transiciones electrónicas durante el proceso de absorción UV-Vis

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los nano materiales de TiO_2 así como los híbridos de TiO_2 con Fe_3O_4 y sus derivados con depósitos de Ag y Au fueron sintetizados de acuerdo a la metodología descrita anteriormente. Todos los materiales fueron caracterizados por medio de métodos analíticos (TEM, SEM, DLS, UV-Vis, FTIR, XRD, EDS, etc.). Posteriormente, se realizaron estudios de degradación de fenoles para conocer la cinética de reacción y los productos formados. La finalidad de estas modificaciones es la formación de un catalizador que sea efectivo tanto bajo luz UV como bajo luz Visible. Para lograr esto, nanopartículas de metales nobles (Ag, Au) fueron elegidas para el depósito superficial sobre TiO_2 para aumentar la separación de carga, reducir la tasa de recombinación de pares hueco-electrón, además de reducir el band-gap del dióxido de titanio¹⁸⁵. Entonces, el presente trabajo discute la oxidación de diferentes cloro- fenoles al utilizar TiO_2 - Fe_3O_4 nano-híbridos tras el depósito de NPs de Ag o Au; así como el análisis de la influencia del metal (Ag o Au) en la oxidación de fenol bajo luz UV y visible. Así mismo, se discutió el orden de reacción y velocidad para la oxidación de fenoles; además, se analizó el efecto del disolvente empleado y la influencia del pH en el medio, también, se empleó la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para corroborar el mecanismo de oxidación a través de sus estados de transición.

5.1. Caracterización

5.2.1. Caracterización de materiales por XRD

Los difractogramas obtenidos para los diferentes catalizadores utilizados se muestran en la figura 5.1. En el caso del catalizador de TiO_2 simple, se pueden observar las reflexiones de la anatasa y están marcados con sus ángulos y sus índices de Miller (caras cristalinas) en $2\theta=26.5$ (101), 36.8 (004), 47.2 (200), $55-56$ (105) and (211), 63.5 (204) and 69.2 (116)¹⁸⁶; estos picos fueron también observados en los catalizadores híbridos de TiO_2 - Fe_3O_4 , sin embargo, en estos materiales híbridos, fue posible observar adicionalmente los picos correspondientes al óxido de hierro (Fe_3O_4), conocido como magnetita en $2\theta=30.1$ (220),

34.8 (311), 43.7 (400), 56.8 (511) y 59.5 (440)¹⁸⁷, los resultados fueron corroborados por medio de la utilización de bases de datos provenientes del Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). Para anatasa, la ficha utilizada fue JCPDS 84–1286, mientras que para caracterizar los cristales de magnetita Fe_3O_4 , se utilizó JCPDS 19–0629¹⁸⁸. Como es posible apreciar en los difractogramas de los materiales híbridos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, se observa un ensanchamiento en la señal de difracción de rayos X cuando se analizan materiales con un tamaño de partícula reducido. Puesto que la difracción es un proceso de interferencia entre los haces reflejados por sucesivos planos equidistantes, la anchura de los picos en esta técnica será inversamente proporcional al número de planos difractados coherentemente. Cuando los cristales de estudio son de tamaños micro o nanométricos, el haz se dispersará a diferentes direcciones debido al pequeño tamaño de los cristales en la muestra¹⁸⁹.

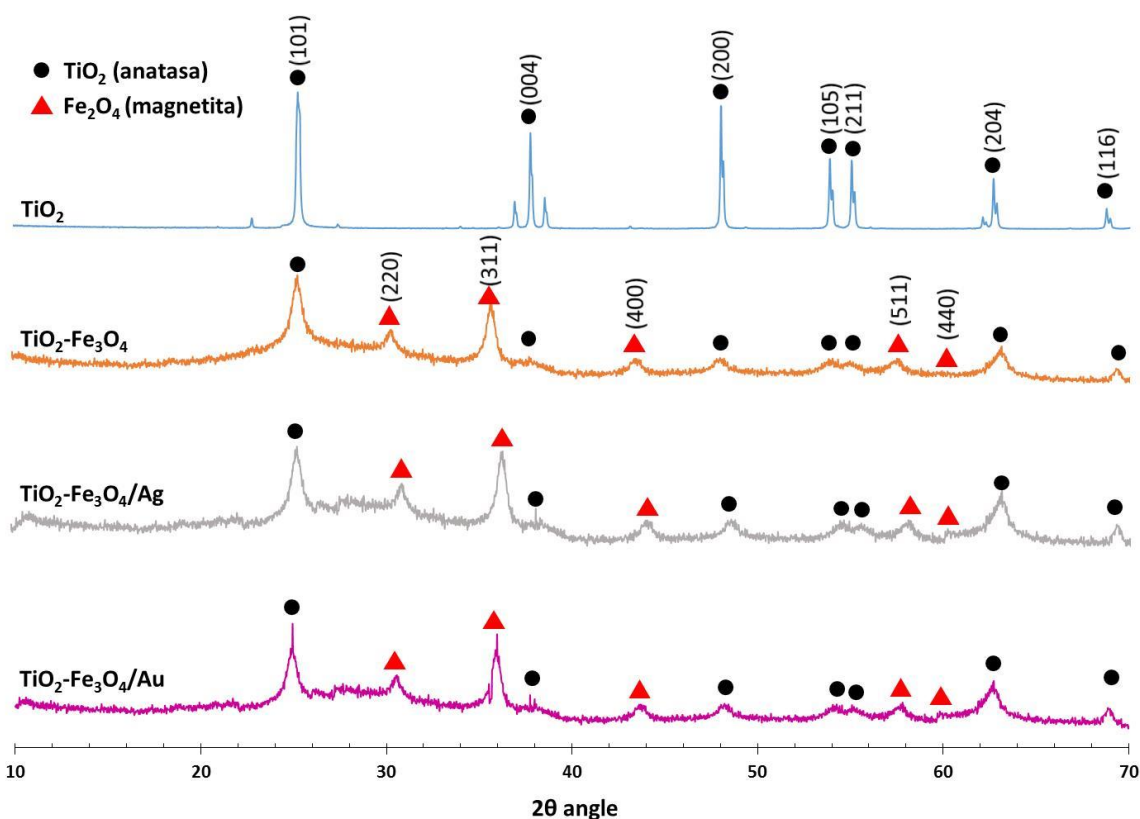


Figura 5.1. Difractogramas de nano catalizadores de TiO_2

Se llevó a cabo el cálculo teórico del tamaño de grano de los catalizadores preparados a través del método de Scherrer-Debye. Este método correlaciona el tamaño de las partículas

sub-micrométricas a través del ensanchamiento de cristal observado en los difractogramas de Rayos- X. Para calcular el tamaño promedio del grano en un nano material, se aplica la ecuación 5.1¹⁹⁰:

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

τ = tamaño promedio de grano (nm); K= factor de forma; en la mayoría de los casos se utiliza 0.9; λ = es la longitud de onda de rayos X ($K\alpha$ del átomo de Cu), 1.54 Å; β = anchura total del pico a analizar a mitad de su intensidad máxima (Full Width at Half Maximum, FWHM) definida en radianes; θ = ángulo de Bragg.

El tamaño promedio de grano en todos los catalizadores es menor a 20 nm, salvo en el caso del catalizador de TiO₂, en cuyo caso fue mayor (Tabla 5.1). Por ejemplo, para el catalizador de TiO₂-Fe₃O₄ /Ag (1.0% w/w), el tamaño de grano de TiO₂ cambio de 10.59 nm a 17.48 en comparación con el catalizador de TiO₂-Fe₃O₄ sin depósito de metales; mientras en el caso del catalizador con depósito de Au, el tamaño de grano paso de 10.59 a 17.48 nm. Estos cambios se pueden deber a la interacción entre la magnetita y el TiO₂ durante el proceso de separación, ya que en el caso de los catalizadores híbridos de TiO₂-Fe₃O₄, el crecimiento del óxido de titanio se da de una forma epitaxial, lo cual puede modificar el tamaño de grano ¹⁹¹.

Tabla 5.1. Tamaño de grano calculado para los diferentes catalizadores preparados a través de la ecuación de Scherrer.

Catalizador	τ TiO ₂ (nm)	τ Fe ₃ O ₄ (nm)
TiO ₂	28.95	--
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	10.59	14.22
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	12.19	15.59
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	17.48	18.34

5.1.2. Análisis de microscopia electrónica de barrido, transmisión y EDS de nano materiales de TiO₂

Se realizaron análisis de TEM y SEM para las nanopartículas de Fe₃O₄ antes y después del tratamiento químico que depositaba una capa de TiO₂ sobre la superficie de las esferas de Fe₃O₄. La imágenes de SEM con electrones secundarios (Figura 5.2a y 5.2b) muestran que

las nanopartículas de Fe_3O_4 tiene una forma semiesférica regular; por otro lado, las nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas con TiO_2 muestran una forma semiesférica pero con un mayor tamaño y mayor rugosidad debido a la adición de cristales de TiO_2 ^{142b}.

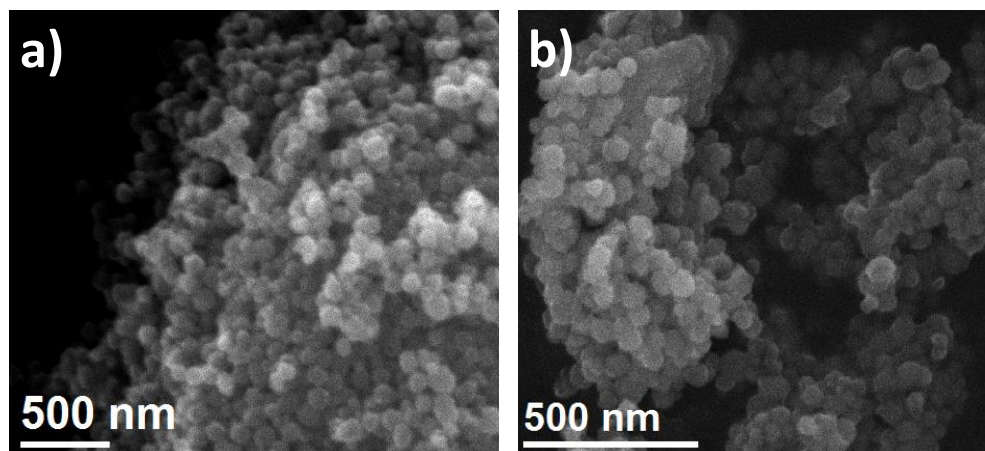


Figura 5.2. Imágenes de SEM para materiales de TiO_2 y Fe_3O_4 ; a) nanopartículas de Fe_3O_4 sencillas; b) nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas de TiO_2 después de un tratamiento térmico a 450 °C.

Los análisis de TEM muestran nanopartículas de Fe_3O_4 (Figura 5.3a) con una forma esférica uniforme con bordes lisos con tamaños entre 50 y 90 nm. Para la preparación de las partículas modificadas de TiO_2 - Fe_3O_4 , se recurrió a la adición de un precursor de titanio y un tratamiento térmico a 450 °C. El análisis de TEM de estos materiales muestra partículas redondeadas de alrededor de 100 nm con bordes irregulares lo que sugiere el crecimiento epitaxial de cristales de TiO_2 alrededor de los núcleos de Fe_3O_4 (Figura 5.3b) ¹⁹².

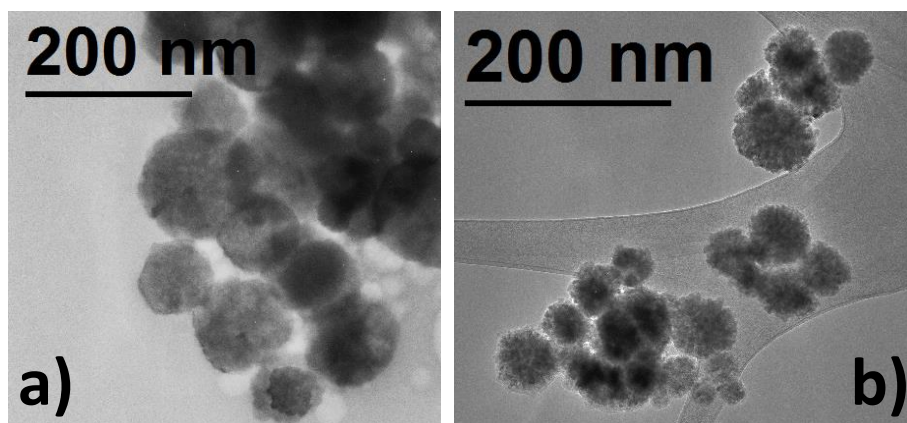


Figura 5.3. Imágenes de TEM de bajo aumento que muestran los materiales preparados a) nanopartículas simples de Fe_3O_4 ; b) nanopartículas de Fe_3O_4 con recubrimiento de TiO_2 superficial.

Las imágenes de TEM permitieron observar con detalle la capa de TiO_2 alrededor de los núcleos de Fe_3O_4 (Figura 5.4a-d). En estas imágenes es posible ver formaciones cristalinas sobre la superficie de magnetita. La cubierta sobre estas partículas no es una capa uniforme, sino una agrupación de cristales de TiO_2 creciendo sobre la superficie con un ancho aproximado de 15-20 nm (Figura 5.4b). La formación de una capa multicristalina de TiO_2 tiene como ventaja el aumento del área superficial de los catalizadores lo cual puede contribuir positivamente a la foto actividad y eficiencia de generación de radicales OH, tal y como se observó posteriormente en los estudios cinéticos de degradación de contaminantes.

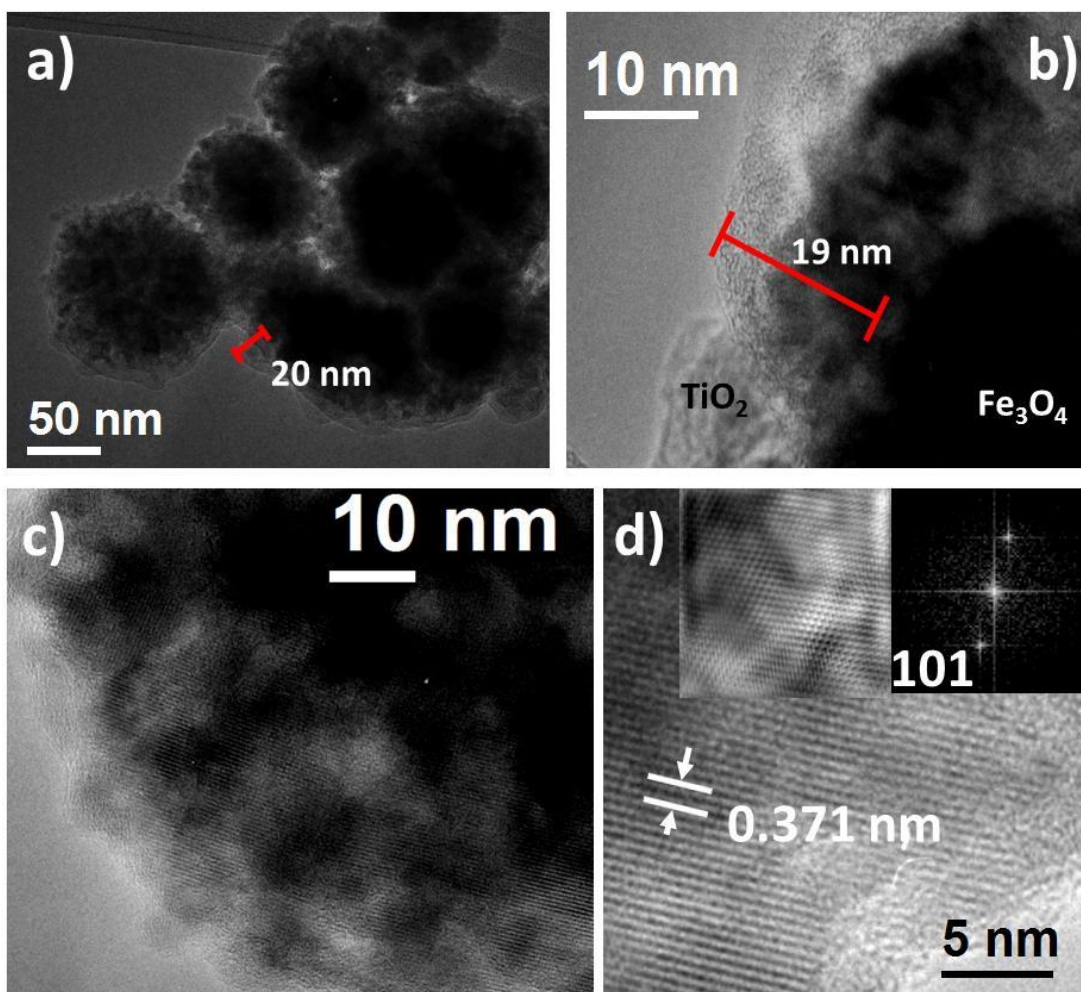


Figura 5.4. Imágenes de TEM de los materiales modificados de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) Imagen de HRTEM mostrando TiO_2 cristalino sobre los bordes de las esferas de Fe_3O_4 ; d) Caracterización cristalográfica de la anatasa a través de imágenes de HR-TEM; inserto: trama FFT de los cristales utilizado para el análisis cristalográfico.

Después de analizar las nano esferas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ a través de TEM convencional fue posible llevar a cabo análisis de alta resolución (HRTEM) a fin de observar el material cristalino presente en la superficie de las esferas magnéticas de Fe_3O_4 . Este análisis confirmó la presencia de TiO_2 sobre los núcleos de magnetita. El análisis de la transformada de Fourier (FFT) confirmó que los cristales presentes corresponden a la fase de TiO_2 anatasa con una distancia de 3.71 Å en la orientación preferencial [101] interplanar¹⁹³. Esta orientación se encuentra en toda la superficie lo cual sugiere un crecimiento epitaxial¹⁹⁴. El análisis por EDS fue realizado a través de 15 mediciones sobre la rejilla de observación. El promedio de las mediciones obtenidas fue tomado como un resultado representativo de la composición de la muestra. De acuerdo a estos análisis (tabla 5.2), los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ están compuestos en su mayoría de Fe_3O_4 con una pequeña proporción de TiO_2 , lo cual concuerda con los análisis de TEM, donde las nano esferas de Fe_3O_4 fueron recubiertas con una delgada capa de TiO_2 (Figura 5.4a).

Tabla 5.2. Análisis de Dispersión de Energía de rayos (EDS) de los catalizadores de TiO_2 modificados.

	TiO_2		$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$		$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$		$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	
	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %
O	42.49	68.75	40.14	67.64	38.75	66.46	38.03	66.1
Ti	57.50	31.25	41.56	23.52	42.28	24.36	41.82	24.41
Fe	--	--	18.28	8.82	18.37	9.02	17.94	8.93
AG	--	--	--	--	0.59	0.15	--	--
Au	--	--	--	--	--	--	1.82	0.26
Cl	--	--	--	--	--	--	0.38	0.29
Total	99.99	100	99.98	99.98	99.99	99.99	99.99	99.99
Coefficiente de correlación		0.94		0.89		0.91		0.92

La tabla 5.2 muestra la composición típica de TiO_2 ¹⁹⁵. Y en caso de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ los datos composicionales de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ encajan con la composición teórica con una proporción de 10:1 de TiO_2 : Fe_3O_4 . Las concentraciones de deposición de metales

estuvieron por debajo de 1.0% w/w, distribuyendo uniformemente el TiO₂ en materiales híbridos para producir TiO₂-Fe₃O₄/Ag y TiO₂-Fe₃O₄/Au.

5.1.3. Análisis de distribución de tamaño por DLS

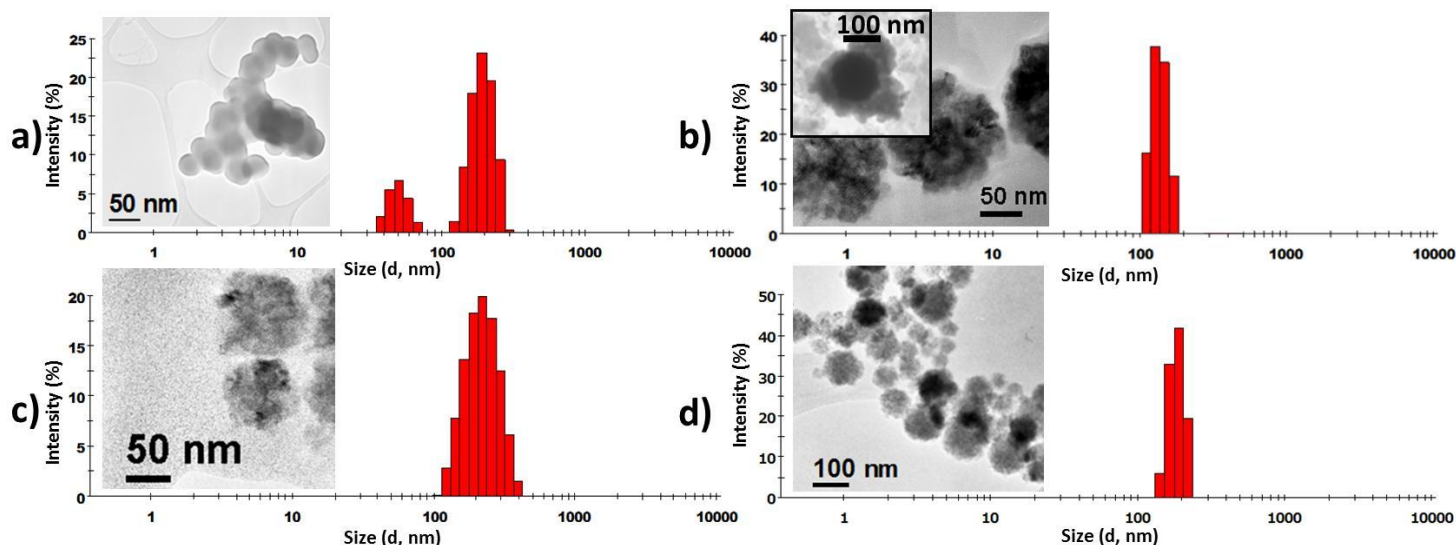


Figura 5.5. Análisis de distribución de tamaño de catalizadores de TiO₂; a) TiO₂; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag; d) TiO₂-Fe₃O₄/Au

Lo análisis de dispersión dinámica de luz (DLS) muestran que TiO₂ NPs están presentes en dos diferentes tamaños con distribución uniforme; de 50 nm para partículas aisladas y 264 nm en caso de nano agregados (figura 5.5). En el caso de los compuestos de TiO₂-Fe₃O₄, se muestra una distribución uniforme alrededor de 100-150 nm. El tamaño del NPs Ag depositadas sobre la superficie de TiO₂-Fe₃O₄ es entre 10-15 nm, mientras que para las nanopartículas de Au, el tamaño fue 35-50 nm, demostrando que NPs Ag son generalmente de menor tamaño en comparación que de NPs Au debido al efecto relativista (figura 5.5c y 5.5d)¹⁹⁶.

5.1.4. Estudios de nano catalizadores de TiO₂ por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los análisis de FTIR (Perkin-Elmer 400 FTIR) fueron llevados a cabo usando KBr como referencia para mostrar los picos característicos¹⁹⁷. La figura 5.6a muestra el espectro de las

nanopartículas de magnetita sencilla con sus picos característicos a ~ 600 , ~ 1080 y ~ 1500 cm^{-1} . Por otro lado, el espectro de TiO_2 sencillo también se muestra (Figura 5.6b) con su característica banda a 600 nm asignado para el tramo de Ti-Ti-O pero también se observa una amplia banda cerca de 3400 cm^{-1} que se atribuye a los O-H estiramiento vibración¹⁹⁸. En el caso de los catalizadores híbridos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ el perfil de las partículas de magnetita se ve claramente sobre el perfil de TiO_2 . En estos casos, se observa un pico en ~ 1080 cm^{-1} característico del Fe_3O_4 en todos los materiales híbridos; también se ve los picos del estiramiento Ti-O-Ti ~ 600 cm^{-1} , así como la banda ancha de vibración O-H en ~ 3400 cm^{-1} confirmando la formación de nano materiales híbridos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ¹⁹⁹.

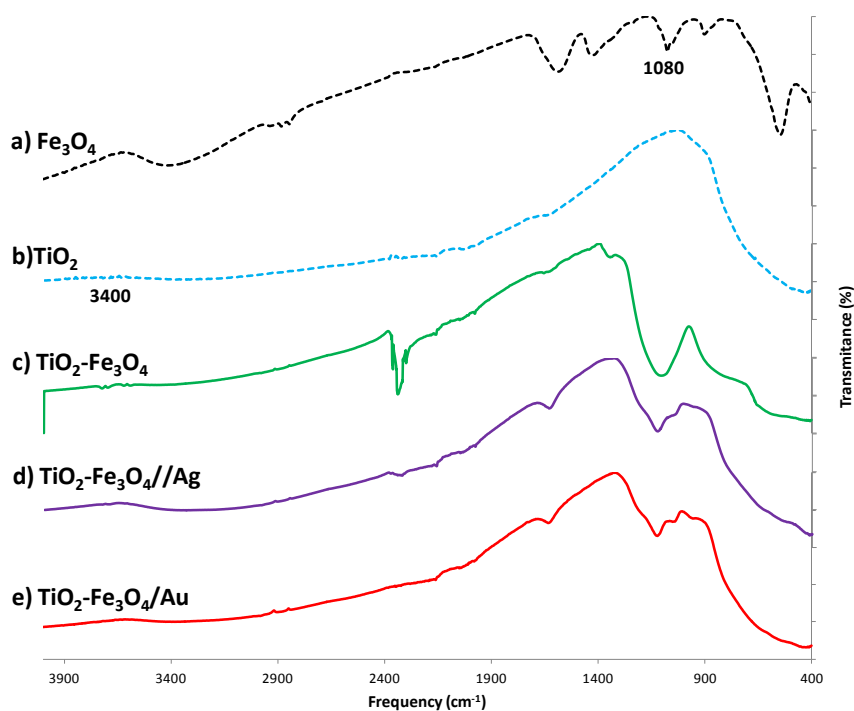


Figura 5.6. Espectros FTIR de los diferentes catalizadores preparados; a) Fe_3O_4 ; b) TiO_2 ; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y e) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$.

5.2. Espectros de absorción UV-Vis y cálculo teórico de bandgap de los catalizadores preparados

Los estudios de foto actividad de los catalizadores se realizaron por medio de espectrofotometría UV-visible de estado sólido (Figura 5.7). Se obtuvo el espectro de

absorción en el espectro ultravioleta visible con el fin de calcular su banda prohibida de energía utilizando la ecuación de Einstein-Planck (ecuación 5.2). Esta ecuación sirve para encontrar la energía de un fotón al correlacionar su energía con la longitud de onda:

$$E = h\nu \quad (5.2)$$

E = Energía (J= 1.602×10^{-19} eV); h = constante de Planck, (6.626×10^{-34} J/s); ν = frecuencia (Hz = 1.0 c/s).

Si se aplica a su vez esta correlación para radiación electromagnética viajando a través del aire tomando un factor de corrección para la luz viajando a través de la atmósfera²⁰⁰:

$$\nu = c / \lambda \quad (5.3)$$

c = Velocidad de la luz en la atmósfera en el vacío (2.997×10^8 m/s); λ = longitud de onda (m)

Se puede sustituir esta relación en la ecuación de Planck para obtener:

$$E = h c / \lambda \quad (5.4)$$

A partir de las ecuaciones 1 y 3, se puede observar que la energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Con estos cálculos fue posible obtener un valor para la energía de bandgap de los diferentes catalizadores de TiO₂ preparados (tabla 5.3)

Tabla 5.3. Cálculo del bandgap para materiales de TiO₂ preparados

Material	TiO ₂	TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	Teórico (anatasa)	Degusa P-25
Longitud de onda de banda (nm)	366	358	510	486	386	353
Band-gap teórico (eV)	3.51	3.34	2.42	2.54	3.2	3.5

Después de analizar los datos de los espectros de absorción, se observó que tanto el TiO₂ sencillo como el catalizador modificado de TiO₂-Fe₃O₄ NPs exhiben una banda típica de absorción alrededor de 350 nm, observando que no hay grandes cambios excepto una disminución en la intensidad de la absorción en el caso de TiO₂-Fe₃O₄, lo cual puede deberse a la capacidad del Fe₃O₄ para absorber electrones²⁰¹. Por otro lado, en el caso de

TiO₂-Fe₃O₄/Ag y TiO₂-Fe₃O₄/Au, se encontró una nueva banda alrededor de los 450 nm para los materiales con depósito de Ag y 520-560 para los materiales con depósito de AuNPs (Figura 5.7). Estos materiales exhiben una capacidad de absorción de fotones en la región visible del espectro debido a un efecto de Resonancia de Plasmon de Superficie (SPR) que puede interactuar con la luz para formar una nueva banda de absorción en la región visible

202

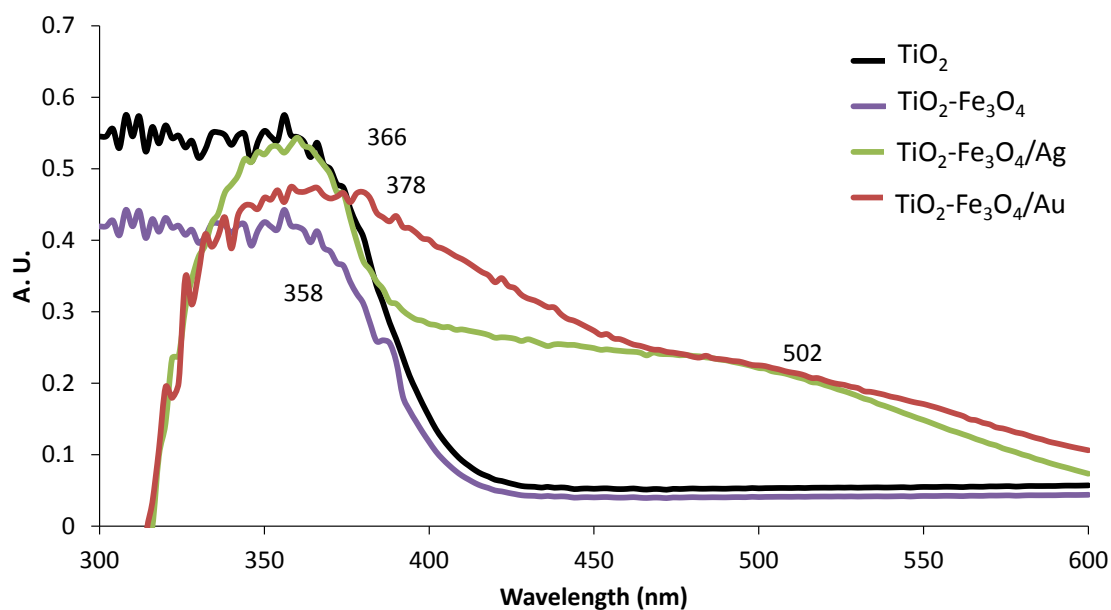


Fig. 5.7. Espectros de absorción UV-Vis de nano-híbridos de TiO₂

Con los resultados obtenidos se hizo un análisis comparativo del bandgap teórico y su máximo de absorción para cada uno de los catalizadores preparados (figura 5.8). Como referencia se utiliza el bandgap teórico de la anatasa y el máximo de absorción del TiO₂ comercial (Degussa P-25). De acuerdo a los resultados obtenidos, la adición de nanopartículas sobre la superficie de TiO₂ contribuye a la reducción del bandgap al mismo tiempo que provoca una redshift de las bandas de absorción, pasando del ultravioleta ($\lambda < 400$) a la región visible ($\lambda > 400$ nm) por lo cual estos catalizadores modificados pueden ser activados bajo luz solar para la degradación de contaminantes presentes en aguas.

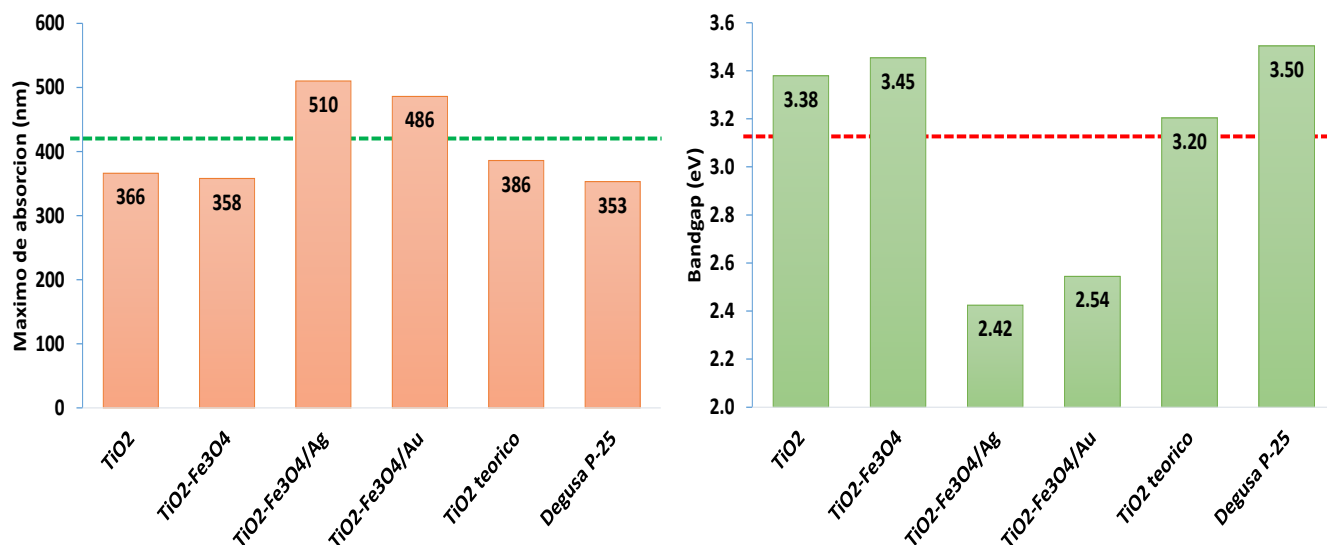


Figura 5.8. Características foto físicas de los catalizadores de TiO₂ preparados; a) longitud de onda de las bandas de absorción observadas (experimental); b) Bandgap de los catalizadores (calculado teórico)

Para explicar los cambios en el perfil de absorción de los catalizadores, se han propuesto diversos mecanismos (Figura 5.9); por un lado, el depósito de AuNPs o AgNPs sobre la superficie de TiO₂-Fe₃O₄ genera estados de energía adicionales entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) a través de los orbitales *d* de los átomos de Ag o Au^{145, 203}, facilitando una banda ancha en la región visible así como un aumento de la vida media de electrones (e⁻) y huecos (h⁺) en los materiales híbridos debido a la disminución de la tasa de recombinación. Otro procesos que puede tomar parte en la foto actividad de los catalizadores de TiO₂ es que las nanopartículas de Ag y Au pueden servir como trampas de electrones debido a sus altas barreras de Schottky, lo que facilita la separación e⁻/h⁺. Una efectiva separación de cargas tiene como consecuencia un aumento de la transferencia de electrones interfaciales así como una inyección de electrones en la banda de conducción lo cual aumenta la eficiencia de formación de radicales [•]OH^{201, 203-204}.

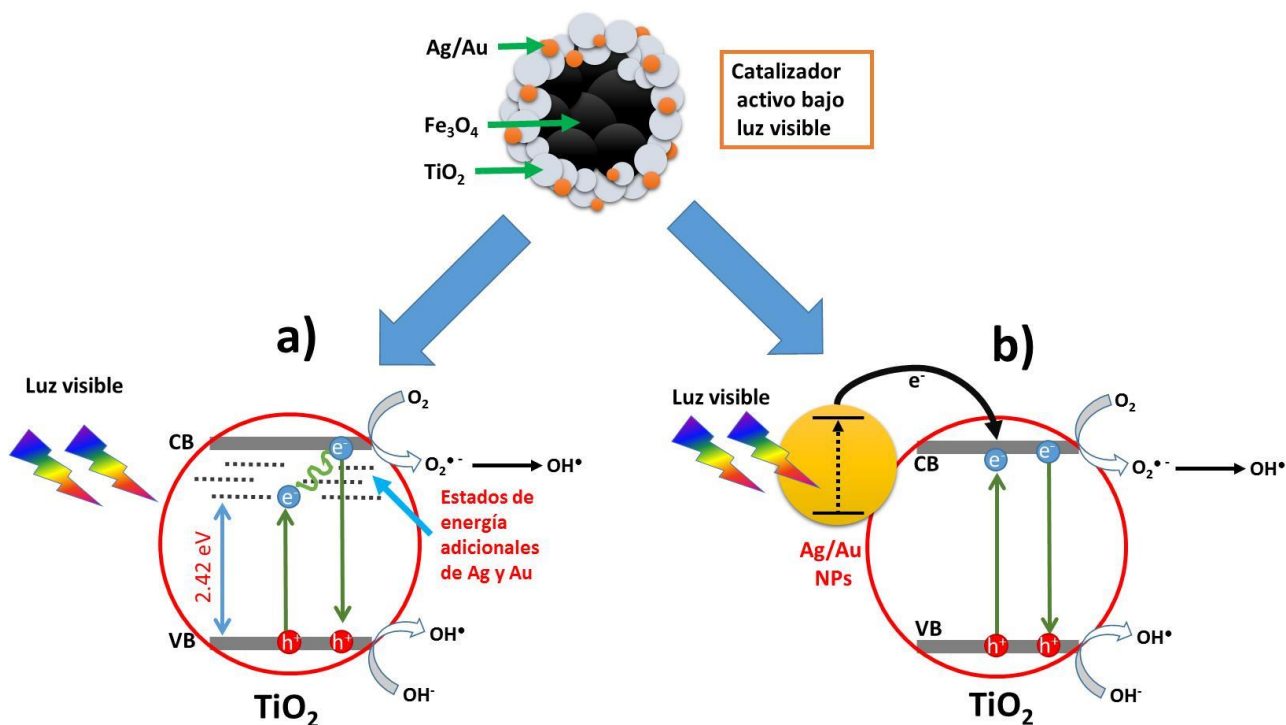


Figura 5.9. Mecanismo de modificación de catalizadores de TiO_2 para la absorción de luz visible a través de depósito de nanopartículas metálicas

5.3 Análisis de influencia del estado de oxidación de Ag y Au en propiedades químicas

Durante el análisis de los nano materiales híbridos, se analizó el comportamiento de los metales depositados y se intentó estabilizar los diferentes estados de oxidación de los metales como Ag y Au utilizando moléculas orgánicas como ligantes. Por ejemplo, en primera instancia el proceso de reducción ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^+ + 2\text{e}^-$), Au^+ fue estabilizado por los ligantes orgánicos A: 1,3-bis (aminopiridil-2-il) imidazolium; B: 1,3-bis (2,6-diisopropilfenil) imidazol y C: 1,3-bis (benzil) benzimidazolium (figura 5.10). Los diferentes compuestos preparados fueron caracterizados por RMN y espectrometría de masas (Apéndice 1).

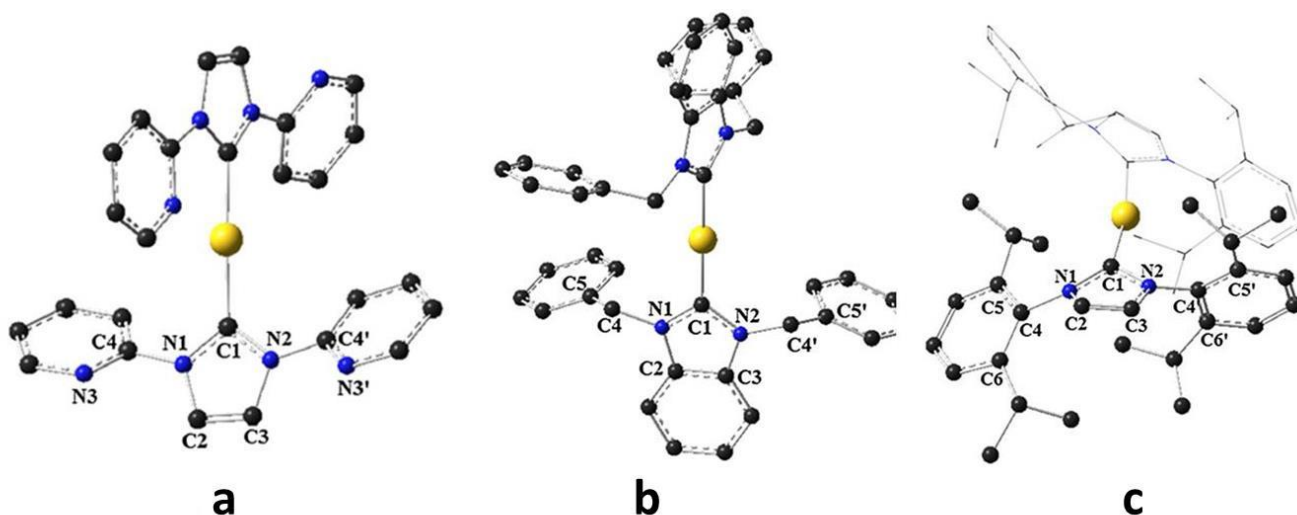


Figura 5.10. Protectores orgánicos para estudio de propiedades luminiscentes de Au^+ ; A: Au^+ -1,3-bis (aminopiridil-2-il) imidazolium; B: Au^+ -1,3-bis (2,6-diisopropilfenil) imidazol y C: Au^+ -1,3-bis (benzil) benzimidazolium.

Los espectros de absorción de los compuestos exhiben bandas anchas en la región UV entre 192 y 216 nm (Figura 5.11a, 5.11b y 5.11c) además se observó una banda de absorción adicional en 392 nm que corresponde a la transferencia de carga metal ligante (MLCT) a partir los orbitales d llenos del Au^+ hacia el ligante orgánico en el complejo²⁰⁵. La intensidad de los picos disminuyó cuando la temperatura aumentó. Adicionalmente, se estudiaron las propiedades luminiscentes de estos compuestos: la excitación fue a 300 nm y su emisión se observó a 428 nm, indicando que estos compuestos son fotosensibles. El comportamiento de la intensidad de los picos tuvo la misma tendencia que la observada en el UV-Vis en la que la intensidad se aumenta a medida que la temperatura disminuye debido al incremento de interacciones aurofílicas a baja temperatura (figuras 5.11d, 5.1e y 5.11f). La atracción aurofílica en los compuestos permite la superposición de los orbitales 5d del oro para formar una banda de orbitales llenos.

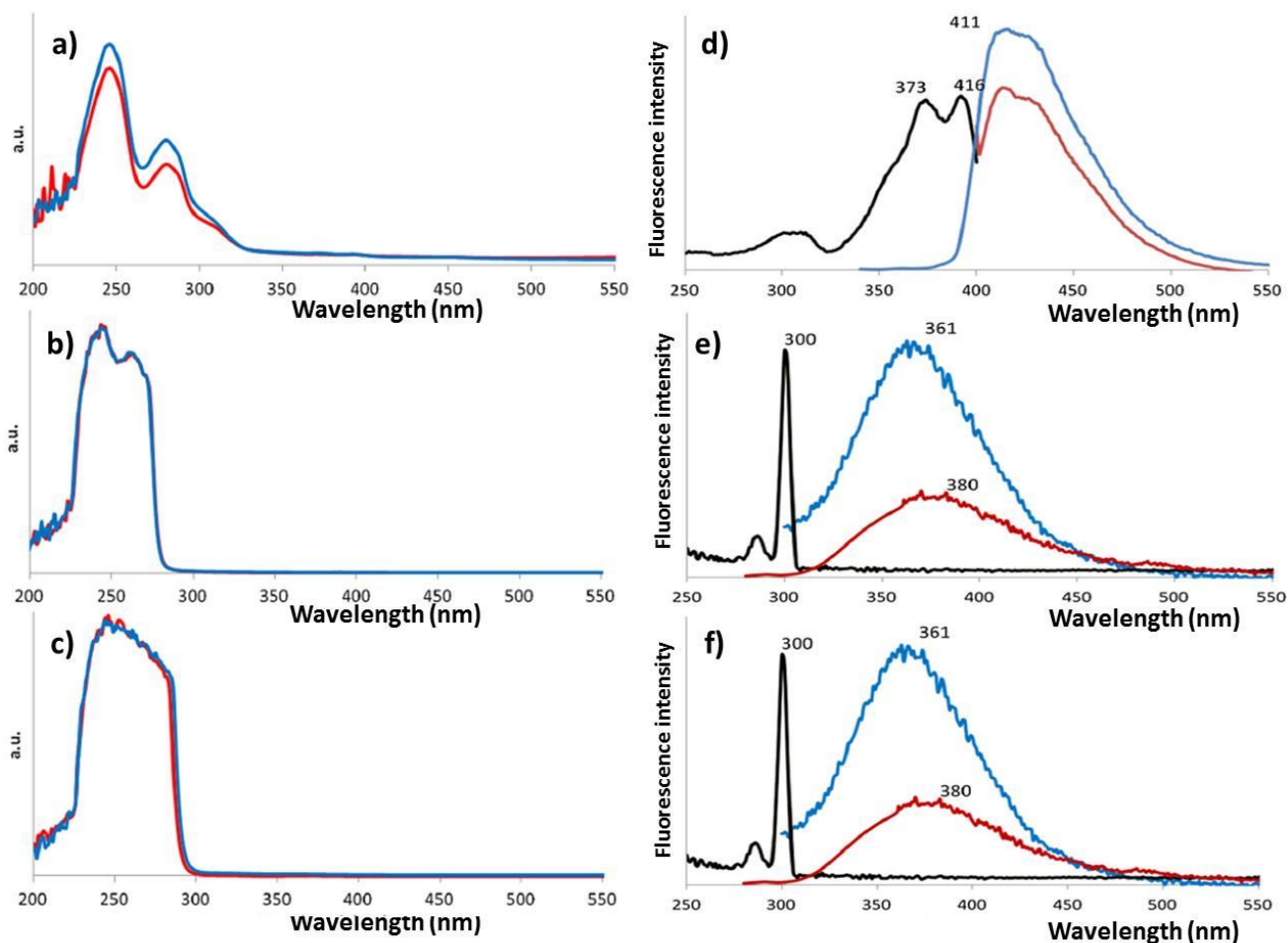


Figura 5.11. Estudios de foto actividad de los compuestos de Au^+ estudiados; perfil de absorción de A: Au^+ -1,3-bis(aminopiridil-2-il)imidazolium; B: Au^+ -1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol y C: Au^+ -1,3-bis(benzil)benzimidazolium; espectros de emisión de A: Au^+ -1,3-bis(aminopiridil-2-il)imidazolium; B: Au^+ -1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol y C: Au^+ -1,3-bis(benzil)benzimidazolium.

Además, la toxicidad de estos complejos también fue analizada por medio de la unión a DNA extraído de líneas celulares U373-GB derivadas de astrocytoma humano. Los resultados muestran que tiene propiedades anticancerígenas debido a que el DNA fue exitosamente fragmentado después de la unión a los complejos de Au (A y B), mientras que el DNA fue fragmentado y degradado en caso de C, probablemente debido a la presencia de anillos benzílicos.

Posteriormente se llevó a cabo la preparación de nanopartículas de Ag^0 (AgNPs) y Au^0 (AuNPs) por reducción de una sal de oro (HAuCl_4) con NaBH_4 ; el proceso de reducción de oro se describe en la ecuación 5.5.



Los compuestos de Ag^0 y Au^0 , fueron estabilizados por la adición de protectores de superficie como dodecil sulfato de sodio (SDS) y sacarosa para evitar aglomeración; posteriormente fueron caracterizados por medio de TEM y DLS para conocer la dispersión de tamaño (figura 5.12)

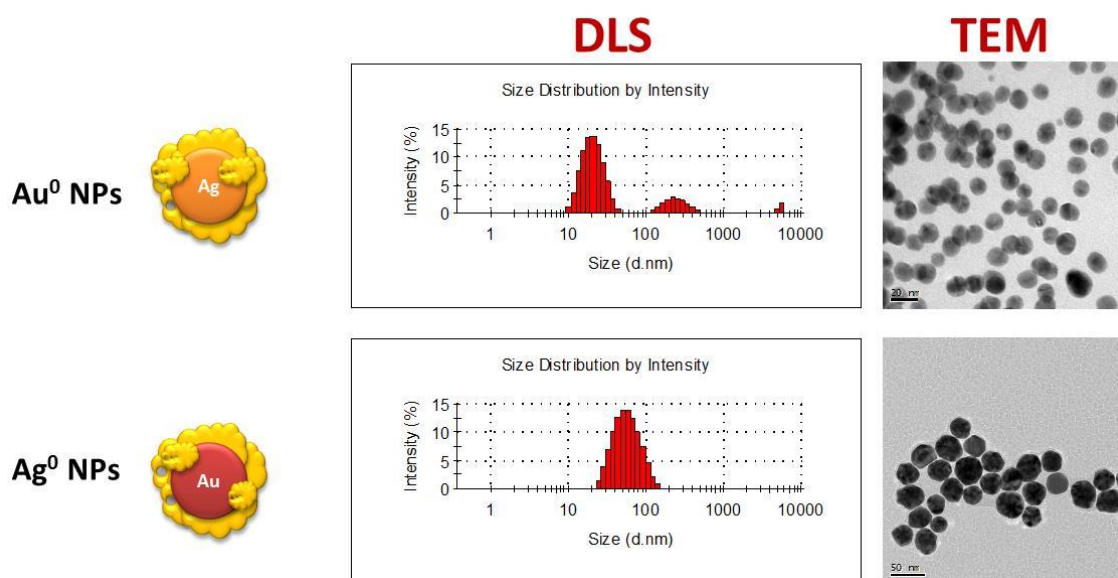


Figura 5.12. Estudios de caracterización de nanopartículas de Ag y Au por medio de técnicas de DLS y TEM.

A través de estos análisis se encontró que las nanopartículas de Ag^0 tienen tamaños aproximados de 20-25 nm con forma semiesférica y distribución de tamaño uniforme. Para las nanopartículas de Au^0 , se observó una morfología poligonal con una distribución de tamaño uniforme alrededor de 60.0-70.0 nm. Los estudios de espectrofotometría de UV-Vis revelaron que los compuestos menores a 100 nm tienen respuesta en la región visible del espectro, debido principalmente a los efectos de resonancia de plasmon de superficie (SPR)²⁰⁶. Gracias a orbitales *d* parcialmente ocupados en metales de transición Ag y Au (Figura

5.13), estos se pueden aplicar para modificar la respuesta fotocatalítica de partículas semiconductoras²⁰⁷.

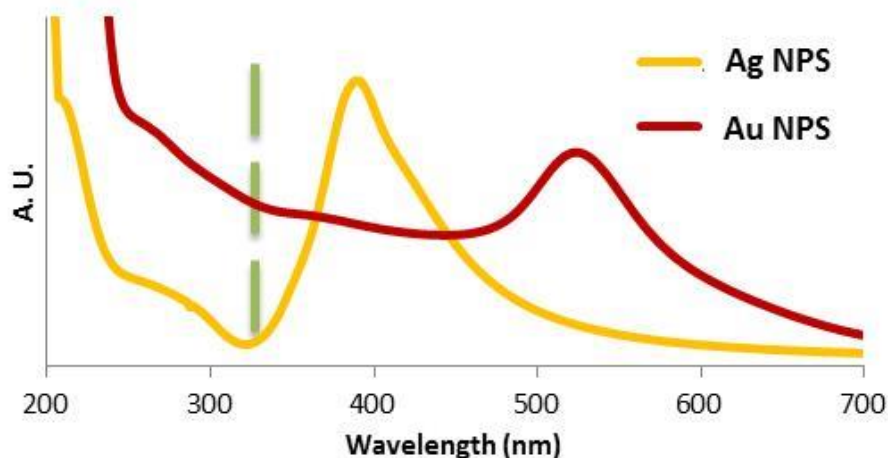


Figura 5.13. Espectro de absorción para foto actividad de compuestos de Ag y Au

Como conclusión de estos estudios se demostró que es necesaria una completa reducción de los metales nobles utilizados para poder desarrollar foto actividad en la región visible del espectro electromagnético. Estos resultados fueron utilizados para optimizar el proceso de preparación de catalizadores modificados de TiO₂.

5.4. Estudios de foto-oxidación de fenoles por medio de diferentes nano catalizadores de TiO₂

De acuerdo a la metodología propuesta, la foto-eficiencia de los materiales fue determinada bajo luz visible y UV siguiendo la siguiente estrategia:

$$\text{Fenoles} \xrightarrow{\text{luz visible-UV / Catalizador de TiO}_2} \text{eficiencia de oxidación}$$

$$\text{Fenoles} \xrightarrow{\text{luz visible-UV / Catalizador de TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4} \text{eficiencia de oxidación}$$

$$\text{Fenoles} \xrightarrow{\text{luz visible-UV / Catalizador de TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}} \text{eficiencia de oxidación}$$

$$\text{Fenoles} \xrightarrow{\text{luz visible-UV / Catalizador de TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}} \text{eficiencia de oxidación}$$

La oxidación de fenoles (fenol y 4-clorofenol, 2, 4-diclorofenol y 2, 4, 6 triclorofenol) fue estudiada en presencia de TiO₂, TiO₂-Fe₃O₄ y TiO₂-Fe₃O₄/MT (MT= Ag o Au NPs) tanto bajo luz UV como luz visible. El fenol y el 4-clorofenol son compuestos fácilmente solubles en agua; por otro lado, los fenoles altamente clorados (2,4-diclorofenol y 2, 4, 6-triclorofenol) son prácticamente insolubles en agua, por lo que fue necesario buscar un sistema de solventes adecuado para todos los compuestos estudiados a fin de asegurar consistencia en resultados. Por tal razón, a lo largo de los estudios de degradación de contaminantes se utilizaron las siguientes condiciones estándar: Contaminantes fenólicos (1.0 mM); sistema de solventes (metanol: agua 50/50,) y catalizador (1.0 mg/L). Todos los experimentos se llevaron a cabo tres veces para obtener resultados consistentes. Después de terminada la reacción, los catalizadores híbridos fueron recuperados mediante el uso de un imán externo. La eficiencia de la oxidación de fenol se determinó según la ecuación 5.6.

$$C_{\%} = 100 - \left(\frac{C_t \times 100}{C_0} \right) \quad (5.6)$$

C_t = concentración de fenol a diferentes momentos; C_0 = concentración inicial fenol.

Para conocer la forma en que se desarrolla la reacción de fotocatalisis y los posibles efectos que las condiciones de sistema puedan tener sobre la eficiencia de degradación de contaminantes, se analizaron los efectos del pH, la polaridad de los disolventes y la concentración de fenoles para la degradación de contaminantes utilizando irradiación proveniente de una lámpara de UV. El efecto de la adsorción de los contaminantes sobre los catalizadores fue analizado posteriormente en el apartado 5.13 por medio del estudio de la eficiencia de degradación de los catalizadores a través del tiempo y después de sucesivos procesos foto catalíticos.

5.5 Efecto de diferentes condiciones del sistema en la degradación de fenoles

Durante los estudios de degradación de fenoles por medio de diferentes catalizadores de TiO₂, la concentración de fenoles fue analizada en función de tiempo como la absorbancia a 510 nm por espectroscopia UV-Visible a través de un método colorimétrico con 4-aminoantipirina. Para llevar a cabo los estudios cinéticos correspondientes, se realizó una

gráfica de $\ln [C]$ vs tiempo, la cual dio como resultado una línea recta, lo que sugiere que la reacción es de pseudo primer orden en fenol; la pendiente de la gráfica fue obtenida a través de la ecuación de la recta y corresponde a la constante de velocidad (k) de reacción, que es a su vez directamente proporcional a la concentración de fenol (Fig. 5.14). El proceso de oxidación de fenoles utilizando los catalizadores de TiO_2 mostró un comportamiento similar al mecanismo de Langmuir-Household ²⁰⁸. De acuerdo a este modelo, la constante cinética de reacción para una reacción de primer orden está dada por:

$$\ln[C] = -kt + \ln[C]_0 \quad (5.7)$$

k = constante cinética de reacción; t = tiempo; C = concentración de fenoles en un tiempo determinado; C_0 = concentración inicial de fenoles al Tiempo 0 (t_0).

A partir de la constante cinética fue posible determinar la velocidad de reacción por medio de la ecuación de velocidad de reacción modificada para catálisis heterogénea:

$$r_a = \frac{dC}{dt} = \frac{1}{w} \frac{dN_A}{dt} \quad (5.8)$$

r_a = velocidad de reacción; t = tiempo; C = concentración de fenoles en un tiempo determinado; w = unidad de masa de referencia en el catalizador; N_A = número de moles.

5.5.1 Efecto de concentración de fenoles

Durante estos experimentos, se analizó la degradación de los cuatro fenoles estudiados a diferentes concentraciones (0.5, 1.0, 2.0, 4.0 y 10.0 mM). Para todos los nano-materiales, se realizaron las gráficas de $\ln [C]$ vs tiempo (Fig 5.14) en diferentes concentraciones de fenol y como resultado se obtuvieron líneas rectas, lo que corrobora una reacción de primer orden en fenol con poco cambio en la velocidad de reacción en función de la concentración de fenol; sin embargo, un ligero aumento en la velocidad de reacción se observó para los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MT}$ ²⁰². En todos los casos, la cinética de oxidación para 4-clorofenol, 2, 4-diclorofenol y 2, 4, 6-triclorofenol (tabla 5.4) fue similar al presentar un comportamiento que corresponde a una reacción de primer orden excepto que, como se había previsto, la velocidad de reacción fue disminuyendo a medida que los fenoles estudiados contenían mayor número de átomos de cloro.

Tabla 5.4. Velocidad de reacción (k) para la degradación de fenoles a diferentes concentraciones (0.5 a 10.0 mM) utilizando diferentes catalizadores de TiO₂.

Catalizador	Concentración de contaminante (mmol/L)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	10.0
	Fenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.151	0.151	0.152	0.152	0.154
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.123	0.123	0.122	0.124	0.123
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.136	0.138	0.137	0.141	0.140
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.137	0.136	0.136	0.140	0.140
	4-clorofenol				
	Velocidad de reacción, k (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.112	0.113	0.112	0.114	0.113
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.093	0.093	0.094	0.094	0.094
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.114	0.115	0.116	0.117	0.117
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.116	0.115	0.114	0.117	0.118
	2,4-diclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.083	0.082	0.083	0.084	0.086
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.066	0.066	0.066	0.067	0.067
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.098	0.098	0.099	0.099	0.100
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.099	0.098	0.099	0.100	0.102
	2,4,6-triclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.055	0.055	0.056	0.056	0.058
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.049	0.049	0.050	0.049	0.051
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.070	0.072	0.072	0.073	0.074
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.073	0.072	0.072	0.074	0.076

Estos resultados muestran que la velocidad de reacción no está limitada por la concentración de fenol, sino por la cantidad de catalizador presente en el medio, ya que es el catalizador el encargado de formar los radicales $\cdot\text{OH}$ que llevan a cabo la degradación de fenoles. De igual manera, el aumento en la velocidad de reacción con la utilización de catalizadores e TiO₂-Fe₃O₄/MT indica una mayor eficiencia en la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ lo cual tiene como consecuencia un mayor porcentaje de oxidación de fenoles, sobre todo en el caso de los fenoles altamente clorados como el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol (Ver apéndice 2).

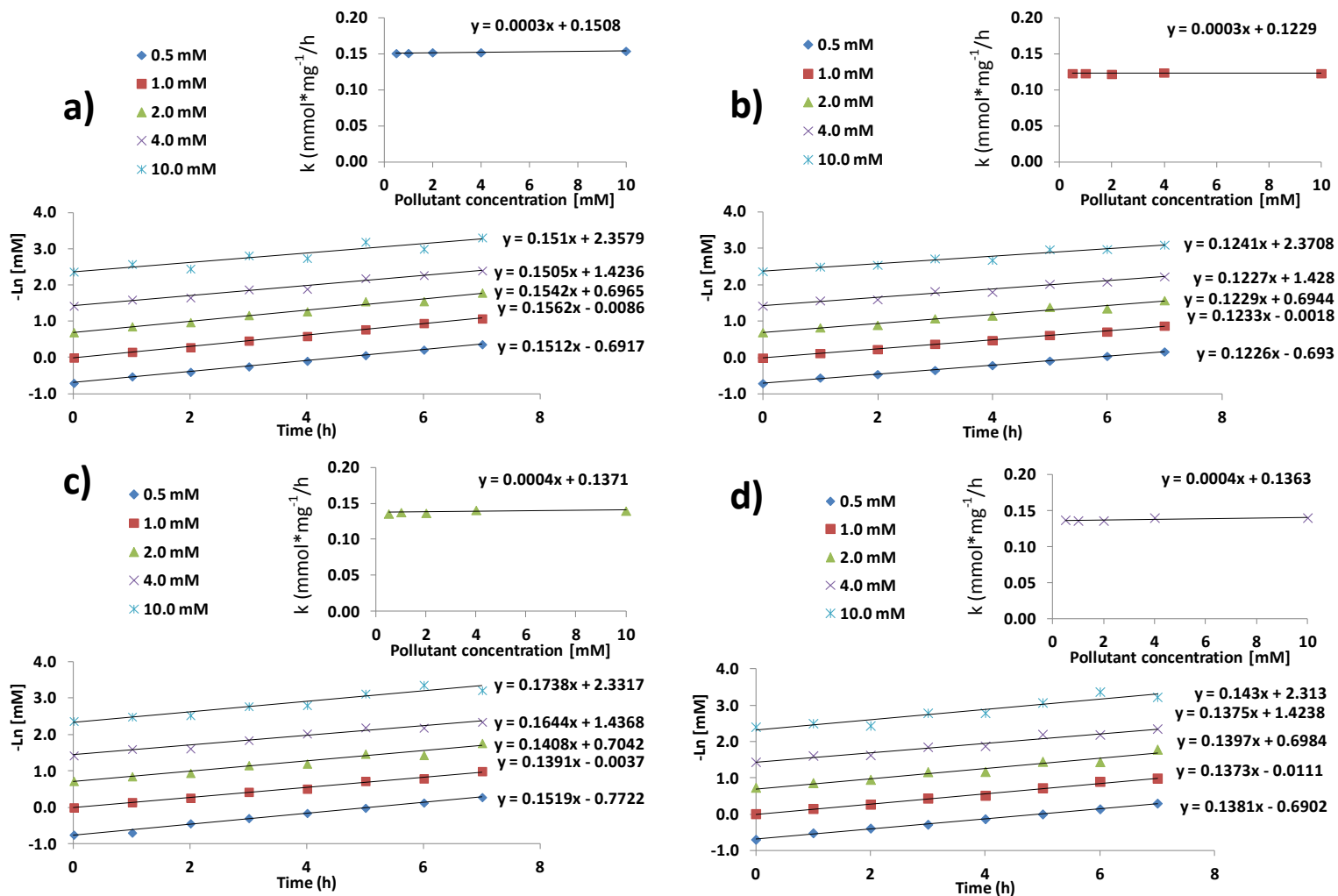
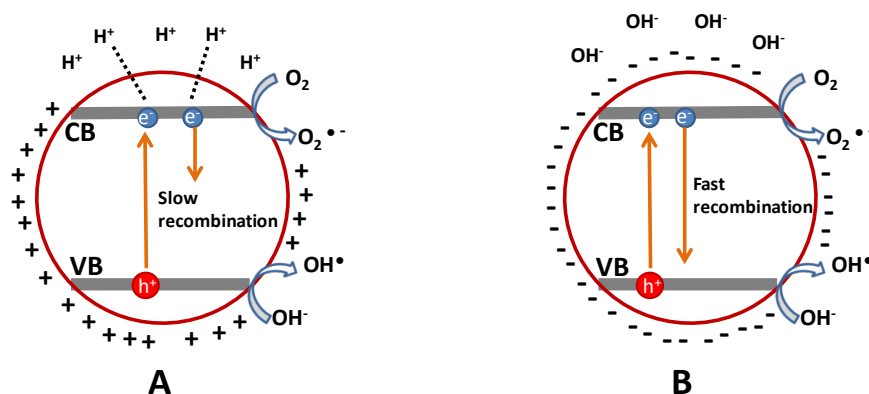


Figura 514. Oxidación de fenol en las concentraciones de contaminantes diferentes: a) TiO₂ NPs; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂- Fe₃O₄/Ag; d) TiO₂- Fe₃O₄/Au.

5.5.2 Efecto del pH

Para el análisis de la influencia de pH sobre la velocidad de oxidación de contaminantes fenólicos se utilizó un amplio rango de pH desde 3.0 hasta 12.0. En estos experimentos, se modificó la acidez y basicidad del medio por medio de la utilización de HNO₃ en el caso de valores de pH bajos y NH₃OH para analizar la degradación en pH básico. Se observó que la velocidad de reacción de oxidación de fenol es máxima en el intervalo de pH 3.0 a 5.0²⁰⁹ y disminuye en pHs tanto inferiores como superiores (Figura 5.16, tabla 5.5) tal y como ha sido reportado con anterioridad²¹⁰.

Este comportamiento es el resultado de la naturaleza del catalizador más que estar relacionado con la presencia de los iones H⁺. En un pH bajo (pH < 3.0), los huecos positivos (h⁺) en la banda de valencia repelen a las moléculas de H₃O⁺ cargadas positivamente, impidiendo la producción de radicales [•]OH²⁰². A pH elevado (pH > 7.0), la superficie del catalizador se carga negativamente debido a la absorción de los iones OH⁻, lo que inhibe la absorción de fenoles; además, la formación de radicales HO₂[•] también se ve impedida en la banda de conducción debido a que las moléculas de O₂ disueltas se transforman a las especies O₂⁻. Al mismo tiempo, en pH alto, la reacción con iones H⁺ es improbable debido a la baja concentración de estos en el medio. Se ha reportado que el punto de cero carga (PZC) de TiO₂ anatasa es alrededor de pH = 6.3; esto significa que por debajo de este valor, las partículas de TiO₂ estarán cargadas positivamente, mientras en pH superior a 6.3, los catalizadores de TiO₂ tendrán carga negativa²¹¹.



PZC = punto de carga cero (pH~6.3 para TiO₂ anatasa)

Figura 5.15. Efecto del pH sobre TiO₂ superficie; A = pH bajo (<6.3), B = pH alto (>6.3)

A pH bajo, las moléculas fenólicas se encuentran no disociadas o altamente protonadas, facilitando así su adsorción en la superficie de TiO₂ para la oxidación; además, la tasa de recombinación de electrones (e^-) con huecos (h^+) dentro del TiO₂ se reduce al mínimo bajo estas condiciones acidas, aumentando la actividad foto-catalítica ²¹². Por el contrario, a pH alto, la superficie del TiO₂ se carga negativamente y obstaculiza la adsorción de fenoles, teniendo como consecuencia porcentajes de oxidación bajos y velocidad de reacción reducidas en comparación con pH bajos. (Figura 5.15).

Tabla 5.5. Velocidad de reacción (r_a) para la degradación de fenoles a diferentes valores de pH (3.0 a 12.0) utilizando diferentes catalizadores de TiO₂.

Catalizador	pH				
	3.0	5.0	7.0	10.0	12.0
	Fenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.27	0.20	0.151	0.077	0.052
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.227	0.198	0.123	0.060	0.048
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.281	0.209	0.137	0.109	0.091
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.292	0.212	0.141	0.112	0.094
	4-clorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.215	0.159	0.114	0.072	0.046
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.170	0.134	0.093	0.054	0.024
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.270	0.174	0.119	0.082	0.057
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.275	0.176	0.124	0.084	0.061
	2,4-diclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.125	0.096	0.0835	0.046	0.031
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.114	0.076	0.066	0.032	0.018
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.235	0.156	0.098	0.053	0.046
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.253	0.169	0.102	0.056	0.045
	2,4,6-triclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.093	0.068	0.055	0.037	0.023
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.077	0.054	0.049	0.026	0.014
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.221	0.134	0.074	0.049	0.027
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.229	0.138	0.079	0.053	0.031

Se observó que aun a pH alto los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ ($0.290 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) o $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ ($0.289 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) tienen altas velocidades de reacción en comparación con los catalizadores TiO_2 ($0.270 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) o $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ($0.227 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), mostrando que el depósito de nanopartículas de Ag y Au sobre $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ puede reducir la recombinación de electrones mediante la adición de estados de energía adicional en el bandgap del TiO_2 al mismo tiempo que las nanopartículas de Ag y Au actúan como donantes/aceptores de electrones debido a la configuración electrónica de estos átomos en los que existen orbitales *d*. Entre los materiales estudiados, los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ mostraron la menor tasa de oxidación debido a la heterounión de TiO_2 con los núcleos de Fe_3O_4 que afectan a la formación radical $\cdot\text{OH}$ debido a la tendencia del Fe_3O_4 para absorber electrones²¹³. Sin embargo, la presencia de Fe_3O_4 en los catalizadores tiene ventajas como la capacidad de ser recuperado magnéticamente para la reutilización en múltiples tratamientos de aguas residuales, lo que puede contribuir a la reducción de costos y evitar la fuga y dispersión de estos catalizadores en el ambiente.

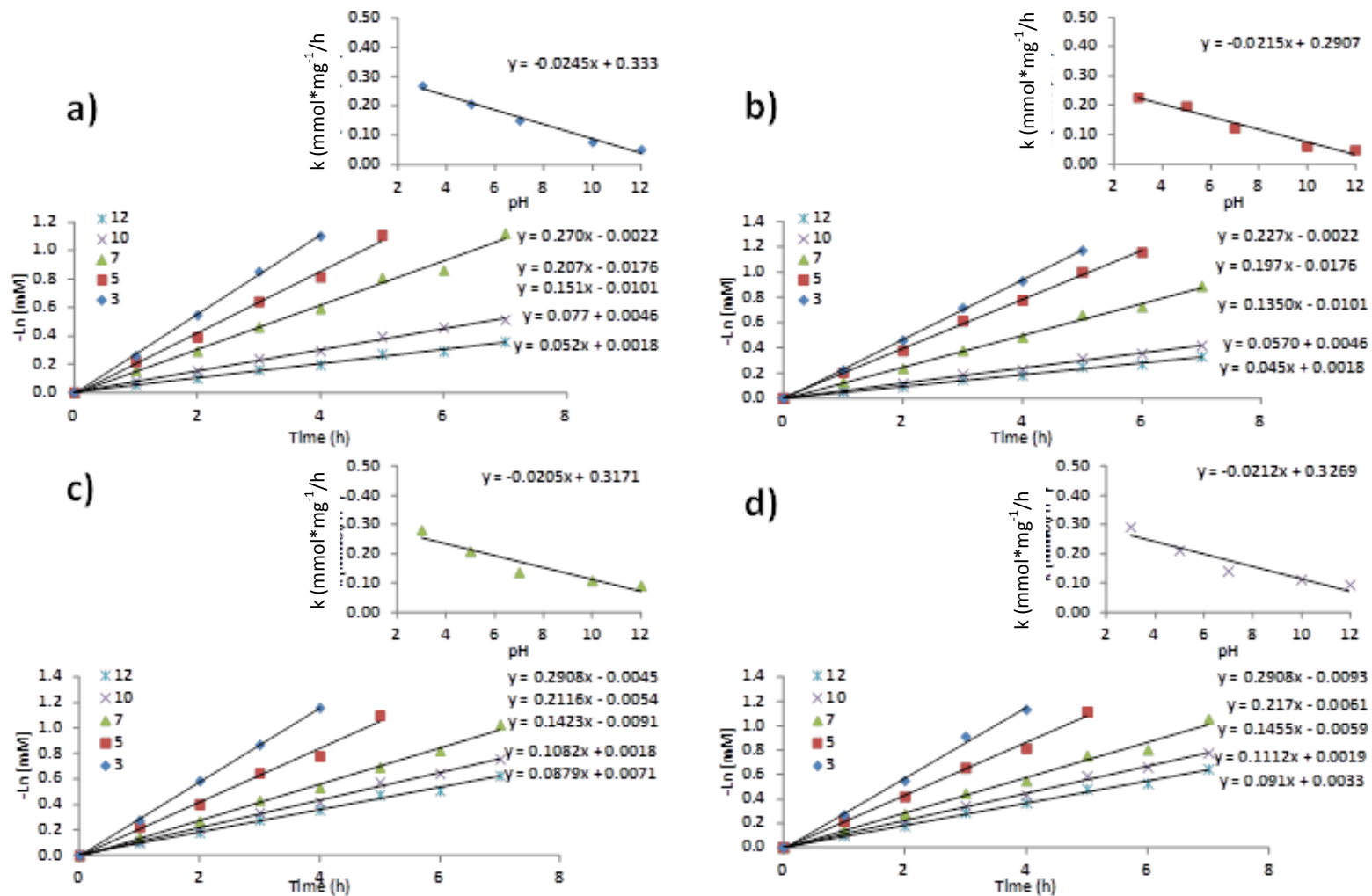


Figura 5.16. Efecto del pH sobre la oxidación de fenol: a) TiO₂ NPs; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag; d) TiO₂-Fe₃O₄/Au (50:50) MeOH: H₂O sistema de solventes; concentración de catalizador 1.0mm contaminante y 1.0 mg/L)

5.5.3 Efecto del disolvente

La influencia de polaridad solvente fue estudiada en la oxidación de fenoles (Figura 5.17) en proporciones diferentes de una mezcla metanol-agua (100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100) bajo UV (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Velocidad de reacción (k) para la degradación de fenoles a diferentes valores de pH (3.0 a 12.0) utilizando diferentes nano materiales de TiO_2 .

Catalizador	Porcentaje de metanol en el sistema de solventes (%)				
	0.0	25.0	50.0	75.0	100.0
	Fenol				
	Velocidad de reacción, r_a ($\text{mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)				
TiO_2	0.151	0.120	0.089	0.071	0.062
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0.123	0.092	0.071	0.057	0.046
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	0.136	0.122	0.101	0.094	0.090
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	0.138	0.123	0.107	0.096	0.092
	4-clorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a ($\text{mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)				
TiO_2	0.114	0.094	0.081	0.058	0.048
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0.093	0.074	0.064	0.046	0.038
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	0.119	0.106	0.0965	0.085	0.079
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	0.120	0.107	0.099	0.086	0.080
	2,4-diclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a ($\text{mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)				
TiO_2	0.083	0.073	0.065	0.046	0.033
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0.066	0.054	0.051	0.031	0.016
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	0.098	0.090	0.082	0.071	0.065
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	0.099	0.091	0.082	0.073	0.066
	2,4,6-triclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a ($\text{mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)				
TiO_2	0.055	0.053	0.051	0.032	0.019
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0.049	0.044	0.039	0.014	0.002
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	0.080	0.07	0.066	0.052	0.049
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	0.077	0.072	0.068	0.052	0.050

Los resultados muestran que la constante de velocidad aumenta con el aumento de la polaridad del medio, lo que sugiere que la formación de puentes de hidrógeno con

moléculas de agua favorece la ionización de las moléculas fenólicas lo que tiene como consecuencia una fuerte adsorción del sustrato en la superficie del catalizador, lo que aumenta la velocidad de reacción²⁰².

Además, la interacción de las moléculas de H₂O con la superficie del catalizador aumenta la generación de radicales OH debido a los agujeros positivos (h⁺) en la banda de valencia. Además, el solvente polar utilizado (H₂O) aumenta el contenido de O₂ en el medio; el oxígeno puede a su vez actuar como aceptor de electrones provenientes de la banda de conducción para formar especies radicales adicionales como el radical peróxido ($\cdot\text{O}_2^{2-}$) y el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2$)²¹⁴. Por último, la absorción de oxígeno disuelto en la superficie de TiO₂ genera H⁺ por la hidroxilación del TiO₂ en forma O-Ti(OH), que permite la conversión de huecos foto generados a radicales OH[•]. A través de estos estudios se concluyó que la generación de radicales OH[•] es mayor en la solución acuosa que en medios no acuosos.

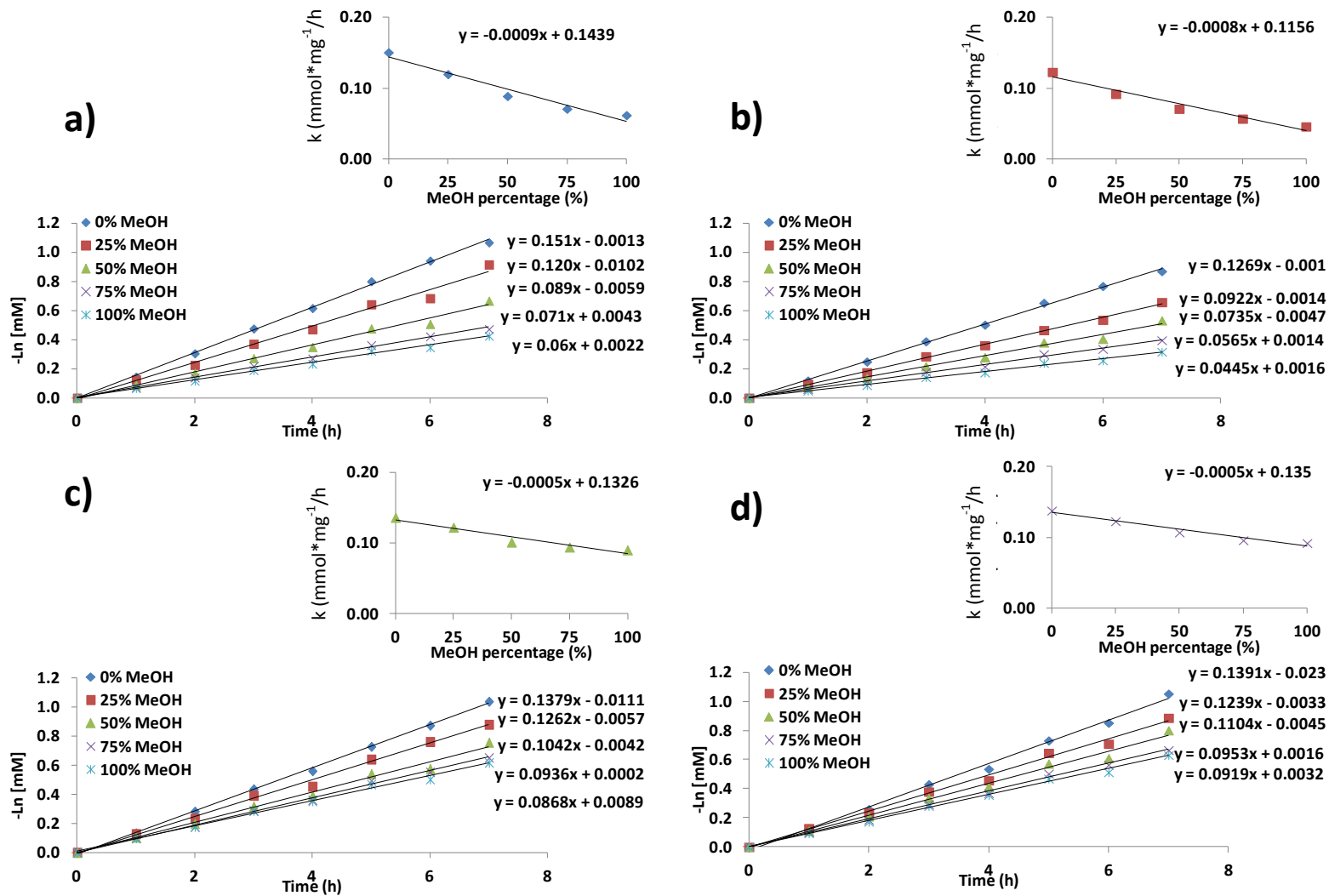


Figura 5.17. Efecto solvente en la oxidación de fenol en diferentes proporciones de H_2O EtOH/H: a) TiO₂ NPs; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag; d) TiO₂-Fe₃O₄/Au (pH = concentración de contaminantes 7.0 y 1.0 mM)

5.5.4 Efecto de concentración del catalizador

Se estudió el efecto de la concentración de los catalizadores (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ desde 0.5 hasta 10.0 mg/L) para la degradación de fenoles y se determinó el porcentaje de degradación así como la velocidad de reacción (k). Los resultados muestran que la degradación de fenol es más rápida en el fenol y 4-clorofenol en comparación con los fenoles altamente clorados (e. g. 2,4-diclorofenol y 2, 4,6-triclorofenol). Además, se comprobó que la velocidad de reacción depende de la concentración de los nanomateriales de TiO_2 (0.5 a 10.0 mg/L); por ejemplo, la velocidad de degradación de fenol fue de $0.076 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ utilizando una concentración de TiO_2 de 0.5 mg/L mientras que para 4.0 mg/L la velocidad fue $0.425 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; por el contrario, esta velocidad solo aumentó a $0.520 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ con una concentración de TiO_2 de 10.0 mg/L debido a que a altas concentraciones de catalizador, la interacción de la luz con los materiales no es efectiva para producir radicales debido a una saturación de catalizadores y una deficiente penetración de luz dentro del sistema de reacción; estos resultados son consistentes con datos reportados anteriormente²¹⁵. Por lo tanto, después de concentraciones de 4.0 mg/L, la velocidad de degradación aumentó marginalmente. Por ejemplo, para $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (4.0 a 10.0 mg/L), la velocidad de oxidación de 2,4,6-triclorofenol fue de 0.240 a $0.3360 \text{ mmol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. Además, los estudios cinéticos revelan que la velocidad de reacción siempre fue mayor para $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ o Au (tabla 5.7.) porque crean una barrera de Schottky relativamente baja y facilita una transferencia de electrones eficiente de $\text{MT} \rightarrow \text{TiO}_2$ resultando en actividad fotocatalítica alta en comparación con los catalizadores de TiO_2 sencillo y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Tabla 5.7. Velocidad de reacción (r_a) para la degradación de fenoles a diferentes concentraciones de catalizadores de TiO₂.

Catalizador	Concentración del catalizador (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹) (%)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	10.0
	Fenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.076	0.151	0.344	0.425	0.520
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.065	0.123	0.158	0.251	0.365
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.089	0.136	0.340	0.561	0.720
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.090	0.140	0.348	0.564	0.752
	4-clorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.064	0.119	0.24	0.317	0.452
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.051	0.093	0.179	0.213	0.353
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.068	0.114	0.269	0.378	0.495
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.072	0.116	0.270	0.385	0.514
	2,4-diclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.051	0.083	0.163	0.247	0.375
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.038	0.066	0.117	0.178	0.253
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.058	0.098	0.203	0.301	0.439
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.057	0.099	0.205	0.305	0.449
	2,4,6-triclorofenol				
	Velocidad de reacción, r_a (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)				
TiO ₂	0.036	0.055	0.136	0.189	0.263
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	0.025	0.049	0.103	0.157	0.187
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	0.043	0.074	0.154	0.238	0.348
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	0.044	0.077	0.160	0.240	0.36

5.7. Oxidación de fenoles bajo luz UV y luz visible

Los materiales híbridos de TiO₂ y TiO₂-Fe₃O₄, TiO₂-Fe₃O₄/Ag y TiO₂-Fe₃O₄/Au fueron probados para la oxidación de fenoles bajo luz UV y visible²⁰². Se demostró que la reacción es de pseudo primer orden en fenol, dando como resultado una línea recta para la gráfica de Ln[C] vs tiempo (Fig. 5.18). Se observó que la luz visible sólo es efectiva en caso de TiO₂-Fe₃O₄/Ag o TiO₂-Fe₃O₄/Au, logrando una efectiva oxidación de fenoles,

mientras que los catalizadores de TiO₂ y TiO₂-Fe₃O₄ no fueron efectivos bajo luz visible (tabla 5.8).

Tabla 5.8. Foto-actividad de materiales nano híbridos bajo UV o luz visible

Material	Foto actividad UV ($\lambda < 400$ nm)	Foto actividad visible ($\lambda > 400$ nm)	Recuperación Magnética
TiO ₂	Si	No	No
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄	Si	No	Si
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag	Si	Si	Si
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Au	Si	Si	Si

En el caso de foto catálisis bajo luz UV, la velocidad de reacción mostró un ligero incremento cuando se utilizaron los catalizadores con depósito de nanopartículas de Ag y Au; esto puede explicarse porque los estados adicionales de energía creados en el heterounión TiO₂/MT (MT: Ag o Au) conducen a una formación más eficiente de los radicales $\cdot\text{OH}$ en la superficie de catalizadores; además, los estados de energía adicionales contribuyen a extender la vida media del par e^-/h^+ del exciton. Como resultado de este proceso, se observó un aumento de la velocidad de reacción el cual es consistente con reportes previos²¹⁶.

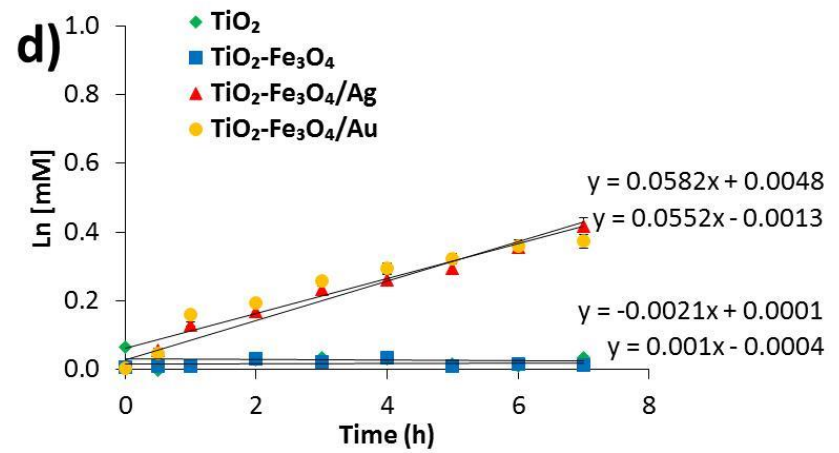
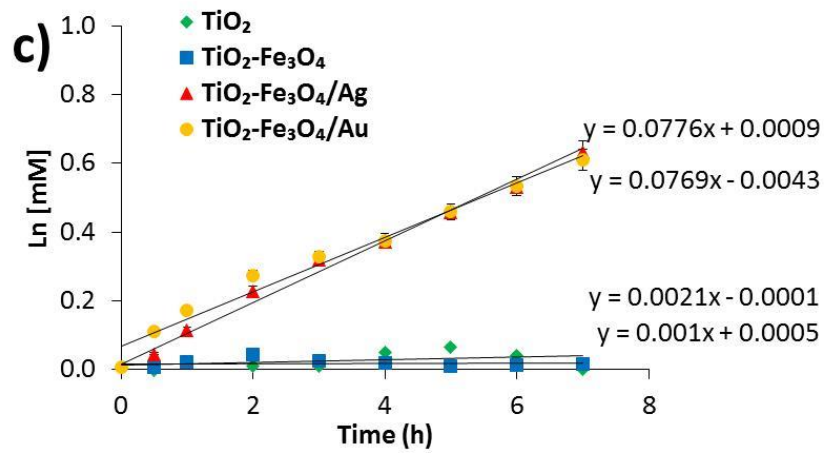
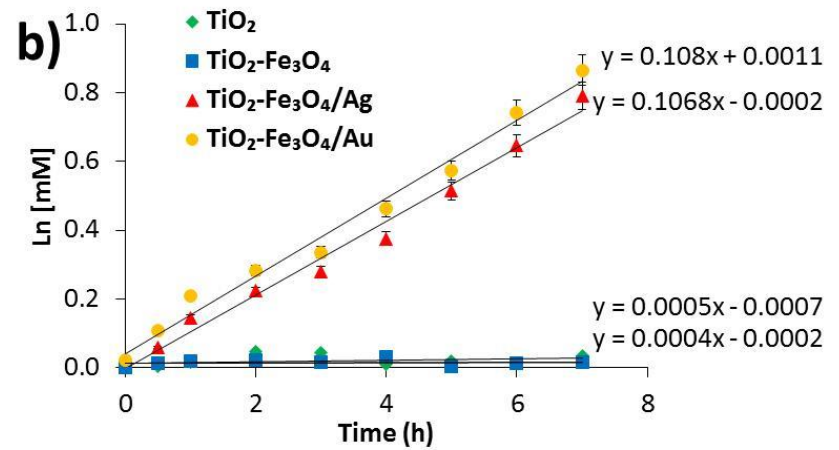
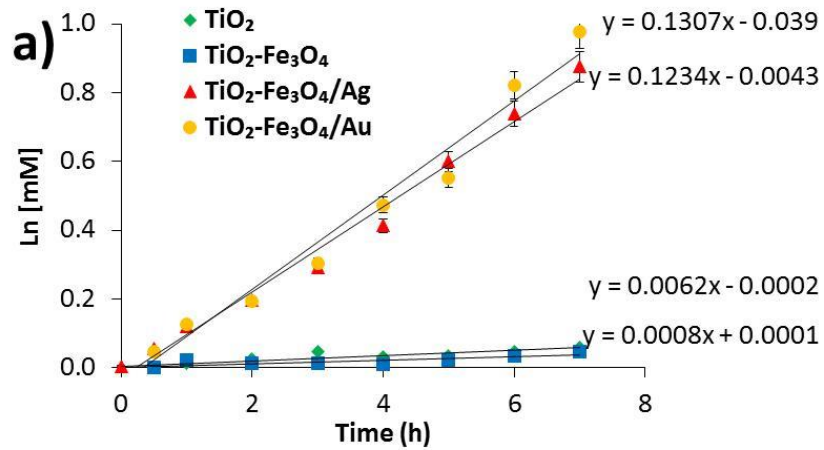


Figura 5.19. Oxidación de fenoles bajo luz visible en presencia de diferentes catalizadores nano-híbridos: un) fenol; b) 4-clorofenol; c) 2, 4-diclorofenol; d) 2, 4,6 triclorofenol-.

La reacción bajo la luz ultravioleta puede ser más rápida que bajo luz visible como se ha reportado ¹²⁷ ya que la absorción de luz UV conduce a una proporción mucho mayor de transferencia de electrones desde las Ag y Au NPs a las moléculas de oxígeno en comparación con la absorción de la luz visible. Ag y Au tienen una electronegatividad relativamente alta y puede captar electrones de las moléculas orgánicas adsorbidas sobre este para neutralizar las cargas positivas lo que trae como resultado la oxidación de compuestos orgánicos. Es claro que entre más positiva la carga, mas aumenta la velocidad de reacción de la oxidación fotocatalítica ¹²⁷. La capacidad de las NPs metálicas para captar electrones se relaciona con la posición de cargas positivas en la estructura de bandas de los catalizadores de TiO₂ soportados. Por otro lado, la absorción de la luz visible trae como resultado cargas positivas en los orbitales 6sp de los metales de depósito, mientras que la absorción de UV por las NPs conduce a la formación de cargas positivas en la banda 5d; estos dos procesos son capaces de oxidar moléculas estables como los fenoles y clorofenoles ¹²⁷. Si bien diferentes catalizadores de TiO₂ modificados por el depósito de superficie de NPs metálicas han sido estudiados para la degradación de 4-clorofenol (4-CP) en agua ²¹⁷, no hay suficientes estudios en relación con fenoles altamente clorados como el 2,4,6-triclorofenol. Se ha observado que en deposiciones de metales a bajas concentraciones, las partículas pequeñas de Au y Ag (menos de 5.0 nm) son particularmente eficaces al aumentar la constante de velocidad de pseudo primer orden ¹⁷⁹. A mayores cargas de metales y en partículas mucho más grandes, se ha observado pérdida de la eficacia catalítica. Oros-Ruiz et. al. Mostraron en 2011 que una carga de 1.5% Au/TiO₂ con tamaños mayores a 50 nm ya no es eficiente para este propósito y presenta un efecto negativo para los catalizadores lo cual concuerda con los resultados experimentales obtenidos ^{217b}. Se ha propuesto que la eliminación de los grupos hidroxilo adsorbidos que actúan como trampas de huecos (h⁺) tiene un efecto perjudicial en la eficiencia foto catalítica, mientras que las partículas de Au más pequeñas son responsables de un aumento en el rendimiento catalítico ya que probablemente incrementan la velocidad de separación del par e⁻/h⁺).

5.7 Análisis de productos de reacción

Después de estudiar la cinética de degradación de fenoles, se analizaron los productos formados durante la reacción de oxidación. Los resultados revelan que los materiales híbridos facilitan eficientemente la oxidación de fenol y sus derivados clorados en presencia de luz solar. En este estudio, el TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ solo fueron efectivos bajo luz UV para degradación de contaminantes mientras que los nano materiales modificados con Ag y Au mostraron una efectiva degradación de contaminantes²¹⁸. Los productos formados fueron analizados por $^1\text{H-NMR}$ y GC-MS²⁰².

Los productos formados durante la oxidación por el tratamiento con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ bajo luz visible (Figura 5.19) fueron estudiados por $^1\text{H RMN}$ en solvente metanol deuterado (CD_3OD) a un $\text{pH}=7.0$. La reacción se llevó a cabo por 4.0 horas y se tomaron muestras a diferentes tiempos (0.0, 2.0 y 4.0 hrs). Al inicio de la reacción ($T=0.0$ h), se aprecian los picos ($\delta= 7.0$ y 8.0 ppm) correspondientes al fenol en la región de señales aromáticas y conforme avanzó la reacción, la intensidad de estos picos empezó a disminuir con la aparición de nuevos picos ($\delta= 3.2, 3.6$ y 4.6 ppm) en la región de compuestos alifáticos. Esto indica que se empieza a oxidar el fenol y forma intermediarios de reacción como se puede apreciar en la figura 5.20.

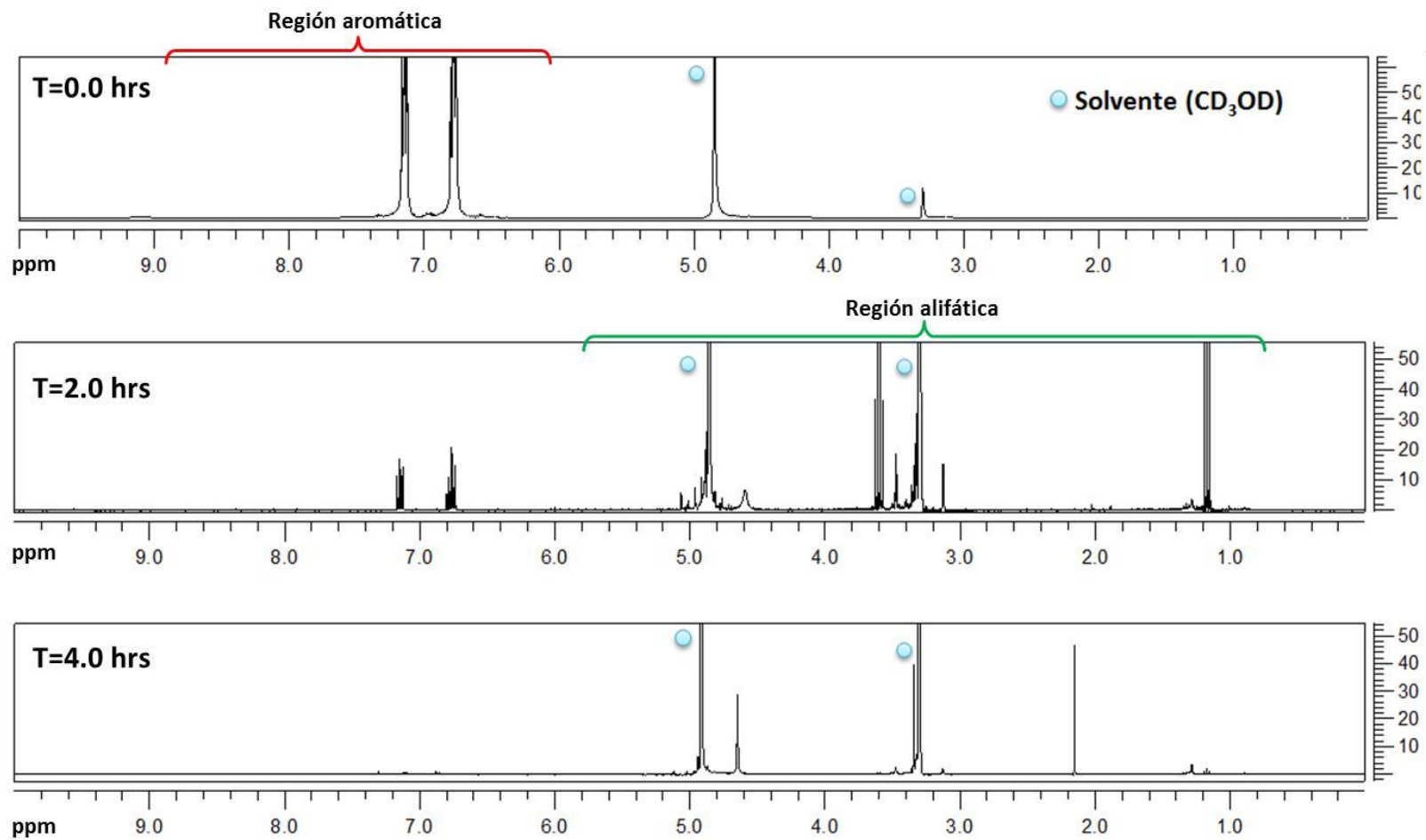


Figura 5.20. Análisis de ^1H RMN de la degradación de fenol por medio de catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ en presencia de luz visible.

Para el análisis del producto por cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS), se tomaron algunas consideraciones especiales debido a las limitaciones del análisis de GC-MS (altas concentraciones necesitadas, muestras preparadas en medios no acuosos, límite de detección bajo). En este estudio, cierto volumen de solución contaminante fue preparada (1.0 L) con MeOH como solvente y se dejó reaccionar bajo luz visible (8.0 hrs) utilizando el catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$. Los productos formados fueron recuperados por evaporación del solvente bajo vacío. Se obtuvo al final un producto aceitoso que fue re disuelto en la mínima cantidad posible de MeOH y se inyectó en el equipo de GC-MS. En este análisis, (Figura 5.21) se observaron dos picos prominentes con tiempos de retención $T_R = 388$ s. y 270 s., los que corresponden fenol y benzoquinona, respectivamente. Los picos de la espectrometría de masas (MS) mostraron dos picos principales con pesos moleculares $m/z = 94$ g/mol (fenol) y $m/z = 109$ g/mol (benzoquinona), coincidiendo con los resultados obtenidos a través de resonancia magnética; confirmando que la oxidación de fenol bajo luz UV conlleva la formación de productos no aromáticos, específicamente benzoquinona. Sin embargo, la posibilidad de la cloración con HOCl y el acoplamiento de diferentes radicales libres no se puede descartar ²¹⁹.

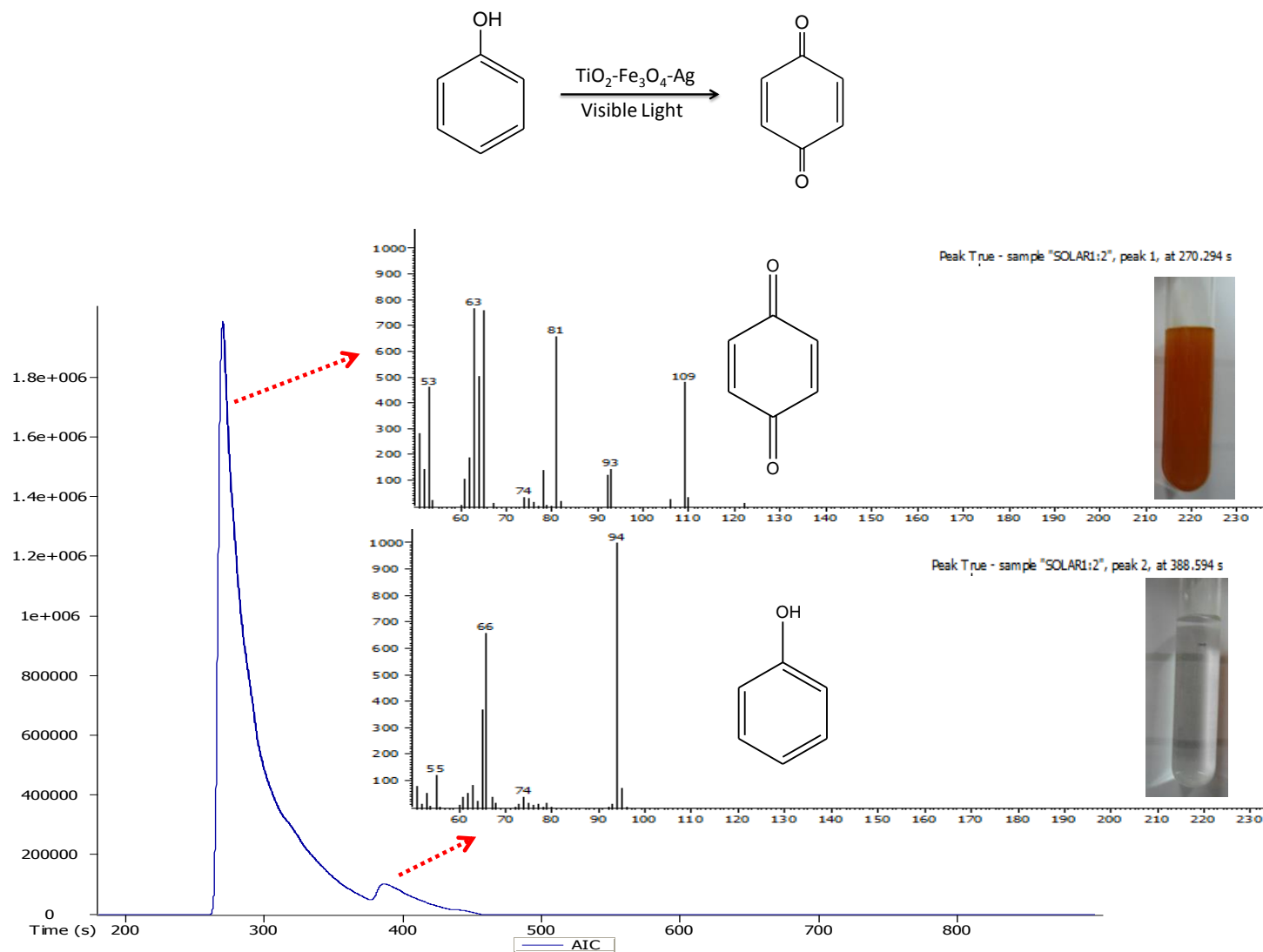
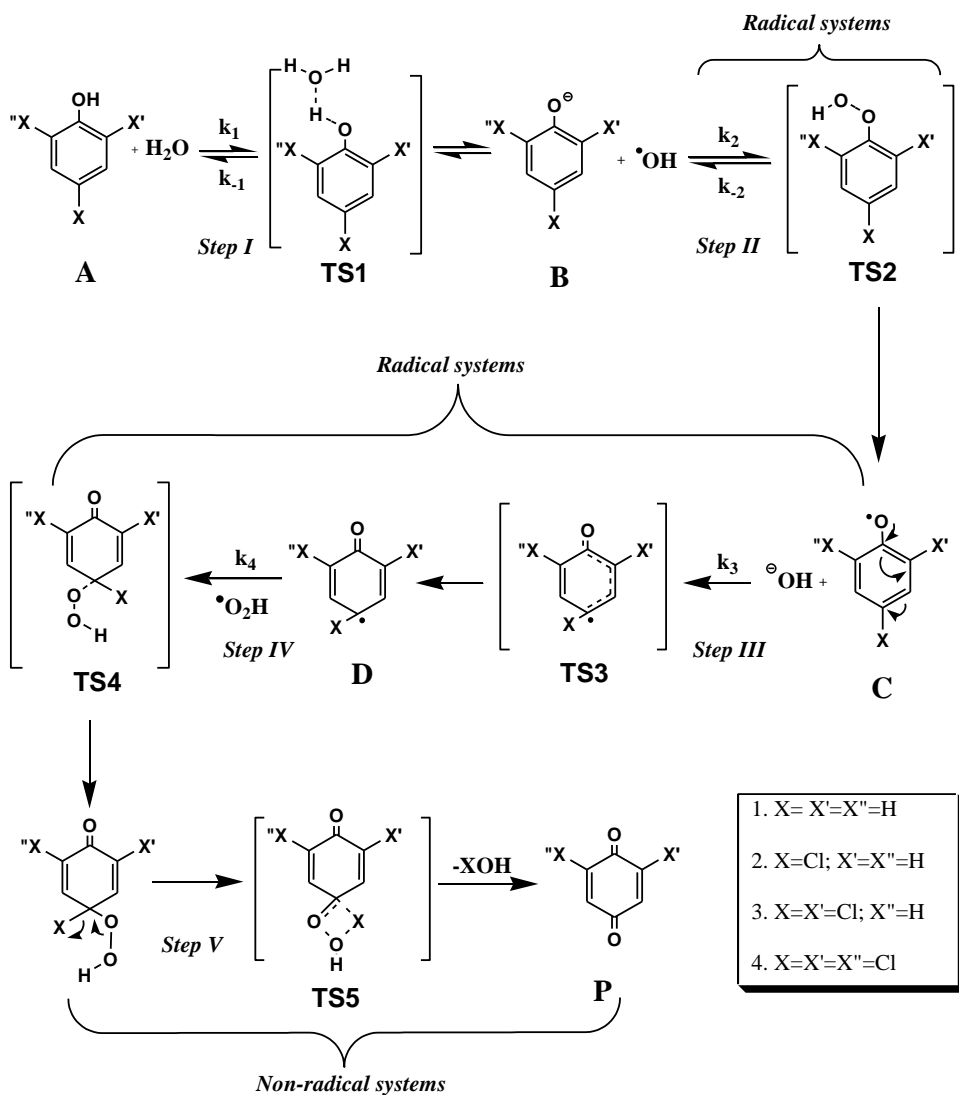


Figura 5.21. Análisis por GC-MS: oxidación de fenol por luz visible en presencia de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

Nuestras observaciones coinciden con trabajos reportados anteriormente. Wongwisate et al. indicaron en 2011 que la presencia de 0.05% y 0.1% de Au soportado en TiO_2 conduce a la formación de hidroquinona e hidroxihidroquinona como productos intermedios de la degradación de 4-CP^{202, 217}. Debido a la alta superficie específica del fotocatalizador, el intermediario formado puede ser adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador. Las NPs de Ag y Au con una distribución de tamaño estrecha depositadas sobre nano cristales de TiO_2 se han utilizado para la foto reducción del fenol y exhibe excelente foto actividad por periodos prolongados de tiempo, donde 90% del fenol se transforma en otros compuestos más sencillos²²⁰.

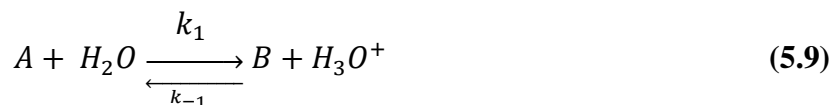
5.8 Mecanismo de reacción en la oxidación de fenoles

Basado en los resultados obtenidos en los estudios cinéticos así como en el análisis de producto, se propuso un posible mecanismo de oxidación de fenol (esquema 1). Esta propuesta se ajusta a nuestros resultados pero también está de acuerdo con algunos trabajos divulgados previamente²²¹.



Esquema 1: Mecanismo de oxidación de fenol por radical OH

De acuerdo a este mecanismo, A es ionizado a B en presencia de agua:



A = fenol; B = anión fenóxico; C y D = derivados producidos a partir de fenol radical $[C_6H_5O^\bullet]$ y P = productos de oxidación.

$$v = k_4[D][HO_2^{\bullet}] \quad (5.12)$$

$$0 = \frac{d[D]}{dt} = k_3[C] - k_4[D][HO_2^{\bullet}] \quad (5.13)$$

$$v = k_3[C] \quad (5.14)$$

$$0 = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B][HO^{\bullet}] - k_3[C] \quad (5.15)$$

$$v = k_2[B][HO^{\bullet}] = k_2'[B] \quad (5.16)$$

$$0 = \frac{d[B]}{dt} = k_3[A] - k_{-1}[B][H^+] - k_2[B][HO^{\bullet}] \quad (5.17)$$

$$B = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[H^+] + k_2[HO^{\bullet}]} = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[H^+] + k_2'} \quad (5.18)$$

$$\text{Donde } k_2' = k_2[HO^{\bullet}] \quad (5.19)$$

$$v = \frac{k_1 k_2' [A]}{k_{-1}[H^+] + k_2'} \quad (5.20)$$

5.9 Estudios teórico-computacionales de oxidación de fenoles por radicales OH[•]

El radical [•]OH es producido por los diferentes nano materiales de TiO₂ y sus híbridos en presencia de luz UV o visible, se reacciona con el ion fenóxido (paso II, paso determinante de velocidad, esquema 1) ²²². Se utilizaron cálculos teóricos usando DFT para analizar el mecanismo propuesto (ver esquema 1). Todas las geometrías correspondientes a los puntos estacionarios dentro del mecanismo fueron optimizados por medio de un funcional B3LYP ²²³ con un set de bases 6-311+G (d, p) ²²⁴ utilizando el software Gaussian 09 ²²⁵. Para estos cálculos se utilizó un sistema polarizable continuo (PCM) utilizando agua como solvente a fin de obtener energías y geometrías más cercanas a las reales (Figura 5.23). Para los cálculos de las especies radicales, se utilizó un funcional B3LYP no restringido. Tal como se ha reportado con anterioridad, la utilización de un set uB3LYP/6-311+G (d, p) es aceptable para reacciones radicales ²²⁶.

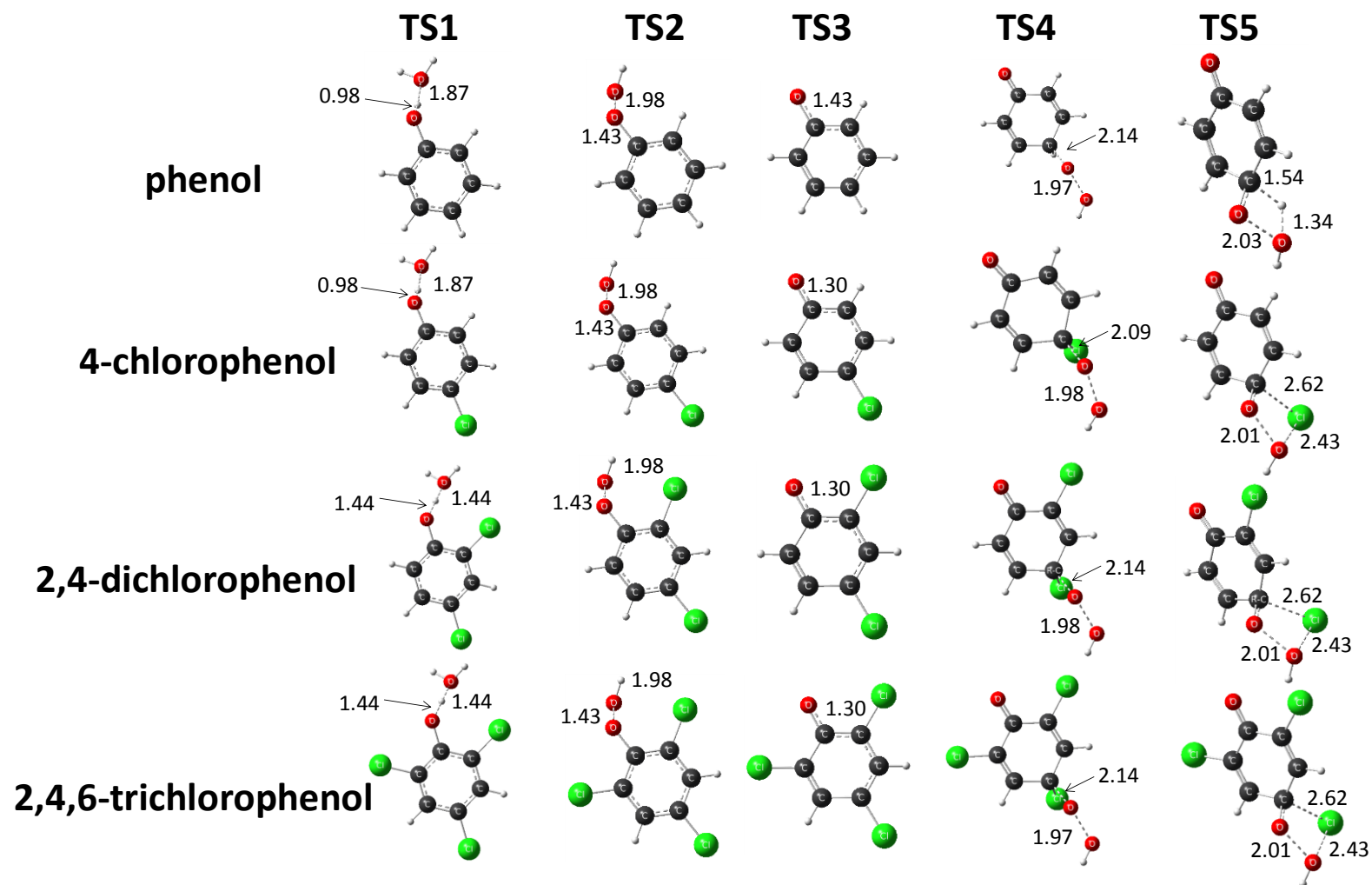


Figura 5.23. Geometrías de estados de transición optimizadas (TS1, TS2, TS3, TS4 y TS5) para la oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$ utilizando un set de bases SCRFF-PCM-B3LYP/6-311+G (d, p) (longitudes de enlace, Å).

Las energías de activación fueron igualmente calculadas utilizando un sistema con agua como disolvente a través de cálculos de coordenadas intrínsecas de reacción (IRC). La oxidación de los diferentes fenoles por los radicales $\cdot\text{OH}$, consta de cinco pasos sucesivos y se analizaron los estados de transición, las energías de activación así como reactivos y productos e cada paso (Figura 5.24).

Paso I: el equilibrio del fenol y su anión fenóxido en agua conduce una abstracción de hidrógeno que conlleva el debilitamiento del enlace O-H aromático (0,98 Å para el fenol y 1.44 Å para el 2,4,6-TCP) y la formación de un puente de hidrógeno $\text{H}\cdots\text{O}$ con agua (1.87 Å para fenol y 4-clorofenol; 1.44 Å para 2,4-DCP y 2,4,6-TCP) en el estado de transición 1 (**TS1**), en este paso se observó una mayor distancia en el enlace O-H para el fenol en comparación con las otras estructuras fenólicas donde predomina el impedimento estérico (átomos de Cl). **Paso II:** la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la estructura del fenóxido se produce un estado transición (**TS2**) $\text{HO}\cdots\text{O}\cdots\text{Ph}$ (1.43 Å). **Paso III:** el radical fenóxido sufre un re arreglo de manera que la aromaticidad del anillo fenólico es desestabilizada debido a la formación de estados intermedios. Esto tuvo como consecuencia un estado de transición (**TS3**) con una alta energía de activación tal como se observó después de llevar a cabo los cálculos de coordenadas intrínsecas de reacción (Figura 5.24). **Paso IV:** se llevó a cabo la formación de un derivado de ciclohexadienona a través de la adición de un radical $\text{HO}_2\cdot$ al radical fenóxido con geometría reordenada en el paso III. En esta etapa se formó un nuevo enlace $\text{O}\cdots\text{C}$ (2.09 Å para 4-CP y 2.14 Å para fenol, 2, 4-DCP y 2, 4, 6-TCP). **Paso V:** La molécula de benzoquinona se forma a partir de los derivados intermedios de ciclohexadienona (**TS5**) donde se produce la formación del grupo carbonilo (C=O), este grupo se forma en menor medida en derivados clorados de fenol en comparación con el sistema típico de fenol según lo revelado por distancia C=O (1.64 Å para fenol y 2.62 Å para los clorofenoles); además, de acuerdo a los cálculos de IRC, la energía es mayor en caso de los clorofenoles en comparación con la molécula sencilla de fenol. Esto es una confirmación de los resultados experimentales y una explicación de porqué la reacción de oxidación de fenoles altamente clorados es más lenta.

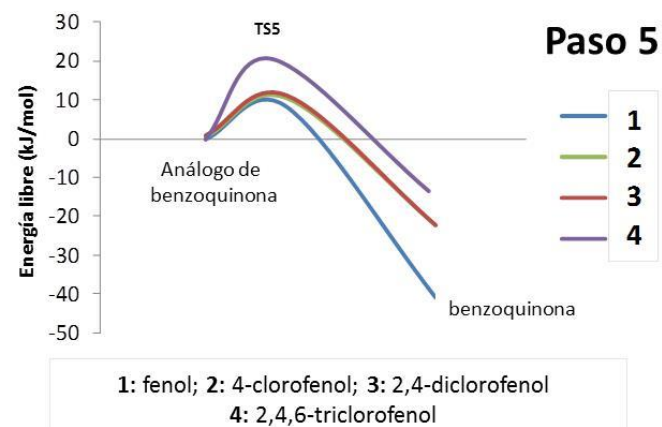
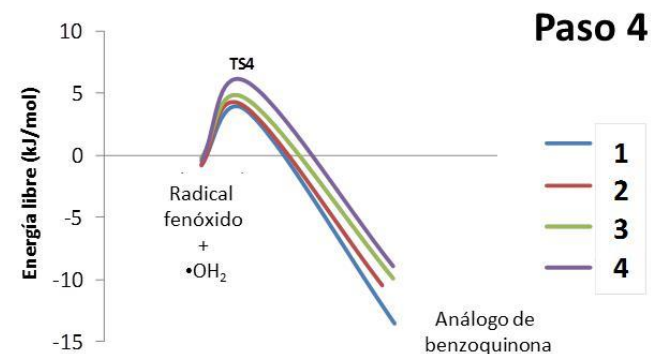
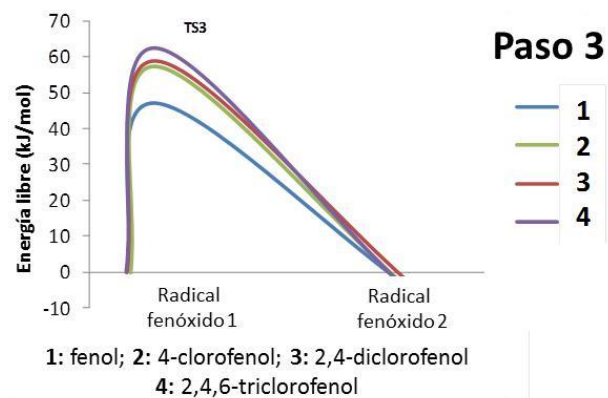
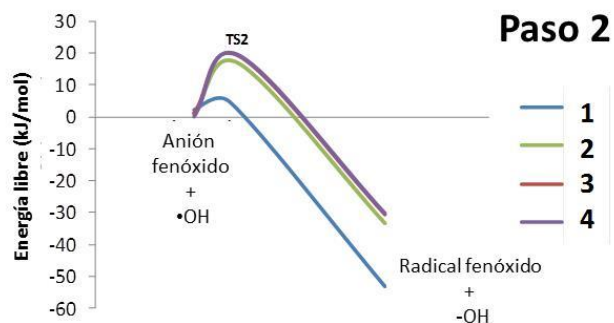
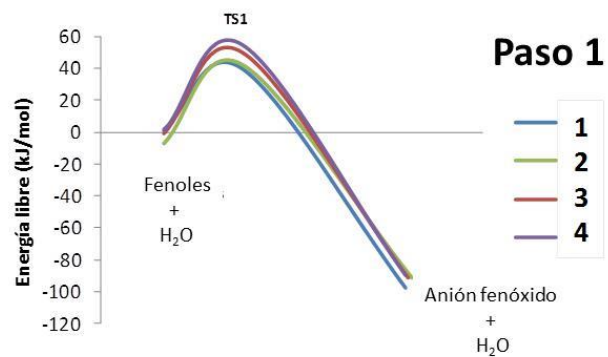


Figura 5.24. Diagrama de energía potencial (energías de activación) para una serie de reacciones entre fenoles y radicales OH• formando 1, 4-benzoquinona y sus derivados a través de cálculos de coordenadas internas de reacción (IRC) con un set SCRF-PCM-B3LYP/6-311+G (d, p); 1) fenol; 2) 4-clorofenol; 3) 2,4-diclorofenol; 4) 2, 4, 6-triclorofenol

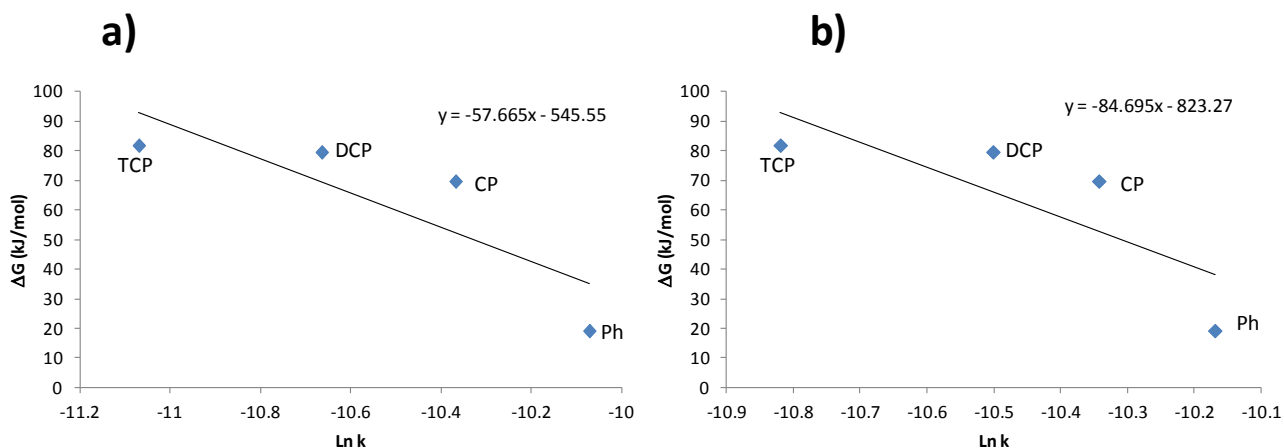


Figura 5.25. Correlación de $\text{Ln } k$ vs. ΔG en el paso limitante de velocidad (Paso II) en la oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$; a) TiO_2NPs ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{AgNPs}$.

Por otra parte, se analizó el efecto del cloro sustituyente en el fenol tras la adición de radicales $\cdot\text{OH}$ a través de las energías libres de activación (Figura 5.25). Como se puede observar en esta figura, hay una clara correlación entre las energías obtenidas a partir de los estudios teóricos y las constantes cinéticas experimentales. Tanto en el caso de TiO_2 como en $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$, el 2,4,6-triclorofenol (TCP) necesita mayor energía para llevar a cabo su degradación. A pesar de haber una tendencia en orden decreciente a medida que el número de átomos de cloro en el anillo aromático disminuye; la linealidad no se cumple ya que experimentalmente hay una gran cantidad de factores que pueden afectar el progreso de la reacción (pH, adsorción del contaminante, concentración de sustrato y catalizador, etc.), mientras que en los cálculos teórico computacionales se basan en condiciones ideales y estáticas de reacción; sin embargo, es una aproximación que puede apoyar los resultados experimentales y ayudar a proponer o descartar mecanismos de oxidación de cada uno de los compuestos estudiados. Con estos estudios quedo demostrando que la barrera de energía aumenta con el aumento del número de átomos de cloro el anillo fenólico y concuerda con la tendencia de reactividad observada en la cinética experimental (tabla 5.13). Significativamente, se obtuvo una excelente correlación entre $\text{Ln } k$ (valor experimental) y el cálculo de las energías libre activación.

Tabla 5.13. Comparación entre experimental-teórica entre energía libre de activación (ΔG^\ddagger , cinética) en kJ/mol y entalpia de reacción (ΔH_r , termodinámica), en kcal/mol, calculado a nivel de SCRF-PCM-B3LYP/6-311++G (d, p).

Compuestos	Paso 1		Paso 2		Paso 3		Paso 4		Paso 5	
	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r
fenol(1)	40.21	-97.71	4.54	-53.33	47.09	-3.89	3.53	-13.59	8.34	-40.97
4-clorofenol(2)	42.31	-91.4	16.58	-33.3	57.35	-3.81	3.93	-10.45	10.3	-22.41
2, 4-diclorofenol (3)	50.08	-91.39	18.93	-30.61	58.94	-3.14	4.55	-9.93	11.18	-22.17
2,4,6-triclorofenol (4)	55.34	-89.68	19.47	-30.29	62.5	-2.59	5.95	-8.93	20,58	-13.68

5.9.1 Aplicación de la ecuación de Hammett en la oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$

La ecuación de Hammett fue utilizada para desarrollar relaciones cuantitativas entre estructura y actividad de los diferentes contaminantes frente a la fotocatalisis (ecuaciones 5.21 y 5.22) ²²⁷.

$$\ln k = \ln k_0 + \rho\sigma \quad (5.21)$$

$$\rho = \ln(k_{phenol}/k_x) \sum\sigma \quad (5.22)$$

En un sustituyente Cl, $\sigma = 0.23$ ²²⁸

Para los contaminantes fenólicos estudiados, la constantes de velocidad observadas fueron relacionadas con la ecuación de Hammett al correlacionar $\log k$ con los valores de sigma (σ) de los sustituyentes (Figura 5.26) para obtener una constante ρ ; por ejemplo, las pendientes de correlación resultantes para la oxidación de fenoles fueron ρ :-0.6942 (TiO_2); ρ =-0.7484 ($\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$); ρ =-1.0605 ($\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$) y ρ =-1.0952 ($\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$). El signo negativo en la pendiente es una indicación que los sustituyentes cloro en el anillo fenólico disminuyen la velocidad de reacción debido a la característica de atraer electrones de los átomos de Cl. La magnitud de ρ (pendiente resultante de $\log k$ vs. σ) mide la susceptibilidad de la reacción ²²⁹.

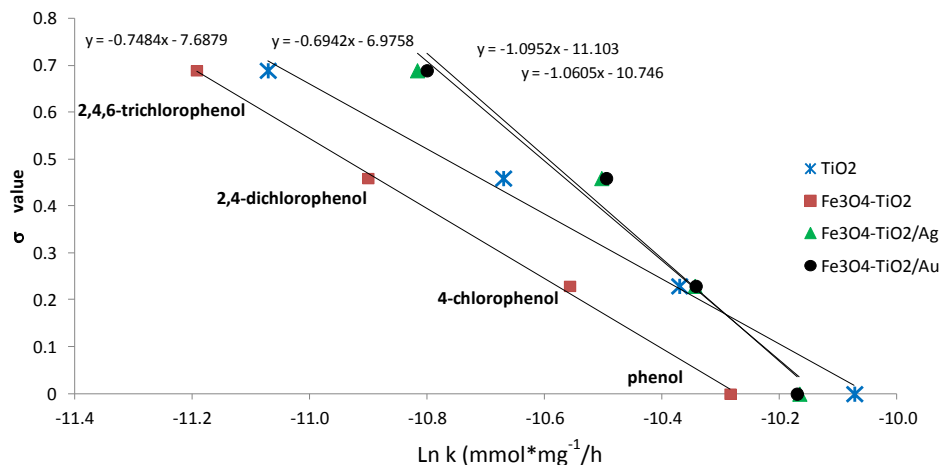


Figura 5.26. Correlación de Hammett: comparación teórica experimental de la oxidación de fenoles en diferentes nano materiales de TiO_2

En el presente estudio, una mayor pendiente para los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$, indica que hay una mayor carga positiva en el estado de transición correspondiente a paso limitante de velocidad (**TS2**). Esto confirma que la tendencia de los electrones Cl para retirar electrones del centro aromático. Asimismo, se realizó el cálculo de la energía libre de Gibbs (ΔG^0) por medio de la ecuación 5.23 utilizando el valor experimental obtenido para la velocidad de oxidación de fenoles (k) (tabla 5.13).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k) \quad (5.23)$$

Tabla 5.13. Comparación de constantes de velocidad reacción de oxidaciones fenoles (concentración de contaminantes 1.0mm, concentración de catalizador de 1.0 mg/L, pH = 7.0 en un 50: 50 MeOH: H_2O sistema de solventes)

Catalizador	Fenol		4-clorofenol		2, 4-diclorofenol		2,4,6 triclorofenol	
	k (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)	ΔG (kJ/mmol)	k (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)	ΔG (kJ/mmol)	k (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)	ΔG (kJ/mmol)	K (mmol•mg ⁻¹ •h ⁻¹)	ΔG (kJ/mmol)
TiO_2	0156	0.0245	0.113	0.0253	0.083	0.0260	0.056	0.0270
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0.123	0.0251	0.093	0.0257	0.066	0.0266	0.049	0.0272
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	0.139	0.0248	0.116	0.0252	0.099	0.0256	0.072	0.0264
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	0.137	0.0248	0.117	0.0252	0.100	0.0256	0.074	0.0263

Se observó que la velocidad de reacción aumenta con la disminución de energía libre de Gibbs (Figura 5.27) y que la introducción de grupos como Cl en la estructura de fenol disminuye la densidad del electrón en el anillo, produciendo menor constante de velocidad

para 2, 4,6 triclorofenol en comparación con los demás compuestos. Por otro lado, para el fenol que tiene una densidad alta de electrones en el anillo aromático se espera una mayor velocidad de reacción. Estos resultados concuerdan como los resultados experimentales y el orden de la velocidad de reacción (k) fue: fenol > 4 - clorofenol > 2, 4 - diclorofenol > 2, 4,6 - triclorofenol.

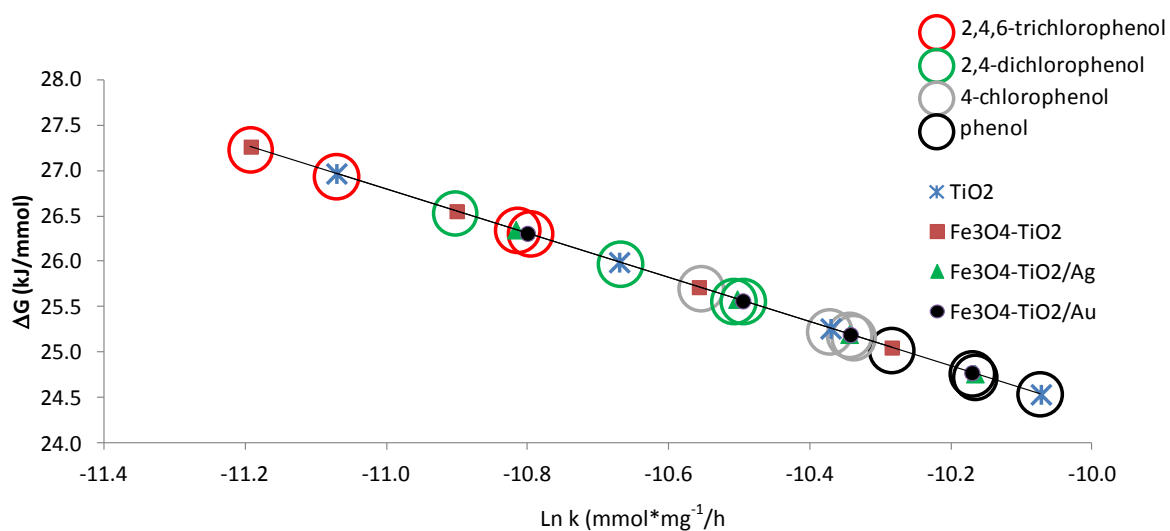


Figura 5.27. Oxidación de fenoles por radicales $\cdot\text{OH}$: una correlación de $\text{Ln } k$ (experimental) contra las energías de activación (teóricas).

5.10. Estudios comparativos de oxidación de compuestos aromáticos por ClO_2

Dentro de los diferentes oxidantes químicos, el ClO_2 es útil para el tratamiento de contaminantes y tiene algunas similitudes con los radicales $\cdot\text{OH}$.

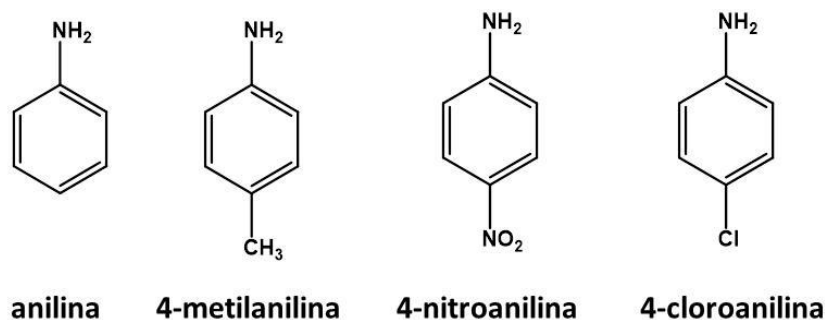


Figura 5.28. Aminas aromáticas estudiadas para la degradación por medio de ClO_2

La cinética de oxidación de las aminas aromáticas para sustituidas (1.0 mM) por medio de dióxido de cloro (3.0-15.0 mM) fueron estudiadas (figura 5.28). La concentración de las aminas aromáticas fue analizada por espectrofotometría de UV Vis y se observó que la degradación de anilinas es dependiente del pH y la velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta el pH. De igual manera, se observó que la velocidad de reacción aumenta a medida que el porcentaje de metano en el sistema aumenta. Cuando la reacción se lleva a cabo en agua, se forman puentes de hidrógeno entre las aminas aromáticas y las moléculas de agua lo cual disminuye la reactividad hacia ClO_2 (figura 5.29). A través de estos experimentos, se observó que la cinética de oxidación es de segundo orden en anilina y primer orden para ClO_2 ²³⁰.

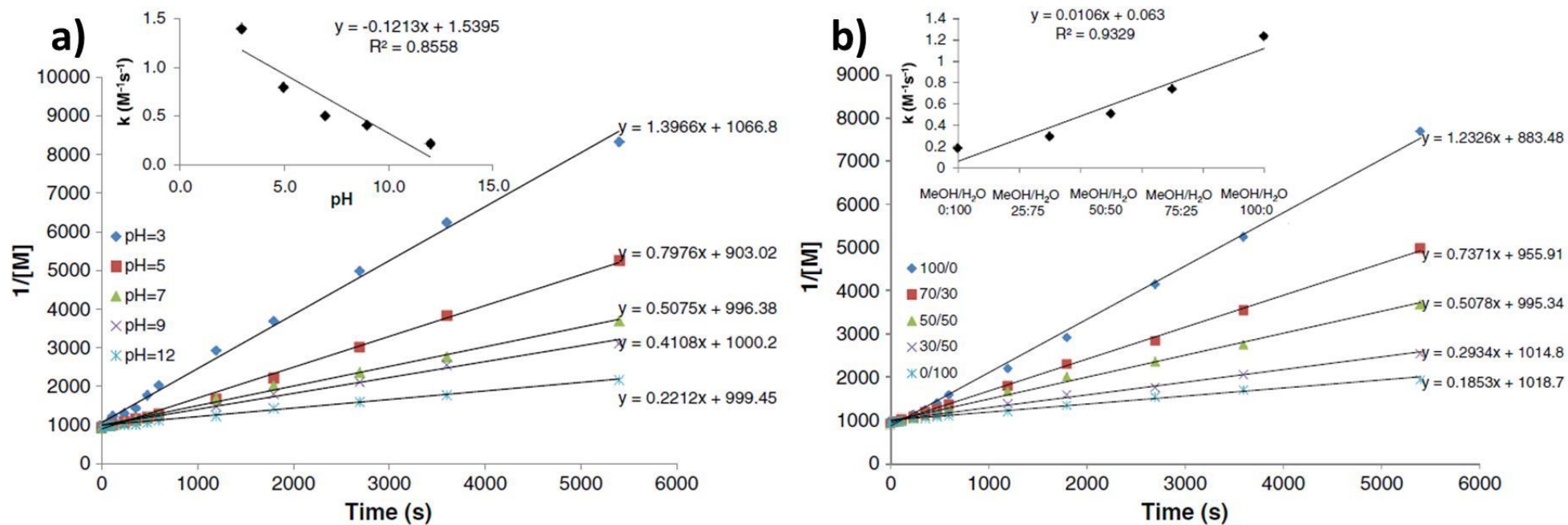
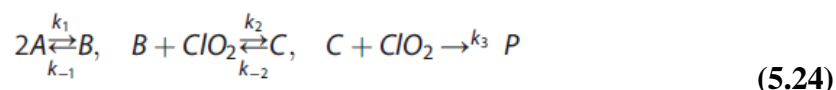


Figura 5.29. Degradación de aminas aromáticas por medio de ClO_2 bajo diferentes condiciones del sistema; a) efecto de pH; b) efecto de solvente

Se propuso un mecanismo en el que el radical $\cdot\text{ClO}_2$ reacciona con el sustrato para producir el ion ClO_2^- y una amina radical que posteriormente reacciona con otra molécula radical $\cdot\text{ClO}_2$ para formar un segundo producto y HOCl . En ésta reacción, se consumen dos equivalentes de ClO_2 para la oxidación de una amina aromática. De acuerdo a este mecanismo (figura 5.30), al inicio de la reacción se forma un dímero por medio de un puente de hidrógeno el cual es posteriormente oxidado por ClO_2 (ecuación 5.24).



Se encontró que la adición de ion clorito al sistema disminuye significativamente la velocidad de la reacción; esto es consistente con el mecanismo propuesto, en el cual el equilibrio en el primer paso se desplaza hacia los reactivos. Las evidencias que confirman éste mecanismo son: i) la disminución de la velocidad de reacción al incrementar la temperatura, probablemente causado por tendencia del complejo B a disociarse a altas temperaturas, lo que deriva en una corta vida y por lo tanto una menor capacidad de reaccionar con ClO_2 , and ii) la velocidad de reacción también decrece al disminuir el pH, debido a que en una solución ácida las aminas forman análogos de amonio que inhiben la unión entre ellas para la formación del dímero por medio de puentes de hidrógeno (figura 5.30).

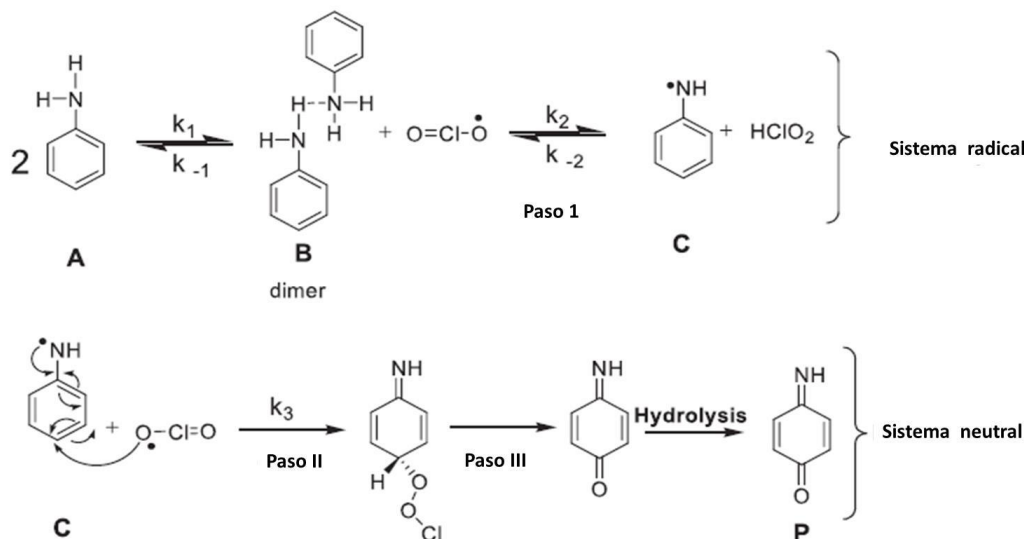


Figura 5.30. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de aminas aromáticas por medio de ClO_2

Se observó que la energía de activación de las diferentes aminas aromáticas concuerda con la tendencia de reactividad obtenida en los experimentos de cinética.

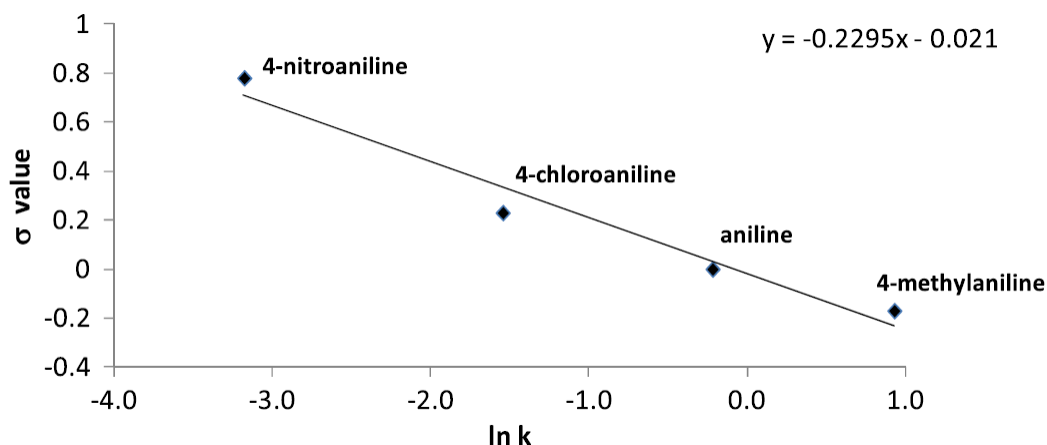


Figura 5.31. Correlación teórico-experimental para la degradación de anilinas por medio de ClO_2 .

Se observó que la velocidad de oxidación disminuye de la 4-metilánilina a la 4-nitroanilina lo cual concuerda con la ecuación de Hammett (Figura 5.31). Las velocidades de reacción utilizadas para la correlación de Hammett mostraron una excelente correlación entre los valores experimentales ($\log k$) y teóricos. La constante de valor (ρ) obtenida fue de -0.2295 en el que el signo negativo de la recta sugiere que la velocidad de reacción es disminuida en presencia de sustituyentes aceptores de electrones (i. e. Cl y NO_2); por el contrario, la presencia de sustituyentes donadores de electrones (i. e. CH_3 , H) al anillo aromático incrementa la densidad electrónica dentro del anillo lo cual aumenta su reactividad.

El radical $\cdot\text{OH}$ formado por los nano materiales de TiO_2 en presencia de luz oxida fenoles eficientemente y su orden de reacción de oxidación es determinado como primer orden. Sin embargo, en el caso de ClO_2 que también es un oxidante, se oxidan compuestos aromáticos como anilinas pero el orden de reacción fue de segundo orden. Sin embargo, la tendencia a la oxidación tanto en anilinas como en fenoles muestra un comportamiento similar independientemente de los oxidantes. Esto confirma que la energía de activación calculada teóricamente correlaciona con la constante de velocidad de reacción.

5.11. Diseño de experimentos 2^k factorial

Las condiciones óptimas de reacción fueron establecidas con base en los resultados obtenidos a partir de un diseño de experimentos 2^k factorial con tres variables ($k=3$) para la degradación de diferentes fenoles utilizando el catalizador modificado de TiO₂-Fe₃O₄/Ag. En este análisis estadístico se determinó la disminución en la concentración de fenol, la cual indica su degradación. Entre mayor sea la degradación, más efectiva será la combinación de variables establecidas A, B y C.

Tabla 5.9. Oxidación de diferentes contaminantes fenólicos por la utilización del catalizador modificado de TiO₂-Fe₃O₄/Ag

Combinación/ Tratamiento	1	A TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ /Ag [mg/L]	B Contaminante [mM]	C (pH)	Degradación de Contaminante (%)			
					*PH	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP
1	+	1.0	2.0	5.0	86.9	78.4	64.2	59.7
A	+	2.0	2.0	5.0	94.2	82.4	77.6	75.1
B	+	1.0	10.0	5.0	68.2	58.8	48.3	47.1
C	+	2.0	2.0	9.0	36.4	31.0	14.8	13.0
Ab	+	2.0	10.0	5.0	72.2	63.2	56.1	54.1
Ac	+	2.0	2.0	9.0	52.3	38.35	19.45	23.35
Cb	+	2.0	10.0	9.0	32.5	26.4	11.2	10.5
Abc	+	2.0	10.0	9.0	49.5	36.4	17.4	19.4

*PH: fenol; 4-CP: 4-clorofenol; 2,4-DCP: 2,4-diclorofenol; 2,4,6-TCP: 2,4,6-triclorofenol

Los resultados de la degradación de fenoles (Tabla 5.9) fueron posteriormente utilizados para realizar el análisis de varianza, ANOVA (Tabla 5.11), el cual tiene como finalidad determinar cuál es la combinación de tratamientos que tiene un mayor efecto (tabla 5.10). Utilizando los porcentajes de degradación de fenoles, se pueden calcular los efectos de cada uno de estos para elegir aquellas combinaciones que realmente pueden influir en el comportamiento del sistema. Para el cálculo de los efectos de los tratamientos se utiliza la siguiente ecuación:

$$Efecto: \frac{Contraste}{n 2^{k-1}} \quad (5.25)$$

Dónde:

n =es el número de réplicas de cada experimento

k = el número de variables

Para el presente estudio, $n=2$ y $k=3$, mientras que el contraste obtenido a partir de la ecuación (4.1) es la diferencia de los resultados obtenidos cuando cada uno de los tratamientos se encuentra en su nivel alto (+) o bajo (-).

Tabla 5.10. Efecto de cada uno de los tratamientos para la degradación de

Tratamiento	Efecto
<i>a</i>	8.28
<i>b</i>	1.66
<i>c</i>	-5.68
<i>ab</i>	7.03
<i>ac</i>	0.82
<i>bc</i>	-17.78
<i>abc</i>	1.63

Para la oxidación de los diferentes fenoles, se observó que el factor que más influye es A (concentración de catalizador), seguido de la variable de pH. Como se puede observar en la tabla x, los mayores rendimientos se obtuvieron con el tratamiento a (A+, B-, C-); mientras que los menores rendimientos en el caso de todos los fenoles estudiados fueron en el tratamiento bc (A-, B+, C+). Esto indica que la concentración de catalizador es el factor que más afecta la oxidación.

Tabla 5.11. Análisis de varianza de la oxidación de fenoles por $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

Tratamiento	Grados de libertad	Efecto	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Relación F	Valor P
A	1	8.28	493.50	493.50	64.65	0.00004
B	1	1.66	11.05	11.05	1.44	0.26319
C	1	-5.68	752.13	752.13	98.53	8.9×10^{-6}
Ab	1	7.03	611.32	611.32	80.08	0.00001
Ac	1	0.82	2.70	2.70	0.35	0.56803
bc	1	-17.78	10.40	10.40	1.36	0.27671
abc	1	1.63	10.66	10.66	1.39	0.27123
Error	8		61.06			
Total	15		1952.85			

5.11.1 Modelo matemático

El modelo matemático obtenido para el diseño de experimentos realizado explica las interacciones que hay entre cada uno de las diferentes combinación de tratamientos. Esta es una ecuación de forma polinómica que puede ser utilizada en la creación de modelos matemáticos posteriores sin la necesidad de repetir todos los experimentos ²³¹. El modelo matemático obtenido para la degradación de fenoles por TiO₂-Fe₃O₄/Ag fue:

$$\hat{y} = 53.5138 + 4.144x_1 + 0.411x_{123} - 2.841x_3 + 0.831x_2 + 0.815x_{13} + 3.157x_{12} - 8.893x_{23}$$

En este modelo se contemplan todas las interacciones positivas y negativas así como los efectos de cada una de las variables. Observando el modelo matemático obtenido se puede ver que cada combinación tiene un cociente que refleja su efecto y la importancia dentro de este modelo. Con la información obtenida de esta ecuación, se pudo proponer entonces un método optimizado para la degradación de fenol y sus derivados clorados por medio de la utilización del catalizador TiO₂-Fe₃O₄/Ag (tabla 5.12)

Tabla 5.12. Condiciones optimizadas para la degradación de fenol por catalizador de TiO₂-Fe₃O₄/Ag.

Tratamiento	Catalizador (mg/L)	Contaminante (mmol/L)	pH
A	2.0	2.0	5.0

5.12 Propuesta de reactor solar fotocatalítico para tratamiento de efluentes

En base a los resultados obtenidos en el los estudios de actividad fotocatalítica, se pudo observar que solamente los catalizadores con deposición de nanopartículas de Ag y Au presentaron actividad bajo luz visible. Estos materiales (TiO₂-Fe₃O₄/Ag y TiO₂-Fe₃O₄/Au) fueron probados para la oxidación de contaminantes utilizando un reactor fotocatalítico solar. Para poder aprovechar al máximo la luz solar incidente, se llevaron a cabo un estudio de posicionamiento del reactor.

En primera instancia es necesario hacer la corrección de latitudes tomando en cuenta la posición de México (19° 26' N) y la inclinación terrestre durante la primavera y verano en el

hemisferio norte ($\sim 23^\circ$). Con estos valores, se hace la corrección matemática de latitud (L_C) de acuerdo a la ecuación 5.26:

$$L_C = L_L + I_{HN} \quad (5.26)$$

Dónde:

L_L = latitud de la localidad de estudio (México, D. F.= $19^\circ 26''$ N)

I_{HN} = Inclinación terrestre (23° S)

A partir de estos cálculos, se determinó que el cenit solar se encuentra a 4° S, alrededor de las 13:00 hrs. durante la primavera y va recorriéndose hacia el sur a medida que transcurre el verano. Estas observaciones fueron corroboradas de manera experimental por medio de la medición física de los ángulos solares.

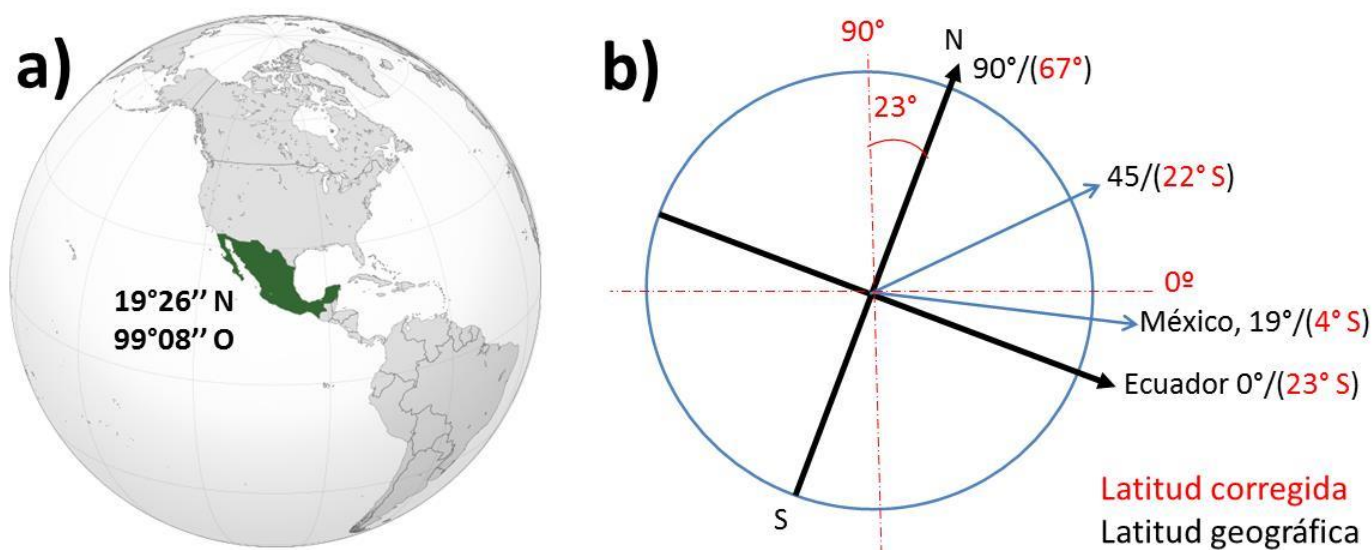


Figura 5.32. a) Ubicación geográfica del lugar de estudio (México, D. F.; b) corrección para posicionamiento de reactor fotocatalítico.

Una vez obtenida la inclinación en la latitud geográfica, fue necesario conocer el recorrido solar a través del día, por lo que se estudió la trayectoria solar del crepúsculo al ocaso para si maximizar el tiempo de irradiación solar directa. Las mediciones se hicieron cada hora a partir de las 9:00 y hasta las 13:00 hrs. Los ángulos fueron obtenidos durante una semana y el promedio se utilizó como medida de ángulo para utilizar durante los experimentos de fotocatalisis en la degradación de fenoles (figura 5.33)

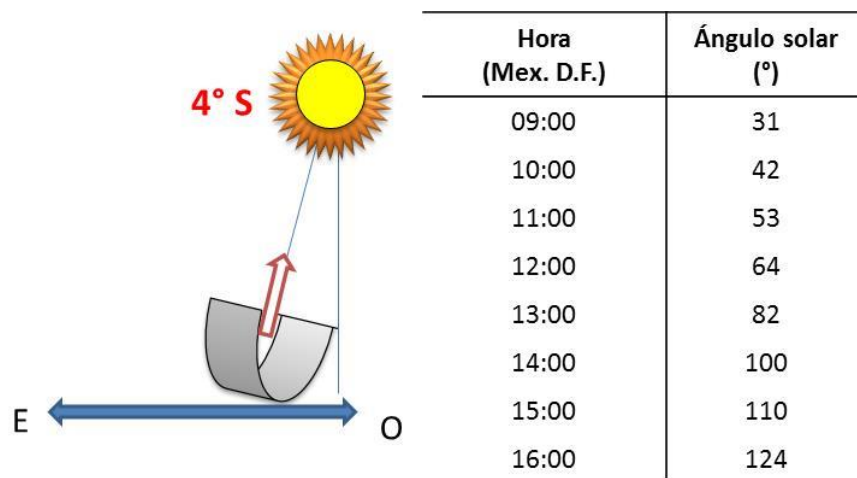


Figura 5.33. Recorrido solar y ángulos de incidencia solar

Siguiendo los ángulos obtenidos, utilizando una adecuada corrección de latitud y bajo condiciones atmosféricas apropiadas (nubosidad menor a 2/8 del cielo despejado), se obtuvieron degradaciones mayores al 80% para la oxidación de fenol utilizando los materiales híbridos modificados con Ag y Au como se observó con anterioridad (figura 5.19).

5.13 Reutilización de catalizadores

Finalmente, para conocer la estabilidad y potencial de aplicación de los compuestos preparados, se llevó a cabo la oxidación de los diferentes contaminantes de manera consecutiva utilizando diferentes compuestos fenólicos clorados como moléculas contaminantes a degradar. Para el catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ se monitoreó el porcentaje de remoción de 2,4-diclorofenol a lo largo de 45 días usando el mismo contaminante y llevando a cabo las reacciones de fotocatalisis en presencia de luz visible. Como se puede observar en la figura 5.22, el foto catalizador puede usarse entre tres y cuatro veces sin que su eficiencia de degradación sea afectada (alrededor de 60.0% para 2,4-diclorofenol), sin embargo, a partir de la cuarta reutilización, el porcentaje de degradación del contaminante va disminuyendo hasta llegar a degradaciones menores al 30.0 % después de 9 reacciones de fotocatalisis.

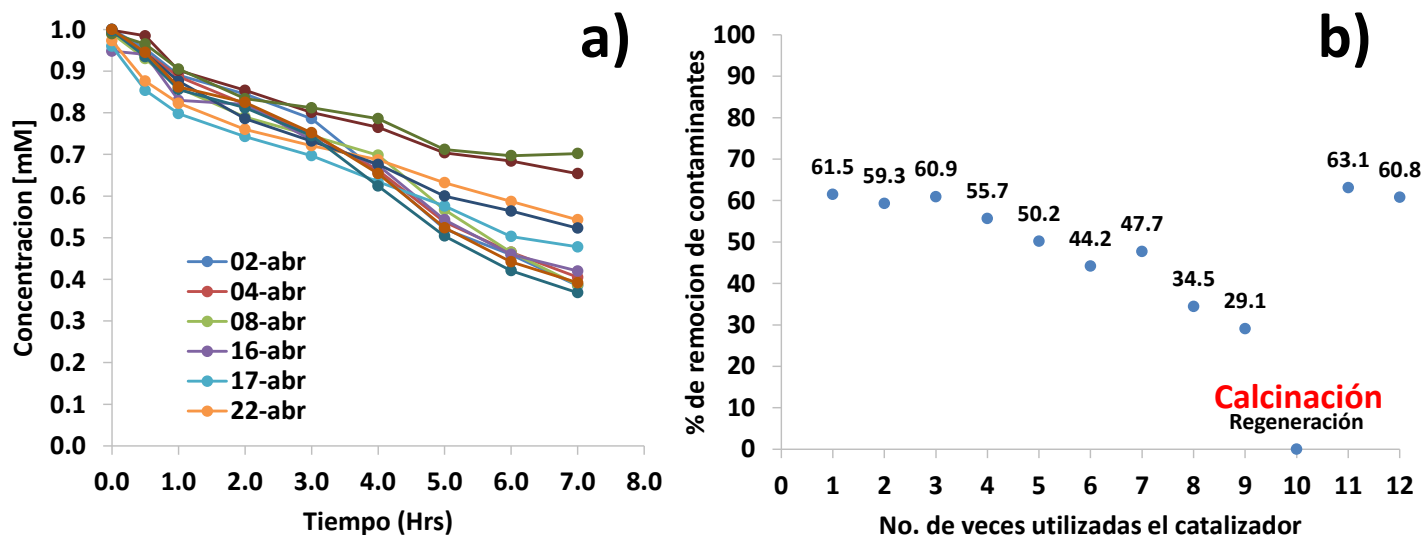


Figura 5.34. Reutilización de catalizadores de TiO_2 en la oxidación foto catalítica de fenoles a) degradación de 2,4-diclorofenol con catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ bajo luz visible; b) porcentaje de degradación de 2,4-diclorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ tras múltiples procesos foto catalíticos y regeneración del catalizador.

Tal como se ha reportado en la literatura ²³², la regeneración de la eficiencia foto catalítica de estos catalizadores puede lograrse por medio de un tratamiento térmico. Este tratamiento consistió en la calcinación del catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ a 450°C por 3.0 horas. La adición de calor permite que el material orgánico adsorbido por el TiO_2 sea eliminado al mismo tiempo que permite la adecuada cristalización del dióxido de titanio en anatasa ²³³, ya que debido a los sucesivos procesos de fotocatalisis, algunos cambios pueden producirse en la red cristalina de los nano catalizadores.

6. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis de diferentes nano materiales basados en dióxido de titanio (TiO_2). Primero, se prepararon TiO_2 NPs en forma de anatasa los cuales fueron utilizadas como referencia de TiO_2 . Después, el material híbrido de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ fue preparado para poder separar el catalizador magnéticamente y reutilizar estos materiales que consisten en esferas de magnetita (Fe_3O_4) con un recubrimiento cristalino de TiO_2 . Finalmente, el $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ fue modificado por el depósito de nanopartículas de plata u oro para resultar $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ o $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$. Todos los materiales fueron adecuadamente caracterizados por TEM, SEM, DLS, EDS, XRD y FTIR.

Se analizó la foto actividad de todos los nano híbridos, observándose una foto actividad en la región ultravioleta. Sin embargo, sólo para $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ se mostró una banda de absorción en la región visible alrededor de 500 nm la cual indica que pueden ser utilizados como foto catalizador bajo luz visible.

Se llevó a cabo la oxidación de diferentes compuestos fenólicos (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol) bajo luz visible. En presencia de luz UV, todos los nano materiales catalizan la oxidación de fenoles, sin embargo, el presencia de luz visible, sólo $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ catalizan eficientemente la oxidación de los fenoles. En ambos casos se encontró que la velocidad de oxidación de fenoles va de acuerdo con la ecuación de Hammett y sigue una cinética de primer orden en el sustrato, para lo cual se propuso un posible mecanismo. Además, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ eficientemente catalizan y aumentan la velocidad de oxidación de compuestos clorados y estables como 2,4,6-triclorofenol.

Se analizaron los efectos del pH, solventes concentración de catalizador y contaminante. Se observó que el pH influye significativamente en velocidad de reacción ya que a pHs menores a 3.0 y mayores a 10.0 la oxidación de fenoles resulta difícil debido a las partículas cargadas de TiO_2 que impiden la adsorción de moléculas orgánicas y de agua por lo cual la formación de radicales hidroxilo se ve limitada.

Para la oxidación de fenol, se realizó el análisis de formación de productos a través de GC/MS que muestra la formación de benzoquinona como intermediario principal en la degradación de fenoles. Esta observación concuerda con análisis de $^1\text{H-RMN}$ en el que los picos correspondientes a aromáticos (δ 5.0 -9.0 ppm) desaparecen después de la oxidación de fenoles en presencia de luz visible o UV. Con estos análisis, se propuso un mecanismo el cual fue analizado por la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para confirmar los productos formados y los estados de transición para cada una de las etapas y su relación con las energías de activación.

Se llevó a cabo la optimización del proceso de degradación de contaminantes fenólicos utilizando un catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ por medio de un estudio estadístico del tipo 2k factorial utilizando 3 diferentes factores (concentración de catalizador, concentración de contaminante y pH). A través de un análisis de varianza, se obtuvo un modelo matemático con el cual fue posible obtener las condiciones óptimas para este proceso: concentración de catalizador= 2.0 mg/L; concentración de contaminante= 2.0 mmol/L y pH= 5.0.

El reactor fotocatalítico solar propuesto fue construido a escala piloto y probado para la degradación de diferentes fenoles y clorofenoles. Para optimizar la absorción de luz, se realizaron estudios de posicionamiento basado en la ubicación geográfica de estudio (Ciudad de México, México), estación del año, horario y ángulo de incidencia. Se observó que bajo un adecuado posicionamiento, la degradación de los contaminantes puede llevarse a cabo de manera efectiva aun en caso de clorofenoles altamente estables. Sin embargo, esta técnica está limitada por las condiciones atmosféricas (nubosidad, temperatura, colocación del reactor).

7. BIBLIOGRAFIA

1. Díaz, E., Bacterial Degradation Of Aromatic Pollutants: A Paradigm Of Metabolic Versatility. *International Microbiology*, **2010**, 7 (3), 173-180.
2. Metcalf; Eddy; Tchobanoglous, G., *Ingeniería sanitaria : Tratamiento evacuación y reutilización de aguas residuales*. Editorial Labor: Barcelona, 1985.
3. (a) Makarova, O. V.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C.; Martin, A.; Kemme, P. A.; Cropek, D., Surface Modification of TiO₂ Nanoparticles For Photochemical Reduction of Nitrobenzene. *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34 (22), 4797-4803; (b) Kumar, S. G.; Devi, L. G., Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 115 (46), 13211-13241.
4. Alivisatos, A. P., Semiconductor Clusters, Nanocrystals, And Quantum Dots. *Science*, **1996**, 271 (5251), 933-937.
5. Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK 1999.
6. (a) Wang, Z. W.; Saxena, S. K.; Pischedda, V.; Liermann, H. P.; Zha, C. S., X-ray diffraction study on pressure-induced phase transformations in nanocrystalline anatase/rutile (TiO₂). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2001**, 13 (36), 8317-8323; (b) Rothenberger, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K., Charge Carrier Trapping And Recombination Dynamics In Small Semiconductor Particles. *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, 107 (26), 8054-8059.
7. (a) Yin, W. J.; Chen, S. Y.; Yang, J. H.; Gong, X. G.; Yan, Y. F.; Wei, S. H., Effective band gap narrowing of anatase TiO₂ by strain along a soft crystal direction. *Applied Physics Letters*, **2010**, 96 (22); (b) Perkowski, J.; Bzdon, S.; Bulska, A.; Jozwiak, W. K., Decomposition of detergents present in car-wash sewage by titania photo-assisted oxidation. *Polish Journal of Environmental Studies*, **2006**, 15 (3), 457-465.
8. Diebold, U., The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, **2003**, 48 (5-8), 53-229.
9. (a) Zhang, H.; Zhu, H., Preparation of Fe-doped TiO₂ nanoparticles immobilized on polyamide fabric. *Applied Surface Science*, **2012**, 258 (24), 10034-10041; (b) Binas, V. D.; Sambani, K.; Maggos, T.; Katsanaki, A.; Kiriakidis, G., Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2012**, 113, 79-86; (c) Tseng, Y. H.; Kuo, C. H., Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂. *Catalysis Today*, **2011**, 174 (1), 114-120.
10. Tian, Y.; Tatsuma, T., Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127 (20), 7632-7637.
11. (a) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E., Photoassisted Overall Water Splitting in a Visible Light-Absorbing Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (3), 926-935; (b) Ghicov, A.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki, P., Ion Implantation And Annealing For An Efficient N-Doping Of TiO₂ Nanotubes. *Nano Letters*, **2006**, 6 (5), 1080-1082; (c) Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J., Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays With High Aspect Ratios For Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters*, **2006**, 6 (1), 24-28.

12. Chen, X.; Mao, S. S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, And Applications. *Chemical Reviews*, **2007**, *107* (7), 2891-2959.
- 13.(a) Stengl, V.; Bakardjieva, S., Molybdenum-Doped Anatase and Its Extraordinary Photocatalytic Activity in the Degradation of Orange II in the UV and vis Regions. *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114* (45), 19308-19317; (b) Devi, L. G.; Murthy, B. N., Characterization of Mo Doped TiO₂ And Its Enhanced Photo Catalytic Activity Under Visible Light. *Catalysis Letters*, **2008**, *125* (3-4), 320-330.
14. Papadimitriou, V. C.; Stefanopoulos, V. G.; Romanias, M. N.; Papagiannakopoulos, P.; Sambani, K.; Tudose, V.; Kiriakidis, G., Determination Of Photo-Catalytic Activity Of Un-Doped And Mn-Doped TiO₂ Anatase Powders On Acetaldehyde Under UV and Visible Light. *Thin Solid Films*, **2011**, *520* (4), 1195-1201.
15. Naccache, R.; Vetrone, F.; Capobianco, J. A., Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles: Harvesting Light for Solar Cells. *Chemosuschem*, **2013**, *6* (8), 1308-1311.
16. Tang, J.; Chen, X.; Liu, Y.; Gong, W.; Peng, Z.; Cai, T.; Luo, L.; Deng, Q., Samarium-Doped mesoporous TiO₂ Nanoparticles With Improved Photocatalytic Performance For Elimination Of Gaseous Organic Pollutants. *Solid State Sciences*, **2013**, *15*, 129-136.
17. McManamon, C.; Delaney, P.; Morris, M. A., Photocatalytic Properties Of Metal And Non-Metal Doped Novel Sub 10 nm Titanium Dioxide Nanoparticles On Methyl Orange. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, *411*, 169-172.
18. Lee, M. S.; Hong, S. S.; Mohseni, M., Synthesis Of Photocatalytic Nanosized TiO₂-Ag Particles With Sol-Gel Method Using Reduction Agent. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, **2005**, *242* (1-2), 135-140.
19. Shiraishi, Y.; Tsukamoto, D.; Sugano, Y.; Shiro, A.; Ichikawa, S.; Tanaka, S.; Hirai, T., Platinum Nanoparticles Supported on Anatase Titanium Dioxide as Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation under Visible Light Irradiation. *ACS Catalysis*, **2012**, *2* (9), 1984-1992.
20. Elghniji, K.; Atyaoui, A.; Livraghi, S.; Bousselmi, L.; Giamello, E.; Ksibi, M., Synthesis And Characterization Of Fe³⁺ Doped TiO₂ Nanoparticles And Films And Their Performance For Photocurrent Response Under UV Illumination. *Journal of Alloys and Compounds*, **2012**, *541*, 421-427.
21. Wu, J. C. S.; Chen, C. H., A Visible-Light Response Vanadium-Doped Titania Nanocatalyst By Sol-Gel Method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **2004**, *163* (3), 509-515.
22. Zaki, M. I.; Katrib, A.; Muftah, A. I.; Jagadale, T. C.; Ikram, M.; Ogale, S. B., Exploring anatase-TiO₂ Doped Dilutely With Transition Metal Ions As Nano-Catalyst For H₂O₂ Decomposition: Spectroscopic And Kinetic Studies. *Applied Catalysis A-General*, **2013**, *452*, 214-221.
23. Bouchet, R.; Weibel, A.; Knauth, P.; Mountjoy, G.; Chadwick, A. V., EXAFS Study Of Dopant Segregation (Zn, Nb) In Nanocrystalline Anatase (TiO₂). *Chemistry of Materials*, **2003**, *15* (26), 4996-5002.
24. Lock, N.; Jensen, E. M. L.; Mi, J.; Mamakhel, A.; Noren, K.; Meng, Q.; Iversen, B. B., Copper doped TiO₂ Nanoparticles Characterized By X-Ray Absorption Spectroscopy, Total Scattering, And Powder Diffraction - A Benchmark Structure-Property Study. *Dalton Transactions*, **2013**, *42* (26), 9555-9564.
25. Yang, G.; Yan, Z.; Xiao, T.; Yang, B., Low-Temperature Synthesis Of Alkalis Doped TiO₂ Photocatalysts And Their Photocatalytic Performance For Degradation Of Methyl Orange. *Journal of Alloys and Compounds*, **2013**, *580*, 15-22.
26. Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K., A Review And Recent Developments In Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ For Hydrogen Production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **2007**, *11* (3), 401-425.

27. Zhang, Q. H.; Yu, W. W.; Wang, H. Z., One-Pot Synthesis Of Au Supported Titania Composite Photocatalyst And Its Photocatalytic Activities For Dye Degradation. *Advanced Materials Research*, **2012**, *512*, 2080-2083.
28. Mrowetz, M.; Villa, A.; Prati, L.; Selli, E., Effects of Au nanoparticles on TiO₂ in the photocatalytic degradation of an azo dye. *Gold Bulletin*, **2007**, *40* (2), 154-160.
29. Hsiao, R. C.; Roselin, L. S.; Hsu, H.-L.; Selvin, R.; Juang, R. S., Photocatalytic Degradation Of Reactive Orange 16 Dye Over Au-Doped TiO₂ In Aqueous Suspension. *International Journal of Materials Engineering Innovation*, **2011**, *2* (1), 96-108.
30. Orlov, A.; Jefferson, D. A.; Tikhov, M.; Lambert, R. M., Enhancement of MTBE photocatalytic degradation by modification of TiO₂ with gold nanoparticles. *Catalysis Communications*, **2007**, *8* (5), 821-824.
31. Hidalgo, M. C.; Murcia, J. J.; Navío, J. A.; Colón, G., Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **2011**, *397* (1-2), 112-120.
32. Orlov, A.; Jefferson, D.; Macleod, N.; Lambert, R., Photocatalytic Properties of TiO₂ Modified with Gold Nanoparticles in the Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution. *Catalysis Letters*, **2004**, *92* (1-2), 41-47.
33. Thomas, J.; Yoon, M., Facile synthesis of pure TiO₂ (B) Nanofibers Doped With Gold Nanoparticles And Solar Photocatalytic Activities. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *111-112* (0), 502-508.
34. Alvaro, M.; Cojocar, B.; Ismail, A. A.; Petrea, N.; Ferrer, B.; Harraz, F. A.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H., Visible-Light Photocatalytic Activity Of Gold Nanoparticles Supported On Template-Synthesized Mesoporous Titania For The Decontamination Of The Chemical Warfare Agent Soman. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, *99* (1-2), 191-197.
35. Furube, A.; Du, L.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M., Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129* (48), 14852-14853.
36. Wu, Y.; Zhang, J.; Xiao, L.; Chen, F., Preparation And Characterization Of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ Doping Together With Au Deposition For The Degradation Of Organic Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, *88* (3-4), 525-532.
37. Tran, H. V.; Tran, L. D.; Nguyen, T. N., Preparation Of Chitosan/Magnetite Composite Beads And Their Application For Removal Of Pb(II) and Ni(II) From Aqueous Solution. *Materials Science and Engineering: C*, **2010**, *30* (2), 304-310.
38. Clark, J., Green Chemistry: Challenges And Opportunities. *Green Chemistry*, **1999**, *1* (1), 1-8.
39. Kinney, P. L.; Özkaynak, H., Associations Of Daily Mortality And Air Pollution In Los Angeles County. *Environmental Research*, **1991**, *54* (2), 99-120.
40. Ayuso, R., El aire de Los Angeles, entre lo peor y lo mejor. *El Pais* 2013, p 2.
41. (a) Kelso, J. R.; Steedman, R. J.; Stoddart, S., Historical Causes Of Change In Great Lakes Fish Stocks And The Implications For Ecosystem Rehabilitation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **1996**, *53* (S1), 10-19; (b) Chapra, S. C.; Robertson, A., Great Lakes Eutrophication: The Effect of Point Source Control of Total Phosphorus. *Science* **1977**, *196* (4297), 1448-1450.
42. (a) Smith, S. D. P.; McIntyre, P. B.; Halpern, B. S.; Cooke, R. M.; Marino, A. L.; Boyer, G. L.; Buchsbaum, A.; Burton, J. G. A.; Campbell, L. M.; Ciborowski, J. J. H.; Doran, P. J.; Infante, D. M.; Johnson, L. B.; Read, J. G.; Rose, J. B.; Rutherford, E. S.; Steinman, A. D.; Allan, J. D., Rating Impacts In A Multi-Stressor World: A Quantitative Assessment Of 50 Stressors Affecting the Great Lakes. *Ecological Applications*, **2014**; (b) Rasmussen, P. W.; Schrank, C.; Williams, M. C. W., Trends of PCB Concentrations In Lake Michigan Coho And Chinook Salmon, 1975-2010. *Journal of Great Lakes Research*, **2014**, *40* (3), 748-754.

43. Abril Hernández, J. M.; Empresa Nacional de Residuos, R., *Evaluación de la seguridad alimentaria y radiológica en la aplicación del fosfoyeso como enmienda de suelos agrícolas recuperados en las marismas del Guadalquivir : informe final*. ENRESA: Madrid, 2006.
- 44.(a) Wang, L.; Xu, J.; Yang, J.; Zhao, X.; Wei, W.; Cheng, D.; Pan, X.; Su, J., Understanding Haze Pollution Over The Southern Hebei Area Of China Using The CMAQ Model. *Atmospheric Environment*, **2012**, *56* (0), 69-79; (b) Kumar, R.; Sharma, S.; Thakur, J.; Lakshmi, P. V. M.; Sharma, M.; Singh, T., *Association of air pollution and mortality in the Ludhiana city of India: A time-series study*. 2010; Vol. 54, p 98-103.
45. Peto, J.; Doll, R.; Hermon, C.; Binns, W.; Clayton, R.; Goffe, T., Relationship Of Mortality To Measures Of Environmental Asbestos Pollution In An Asbestos Textile Factory. *Annals of Occupational Hygiene*, **1985**, *29* (3), 305-355.
- 46.(a) Karvinen, P.; Oksman, A.; Silvennoinen, R.; Mikkonen, H., Complex Refractive Index Of Starch Acetate Used As A Biodegradable Pigment And Filler Of Paper. *Optical Materials*, **2007**, *29* (9), 1171-1176; (b) Schneider, R.; Šostar-Turk, S., Good Quality Printing With Reactive Dyes Using Guar Gum And Biodegradable Additives. *Dyes and Pigments*, **2003**, *57* (1), 7-14; (c) Shen, J.; Song, Z.; Qian, X.; Ni, Y., Carbohydrate-based fillers and pigments for papermaking: A review. *Carbohydrate Polymers*, **2011**, *85* (1), 17-22.
47. Manahan, S. E., *Introducción a la Química Ambiental*. Reverté: Mexico, D. F., 2007.
48. Johnson, D. L.; Ambrose, S. H.; Bassett, T. J.; Bowen, M. L.; Crummey, D. E.; Isaacson, J. S.; Lamb, P.; Saul, M.; Winter-Nelson, A. E., Meanings of Environmental Terms. *Journal of Environmental Quality*, **1997**, *26* (3), 581-589.
- 49.(a) Molina, M. J., Polar Ozone Depletion (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, **1996**, *35* (16), 1778-1785; (b) Varotsos, C., The Southern Hemisphere Ozone Hole Split In 2002. *Environmental Science and Pollution Research*, **2002**, *9* (6), 375-376.
50. Olness, A., Water Quality: Prevention, Identification and Management of Diffuse Pollution. *Journal of Environmental Quality*, **1995**, *24* (2), 383-383.
51. Nichols, J. D.; Boulmier, T.; Hines, J. E.; Pollock, K. H.; Sauer, J. R., Estimating Rates Of Local Species Extinction, Colonization, And Turnover In Animal Communities. *Ecological Applications*, **1998**, *8* (4), 1213-1225.
52. Singh, H. B., *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*. Van Nostrand Reinhold: New York, 1995.
53. Finlayson, B. J.; Pitts, J. N., *Atmospheric chemistry. Fundamentals and experimental techniques*. 1986.
54. Craig, P. J., *The Natural environment and the biogeochemical cycles*. Springer-Verlag: Berlin; New York, 1980.
- 55.(a) Burns, R. C.; Hardy, R. W. F., *Nitrogen fixation in bacteria and higher plants*. Springer Verlag.: Berlin, 1975; Vol. 21, p 189pp; (b) Workshop on the Carbon, C.; Bolin, B. In *The global carbon cycle*, Chichester; New York, 1979; Published on behalf of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU) by Wiley: Chichester; New York.
56. Ruiz Amador, D.; Zúñiga, I., *Análisis de ciclo de vida y huella de carbono*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2012.
57. Postgate, J. R., *Fijación del nitrógeno*. : Omega, Barcelona, 1980.
58. Gispert i Negrell, M. A.; Universitat Autònoma de Barcelona; Facultat de Ciències. Estudio de la influencia de la materia orgánica sobre la actividad biológica del suelo y sobre el ciclo de nitrógeno. Universidad Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 1987.
59. PNUMA; Cepal; Naciones Unidas. Comisión Económica para América, L., *La sostenibilidad del desarrollo en América Latina y el Caribe : Desafíos y oportunidades*. Naciones Unidas; CEPAL: Santiago, 2002.

60. Oki, T.; Kanae, S., Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science*, **2006**, *313* (5790), 1068-1072.
- 61.(a) Ashbolt, N. J., Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions. *Toxicology*, **2004**, *198* (1–3), 229-238; (b) Walsh, J. A., Disease Problems in the Third World. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1989**, *569* (1), 1-16.
62. Symposium on the Cycling of Mineral Nutrients in Agricultural, E.; Frissel, M. J.; Damen, J. P. N.; Koninklijke Nederlandsche, H.; International Association for, E.; Elsevier Scientific Publishing, Co. In *Cycling of mineral nutrients in agricultural ecosystems : First international environmental symposium of the Royal Netherlands Land Development Society (Koninklijke Nederlandsche Heide Maatschappij), co-sponsored by the International Association for Ecology (INTECOL) and Elsevier Scientific Publishing Company*, Amsterdam; New York; New York, 1978; Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier-North Holland: Amsterdam; New York; New York.
63. Cervantes, C.; Moreno-Sánchez, R., *Contaminación ambiental por metales pesados : Impacto en los seres vivos*. Instituto Nacional de Cardiología, Departamento de Bioquímica: México, 1999.
64. Flor Masedo, M. I.; Lobete Huertas, F., *Contaminación por metales pesados (Cu y Zn) en suelos afectados por purines de cerdo en la provincia de Segovia : Biodisponibilidad de estos contaminantes y problemática ambiental*. Caja Segovia, Obra social y cultural, Segovia, 1996.
65. Nadal Lomas, M.; Schuhmacher Ansuategui, M.; Domingo Roig, J. L.; Universitat Rovira i, V.; Facultat de Medicina i Ciències de la Salut de, R.; Universitat Rovira i, V.; Departament de Ciències Mèdiques, B. Human health risk assessment of exposure to environmental pollutants in the chemical / petrochemical industrial area of Tarragona (Catalonia, Spain) tesis doctoral, 2012.
66. Embid Irujo, A.; Domínguez Serrano, J., *La calidad de las aguas y su regulación jurídica un estudio comparado de la situación en España y México*. Iustel, Madrid, 2011.
67. Baca Torres, A., Biodegradabilidad. *Normas y Calidad : Revista del Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación*, **1997**, *13* (35), 24-27.
68. Crowe, M.; Tsotsos, D.; European Environment, A., *Biodegradable municipal waste management in Europe : part 1 : Strategies and instruments*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2002.
69. Henze, M.; Grady Jr, C. P. L.; Gujer, W.; Marais, G. V. R.; Matsuo, T., A General Model For Single-Sludge Wastewater Treatment Systems. *Water Research*, **1987**, *21* (5), 505-515.
70. Ramalho, R. S.; Jiménez Beltrán, D.; Lora, F. d., *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté: Barcelona, 1996.
71. Gernaey, K. V.; van Loosdrecht, M. C. M.; Henze, M.; Lind, M.; Jørgensen, S. B., Activated Sludge Wastewater Treatment Plant Modelling And Simulation: State Of The Art. *Environmental Modelling & Software*, **2004**, *19* (9), 763-783.
72. Judd, S. The MBR book principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment, 2011.
73. Chernicharo, C. A. Anaerobic reactors. Biological wastewater treatment Volume 4, 2007.
74. Phoolphundh, S., *The degradation of 2-chlorophenol in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor*. Inst. für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers, Karlsruhe, 1997.
75. Boyd, S. A.; Shelton, D. R., Anaerobic Biodegradation Of Chlorophenols In Fresh And Acclimated Sludge. *Applied and environmental microbiology*, **1984**, *47* (2), 272-277.
76. Adebowale, O. O. Biomass Stabilization In The UASB Reactor. University of Manchester, Institute of Science and Technology, 1990.
77. Popek, E. P. Sampling and analysis of environmental chemical pollutants a complete guide, 2007.

78. Lund, H. F., *Manual para el control de la contaminación industrial*. Instituto de Estudios de Administración Local, Madrid, 1974.
79. B. Jefferson, A. P., P. Jeffrey, R. Stuetz and S. Jud, Grey Water Characterisation And Its Impact On The Selection And Operation Of Technologies For Urban Reuse. *Water Science and Technology* **2004**, *50* (2), 157-164.
80. Pacyna, J. M., Estimation Of The Atmospheric Emissions Of Trace Elements From Anthropogenic Sources In Europe. *Atmospheric Environment*, **1984**, *18* (1), 41-50.
81. (a) Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T., Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36* (6), 1202-1211; (b) Castillo, M.; Alpendurada, M. F.; Barceló, D., Characterization Of Organic Pollutants In Industrial Effluents Using Liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionization–Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, **1997**, *32* (10), 1100-1110.
82. (a) Gormly, J. R.; Spalding, R. F., Sources and Concentrations of Nitrate-Nitrogen in Ground Water of the Central Platte Region, Nebraskaa. *Ground Water*, **1979**, *17* (3), 291-301; (b) Hagin, J.; Lowengart, A., Fertigation For Minimizing Environmental Pollution By Fertilizers. *Fertilizer Research* **1995**, *43* (1-3), 5-7.
83. Illera, V.; Walter, I.; Souza, P.; Cala, V., Short-Term Effects Of Biosolid And Municipal Solid Waste Applications On Heavy Metals Distribution In A Degraded Soil Under A Semi-Arid Environment. *Science of The Total Environment*, **2000**, *255* (1–3), 29-44.
84. Streit, B., Bioaccumulation Processes In Ecosystems. *Experientia* **1992**, *48* (10), 955-970.
85. Sen, A., Catalytic Functionalization Of Carbon-Hydrogen And Carbon-Carbon Bonds In Protic Media. *Accounts of chemical research*, **1998**, *31* (9), 550-557.
86. Botello, A. V.; Villanueva, S.; Díaz, G.; Pica, Y., *Contaminación Por Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos En Sedimentos Y Organismos Del Puerto De Salina Cruz, Oaxaca, México*. 2012; Vol. 11.
87. Alexander, M., Nonbiodegradable And Other Racalcitrant Molecules. *Biotechnology and Bioengineering*, **1973**, *15* (4), 611-647.
88. Castillo, M.; Barceló, D.; Pereira, A. S.; Aquino Neto, F. R., Characterization Of Organic Pollutants In Industrial Effluents By High-Temperature Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, **1999**, *18* (1), 26-36.
89. Davis, J. R.; University of California, B. Childhood Cancer And Pesticide Use In The Home, Garden, And Yard. USA, 2004.
90. Johansen, B. E., *The dirty dozen : Toxic chemicals and the earth's future*. Praeger, Westport, Conn., 2003.
91. United, States Agency for Toxic, Substances Disease, Registry Division of, Toxicology. DDT, DDE, y DDD. Atlanta, GA, 2010.
92. United, States Agency for Toxic, Substances Disease, Registry Division of, Toxicology Hexaclorobenceno. Atlanta, GA, 2010.
93. Alpaugh, M. C.; Sabeau, L., The politics of PCBs - A Viewpoint. II. *International Journal Of Environmental Studies*, **1987**, *30* (Vol), 13-22.
94. Casanovas, J., *Dioxinas y furanos : Problemática ambiental y metodología analítica*. Centro de Publicaciones, Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente: [Madrid, 1996.
95. Weber, W. J., Jr.; Hopkins, C. B.; Bloom, R., Jr., Physicochemical Treatment of Wastewater. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **1970**, *42* (1), 83-99.
96. Tunay, O. Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. USA, 2001.
97. Comninellis, C.; Pulgarin, C., Electrochemical Oxidation Of Phenol For Wastewater Treatment Using SnO₂, Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1993**, *23* (2), 108-112.

98. Peña, M.; Coca, M.; González, G.; Rioja, R.; García, M. T., Chemical Oxidation Of Wastewater From Molasses Fermentation With Ozone. *Chemosphere*, **2003**, *51* (9), 893-900.
99. Marco, A.; Esplugas, S.; Saum, G., How And Why Combine Chemical And Biological Processes For Wastewater Treatment. *Water Science and Technology*, **1997**, *35* (4), 321-327.
100. (a) *Polychlorinated biphenyls and terphenyls*. World Health Organization, Geneva, 1976; (b) Barnett, E. d. B., *Anthracene and anthraquinone*. Baillière, Tindall and Cox, London, 1921.
101. (a) Schmidt, R. J., Industrial Catalytic Processes—Phenol Production. *Applied Catalysis A: General*, **2005**, *280* (1), 89-103; (b) Tyman, J. H., *Synthetic and natural phenols*. Elsevier, 1996; Vol. 52.
102. Knackmuss, H.-J.; Hellwig, M., Utilization And Cooxidation Of Chlorinated Phenols By pseudomonas Sp. B 13. *Archives of Microbiology*, **1978**, *117* (1), 1-7.
103. Fuente Santiago, J. E. d. I.; Rodríguez Vázquez, J. A.; Universidad de V.; Facultad de Ciencias. Estudio de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras ambientales, mediante técnicas cromatográficas de alta resolución. Universidad. Servicio de Publicaciones, Vigo, 1995.
104. Asociación Española de Normalización y Control, *UNE-EN 12673 : Calidad de agua : determinación de ciertos clorofenoles en agua por cromatografía de gases*. AENOR, Madrid, 1999.
105. Navarro Villoslada, F.; Pérez Arribas, L. V.; E-libro, C. Calibración multivariante para la determinación de clorofenoles contaminantes prioritarios mediante espectrofotometría de diodos integrados y FIA, Barcelon, 2001.
106. Mareque, M. L. Estudios sobre la velocidad de absorcion intestinal de los fenoles, Buenos Aires, 1938.
107. van Gestel, C. A. M.; Ma, W.-C., Toxicity And Bioaccumulation Of Chlorophenols In Earthworms, In Relation To Bioavailability In Soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1988**, *15* (3), 289-297.
108. Serna Molinera, J., *Cinética de absorción de mezclas de compuestos fenólicos en disolución acuosa con carbón activado*. Universidad Complutense, Madrid, 1991.
109. Hodson, P. V.; Maurice Lamontagne, I., *Quantitative structure-activity relationships for chronic toxicity of phenol, p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, pentachlorophenol, p-nitrophenol, and 1,2,4-trichlorobenzene to early life stages of rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)*. Fisheries and Oceans Canada, Mont-Joli, Québec, 1991.
110. (a) Tiwari, D. K.; Behari, J.; Sen, P., Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment 1. **2008**; (b) Jiang, J.-Q.; Ashekuzzaman, S. M., Development Of Novel Inorganic Adsorbent For Water Treatment. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2012**, *1* (2), 191-199.
111. (a) Bhatnagar, A.; Sillanpää, M., Applications Of Chitin- And Chitosan-Derivatives For The Detoxification Of Water And Wastewater — A Short Review. *Advanced Colloid Interface Science*, **2009**, *152* (1–2), 26-38; (b) Bhatnagar, A.; Sillanpää, M., Utilization Of Agro-Industrial And Municipal Waste Materials As Potential Adsorbents For Water Treatment—A Review. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *157* (2–3), 277-296; (c) Bhatnagar, A.; Sillanpää, M., A Review Of Emerging Adsorbents For Nitrate Removal From Water. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *168* (2), 493-504.
112. Qu, X.; Alvarez, P. J. J.; Li, Q., Applications Of Nanotechnology In Water And Wastewater Treatment. *Water Research*, **2013**, *47* (12), 3931-3946.
113. Glaze, W. H., Drinking-Water Treatment With Ozone. *Environmental Science Technology*, **1987**, *21* (3), 224-230.
114. Esplugas, S.; Gimenez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodriguez, M., Comparison Of Different Advanced Oxidation Processes For Phenol Degradation. *Water Research*, **2002**, *36* (4), 1034-1042.

115. Gelover, S.; Mondragon, P.; Jimenez, A., Titanium Dioxide Sol-Gel Deposited Over Glass And Its Application As A Photocatalyst For Water Decontamination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **2004**, *165* (1-3), 241-246.
116. Evans, F. L., *Ozone in water and wastewater treatment*. Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, Mich., 1972.
117. Rodriguez-Gonzalez, V.; Ruiz-Gomez, M. A.; Torres-Martinez, L. M.; Zanella, R.; Gomez, R., Sol-Gel Silver Hexatitanates As Photocatalysts For The 4-chlorophenol Decomposition. *Catalysis Today*, **2009**, *148* (1-2), 109-114.
118. (a) Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today*, **1999**, *53* (1), 115-129; (b) Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Pichat, P., Heterogeneous photocatalysis : An Emerging Technology For Water Treatment. *Catalysis Today*, **1993**, *17* (1-2), 7-20; (c) Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, **2005**, *34* (1-4), 49-65.
119. Gaya, U. I. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids, USA, 2007.
120. Gileadi, E., *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists*. VCH, New York, 1993.
121. Zetterling, C.; Ostling, M., Advantages of SiC. *Process Technology for Silicon Carbide devices*, **2002**, *2*.
122. (a) Brus, L. E., Electron-Electron And Electron-Hole Interactions In Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence Of The Lowest Excited Electronic State. *The Journal of Chemical Physics*, **1984**, *80* (9), 4403-4409; (b) O'Neil, M.; Marohn, J.; McLendon, G., Dynamics Of Electron-Hole Pair Recombination In Semiconductor Clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94* (10), 4356-4363.
123. Mo, S.-D.; Ching, W. Y., Electronic And Optical Properties Of Three Phases Of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, And Brookite. *Physics Reviews B*, **1995**, *51* (19), 13023-13032.
124. (a) Zhang, C.; Chen, S.; Tian, H.; Huang, Y.; Huo, Z.; Dai, S.; Kong, F.; Sui, Y., Experimental Investigation of Back Electron Transfer and Band Edge Shift in Dyed TiO₂ Electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115* (17), 8653-8657; (b) Carter, E.; Carley, A. F.; Murphy, D. M., Free-Radical Pathways In The Decomposition Of Ketones Over Polycrystalline TiO₂: The Role Of Organoperoxy Radicals. *Chemphyschem*, **2007**, *8* (1), 113-123.
125. Morita, M.; Yoshinaga, J.; Edmonds, J. S., The Determination Of Mercury Species In Environmental And Biological Samples. *Pure and Applied Chemistry*, **1998**, *70* (8), 1585-1615.
126. Yang, Y.; Huang, Z.; Nogami, M.; Tanemura, M.; Yamaguchi, K.; Li, Z.-Y.; Zhou, F.; Huang, Y.-P., Preparation of Gold Nano-Cones as Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors for Molecule Detection. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2011**, *11* (12), 10930-10934.
127. Liu, W.-T., Nanoparticles and their biological and environmental applications. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2006**, *102* (1), 1-7.
128. Tian, H.; Hu, L.; Zhang, C.; Chen, S.; Sheng, J.; Mo, L.; Liu, W.; Dai, S., Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a highly crystallized mesoporous TiO₂ electrode modified by boron doping. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21* (3), 863-868.
129. Bandala, E. R.; Gelover, S.; Leal, M. T.; Arancibia-Bulnes, C.; Jimenez, A.; Estrada, C. A., Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*, **2002**, *76* (2-4), 189-199.
130. Denkwitz, Y.; Makosch, M.; Geserick, J.; Hoermann, U.; Selve, S.; Kaiser, U.; Huesing, N.; Behm, R. J., Influence of the crystalline phase and surface area of the TiO₂ support on the CO oxidation activity of mesoporous Au/ TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2009**, *91* (1-2), 470-480.

131. Xu, A.-W.; Gao, Y.; Liu, H.-Q., The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Catalysis*, **2002**, *207* (2), 151-157.
132. (a) Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. R., Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114* (2), 783-792; (b) Diamandescu, L.; Vasiliu, F.; Tarabasanu-Mihaila, D.; Feder, M.; Vlaicu, A. M.; Teodorescu, C. M.; Macovei, D.; Enculescu, I.; Parvulescu, V.; Vasile, E., Structural And Photocatalytic Properties Of Iron And Europium-Doped TiO₂ Nanoparticles Obtained Under Hydrothermal Conditions. *Materials Chemistry and Physics*, **2008**, *112* (1), 146-153; (c) Yang, Y.; Zhang, C.; Xu, Y.; Wang, H.; Li, X.; Wang, C., Electrospun Er: TiO₂ Nanofibrous Films As Efficient Photocatalysts Under Solar Simulated Light. *Materials Letters*, **2010**, *64* (2), 147-150.
133. Hung, W.-C.; Fu, S.-H.; Tseng, J.-J.; Chu, H.; Ko, T.-H., Study On Photocatalytic Degradation Of Gaseous Dichloromethane Using Pure And Iron Ion-Doped TiO₂ Prepared By The Sol-Gel Method. *Chemosphere* **2007**, *66* (11), 2142-2151.
134. (a) Li, W.-X.; Hu, L.-H.; Dai, S.-Y., Core-Shell Structure of Y₂O₃/ TiO₂ for Use in Dye Sensitized Solar Cells. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2011**, *27* (10), 2367-2372; (b) Maye, M. M.; Luo, J.; Han, L.; Kariuki, N. N.; Zhong, C. J., Synthesis, Processing, Assembly And Activation Of Core-Shell Structured Gold Nanoparticle Catalysts. *Gold Bulletin*, **2003**, *36* (3), 75-83.
135. (a) Wong, A. S., Crosby, D.G., *Photolysis of pentachlorophenol in water*. New York, 1978; Vol. Plenum Press, New York, 1978, pp. 19-25; (b) Woolfson, M., *Materials, matter and particles: A brief history*. Imperial College Press 2010; (c) Agency, E. P., *Alternative Disinfectants and Oxidant Guidance Manual*. EPA, Ed. New York, 2001.
136. Ohyama, M.; Okumura, M.; Saitou, N. In *High Speed Data Control Circuit For Nanometric Electron Beam Lithography*, 1988; pp 246-252.
137. Zhang, J.; Xu, Q.; Feng, Z.; Li, M.; Li, C., Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *47* (9), 1766-1769.
138. Schwarz, J. A.; Contescu, C. I. *Surfaces of nanoparticles and porous materials*, New York, 1999.
139. (a) Koch, S. W., *Microscopic theory of semiconductors : Quantum kinetics, confinement, and lasers*. World Scientific, Singapore; River Edge, N.J., 1995; (b) Haus, J. W.; Zhou, H. S.; Honma, I.; Komiyama, H., Quantum Confinement In Semiconductor Heterostructure Nanometer-Size Particles. *Physics Reviews B*, **1993**, *47* (3), 1359-1365.
140. Chen, X.; Zhu, H.-Y.; Zhao, J.-C.; Zheng, Z.-F.; Gao, X.-P., Visible-Light-Driven Oxidation of Organic Contaminants in Air with Gold Nanoparticle Catalysts on Oxide Supports. *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *47* (29), 5353-5356.
141. Yang, L.; Hu, C.; Nie, Y.; Qu, J., Catalytic Ozonation of Selected Pharmaceuticals over Mesoporous Alumina-Supported Manganese Oxide. *Environmental Science Technology*, **2009**, *43* (7), 2525-2529.
142. Zhao, Q.; Li, M.; Chu, J.; Jiang, T.; Yin, H., Preparation, characterization of Au (or Pt)-loaded titania nanotubes and their photocatalytic activities for degradation of methyl orange. *Applied Surface Science*, **2009**, *255* (6), 3773-3778.
143. (a) Hu, J.; Chen, G.; Lo, I. M. C., Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, **2005**, *39* (18), 4528-4536; (b) Ó Dálaigh, C.; Corr, S. A.; Gun'ko, Y.; Connon, S. J., A Magnetic-Nanoparticle-Supported 4-N,N-Dialkylaminopyridine Catalyst: Excellent Reactivity Combined with Facile Catalyst Recovery and Recyclability. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *119* (23), 4407-4410.
144. (a) Shibata, H.; Ogura, T.; Mukai, T.; Ohkubo, T.; Sakai, H.; Abe, M., Direct Synthesis of Mesoporous Titania Particles Having a Crystalline Wall. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127* (47), 16396-16397; (b) Dozzi, M. V.; Saccomanni, A.; Selli, E., Cr(VI)

- photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 211–212 (0), 188-195.
145. (a) Ismail, A. A., Mesoporous PdO– TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 117–118 (0), 67-72; (b) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W.; Al-Sayari, S. A., Synthesis and photocatalytic properties of nanocrystalline Au, Pd and Pt photodeposited onto mesoporous RuO₂- TiO₂ nanocomposites. *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 431–432 (0), 62-68.
146. Thiruvenkatachari, R.; Vigneswaran, S.; Moon, I., A review on UV/ TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2008**, 25 (1), 64-72.
147. Han, F.; Kambala, V. S. R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 359 (1–2), 25-40.
148. Tada, H.; Kiyonaga, T.; Naya, S.-i., Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide. *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38 (7), 1849-1858.
149. (a) Kamat, P. V.; Meisel, D., Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current Opinion in Colloid Interface Science*, **2002**, 7 (5–6), 282-287; (b) Kamat, P. V., Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106 (32), 7729-7744; (c) Kowalska, E.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C.; Hupka, J.; Belloni, J., Modification of Titanium Dioxide with Platinum Ions and Clusters: Application in Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112 (4), 1124-1131; (d) El-Kemary, M.; Abdel-Moneam, Y.; Madkour, M.; El-Mehasseb, I., Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. *Journal of Luminescence*, **2011**, 131 (4), 570-576.
150. (a) Moores, A.; Goettmann, F., The Plasmon Band In Noble Metal Nanoparticles: An Introduction To Theory And Applications. *New Journal of Chemistry*, **2006**, 30 (8), 1121-1132; (b) Brus, L., Noble Metal Nanocrystals: Plasmon Electron Transfer Photochemistry and Single-Molecule Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41 (12), 1742-1749.
151. (a) Debeila, M. A.; Raphulu, M. C.; Mokoena, E.; Avalos, M.; Petranovskii, V.; Coville, N. J.; Scurrrell, M. S., The influence of gold on the optical properties of sol–gel derived titania. *Materials Science and Engineering: A*, **2005**, 396 (1–2), 70-76; (b) Mizukoshi, Y.; Makise, Y.; Shuto, T.; Hu, J.; Tominaga, A.; Shironita, S.; Tanabe, S., Immobilization Of Noble Metal Nanoparticles On The Surface Of TiO₂ By The Sonochemical Method: Photocatalytic Production Of Hydrogen From An Aqueous Solution Of Ethanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, 14 (3), 387-392.
152. Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W., Mesostructured Pt/ TiO₂ Nanocomposites as Highly Active Photocatalysts for the Photooxidation of Dichloroacetic Acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115 (13), 5784-5791.
153. Carneiro, J.; Yang, C.-C.; Moma, J.; Moulijn, J.; Mul, G., How Gold Deposition Affects Anatase Performance in the Photo-catalytic Oxidation of Cyclohexane. *Catalysis Letters*, **2009**, 129 (1-2), 12-19.
154. (a) Li, G.; Zhu, X.; Tang, X.; Song, W.; Yang, Z.; Dai, J.; Sun, Y.; Pan, X.; Dai, S., Doping and annealing effects on ZnO: Cd thin films by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, **2011**, 509 (14), 4816-4823; (b) Bokhimi, X.; Zanella, R., Crystallite size and morphology of the phases in Au/ TiO₂ and Au/Ce- TiO₂ catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111 (6), 2525-2532; (c) Bokhimi, X.; Zanella, R.; Angeles-Chavez, C., Rutile-Supported Ir, Au, and Ir Au Catalysts for CO Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114 (33), 14101-14109.

155. (a) Armer, B.; Schmidbaur, H., Organogold Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **1970**, *9* (2), 101-113; (b) Schmidbaur, H., Ist Gold-Chemie Aktuell? *Angewandte Chemie International Edition*, **1976**, *88* (24), 830-843.
156. Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A.; Wells, P. B., Hydrogenation over supported gold catalysts. *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, **1973**, (13), 444b-445.
157. McIntosh, D.; Ozin, G. A., Direct Synthesis Using Gold Atoms. Monodioxigen Gold, Au(O₂). *Inorganic Chemistry*, **1976**, *15* (11), 2869-2871.
158. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N., Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0° C. *Chemistry Letters*, **1987**, *16* (2), 405-408.
159. Haruta, M., *Catalysis and applications of gold nanoparticles*. Cattech, **2002**; Vol. 145, p 31-38.
160. Thompson, D. T., Using gold nanoparticles for catalysis. *Nano Today*, **2007**, *2* (4), 40-43.
161. Zhu, H.; Chen, X.; Zheng, Z.; Ke, X.; Jaatinen, E.; Zhao, J.; Guo, C.; Xie, T.; Wang, D., Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Chemical Communications*, **2009**, (48), 7524-7526.
162. Pugazhenthiran, N.; Sathishkumar, P.; Murugesan, S.; Anandan, S., Effective degradation of acid orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, *168* (3), 1227-1233.
163. Haruta, M., Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, **1997**, *36* (1), 153-166.
164. Frey, K.; Pető, G.; Josepovits, K. V.; Guzzi, L., Gold catalysts for the abatement of environmentally harmful materials: Modeling the structure dependency. *Vacuum* **2012**, *86* (6), 745-749.
165. Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Tyuliev, G., Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, **2007**, *263* (1-2), 32-38.
166. Guzzi, L.; Beck, A.; Pászti, Z., Gold catalysis: Effect of particle size on reactivity towards various substrates. *Catalysis Today*, **2012**, *181* (1), 26-32.
167. Du, L.; Furube, A.; Yamamoto, K.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M., Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold- TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113* (16), 6454-6462.
168. Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B., Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄. *Journal of Catalysis*, **1993**, *144* (1), 175-192.
169. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S., Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, **1989**, *115* (2), 301-309.
170. Okumura, M.; Tanaka, K.; Ueda, A.; Haruta, M., The reactivities of dimethylgold(III)β-diketone on the surface of TiO₂: A novel preparation method for Au catalysts. *Solid State Ionics*, **1997**, *95* (1-2), 143-149.
171. (a) Li, J.; Zeng, H. C., Preparation of Monodisperse Au/ TiO₂ Nanocatalysts via Self-Assembly. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (18), 4270-4277; (b) Kobayashi, T.; Haruta, M.; Tsubota, S.; Sano, H.; Delmon, B., Thin films of supported gold catalysts for CO detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1990**, *1* (1-6), 222-225.
172. Tian, B.; Zhang, J.; Tong, T.; Chen, F., Preparation of Au/TiO₂ catalysts from Au(I)-thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, *79* (4), 394-401.

173. Daniel M. C., A., D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, **2004**, *104*, 293-346.
174. Astruc, D., *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons, New York, 2008.
175. Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Louis, C., Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106* (31), 7634-7642.
176. (a) Cai, H. M.; Ren, S. Z.; Wang, M.; Jia, C. Y., Preparation and Properties of Monodisperse SnO₂ Hollow Micro/Nano Spheres. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2013**, *29* (4), 881-888; (b) Chen F. X., F. W. Q., Zhou, T. Y., Huang W. H., Core-Shell Nanospheres (HP-Fe₂O₃@ TiO₂) with Hierarchical Porous Structures and Photocatalytic Properties. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2013**, *29* (1), 167-175; (c) He, Q.; Zhang, Z.; Xiong, J.; Xiong, Y.; Xiao, H., A novel biomaterial — Fe₃O₄: TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. *Optical Materials*, **2008**, *31* (2), 380-384.
177. Wang, C.-C.; Ying, J. Y., Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, **1999**, *11* (11), 3113-3120.
178. Mirkhani, V., Tangestaninejad, M., Habibi, M. H., Photocatalytic degradation of azo dyes catalyzed by Ag-doped TiO₂ photocatalyst. *Journal of Iranian Chemical Society*, **2008**, *6* (3), 578-587.
179. Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V., Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of TiO₂-Au Composite Nanoparticles. *Langmuir*, **2003**, *19* (2), 469-474.
180. (a) Ettinger, M.; Ruchhoft, C.; Lishka, R., Sensitive 4-Aminoantipyrine Method for Phenolic Compounds. *Analytical Chemistry*, **1951**, *23* (12), 1783-1788; (b) Fiamegos, Y.; Stalikas, C.; Pilidis, G., 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis: Study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, **2002**, *467* (1-2), 105-114.
181. (a) El-Aneed, A.; Cohen, A.; Banoub, J., Mass Spectrometry, Review of the Basics: Electrospray, MALDI, and Commonly Used Mass Analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2009**, *44* (3), 210-230; (b) Glish, G. L.; Vachet, R. W., The basics of mass spectrometry in the twenty-first century. *Nature Reviews Drug Discovery*, **2003**, *2* (2), 140-150.
182. Collier, R. O.; Hummel, T. J., *Experimental design and interpretation*. McCutchan Pub. Corp., Berkeley, Calif., 1977.
183. Wolfram Research, I. *Mathematica*, Wolfram Research, Inc. , Champaign, Illinois, 2015.
184. Gung, B. W.; Xue, X., Asymmetric Transition States Of Allylation Reaction: An Ab Initio Molecular Orbital Study. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, *12* (21), 2955-2959.
185. Ozga, K.; Oyama, M.; Szota, M.; Nabialek, M.; Kityk, I. V.; Slezak, A.; Umar, A. A.; Nouneh, K., Photoinduced Absorption Of Ag Nanoparticles Deposited On ITO Substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, **2011**, *509*, S424-S426.
186. Epifani, M.; Giannini, C.; Tapfer, L.; Vasanelli, L., Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, **2000**, *83* (10), 2385-2393.
187. Peng, S.; Sun, S., Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *119* (22), 4233-4236.
188. Jenkins, R.; Fawcett, T. G.; Smith, D. K.; Visser, J. W.; Morris, M. C.; Frevel, L. K., JCPDS — International Centre for Diffraction Data Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction. *Powder Diffraction*, **1986**, *1* (02), 51-63.

189. Asnaashari, E. H., Rahdar, A., Arabi, H., Preparation of Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles and Investigation their Magnetic Properties. *International Journal of Science and Engineering Investigations*, **2012**, 1 (3), 70-72.
190. Zachariasen, W., A General Theory Of X-Ray Diffraction In Crystals. *Acta Crystallographica*, **1967**, 23 (4), 558-564.
191. Bouattour, S.; do Rego, A. M. B.; Ferreira, L. F. V., Photocatalytic activity of Li⁺-Rb⁺-Y³⁺ doped or codoped TiO₂ under sunlight irradiation. *Materials Research Bulletin*, **2010**, 45 (7), 818-825.
192. He, Q. H.; Zhang, Z. X.; Xiong, J. W.; Xiong, Y. Y.; Xiao, H., A novel biomaterial - Fe₃O₄: TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. *Optical Materials*, **2008**, 31 (2), 380-384.
193. Rao, K. V. K., Nagender Naidu, S. V., Iyengar, L., *Journal of American Ceramic Society*, **1970**, 53, 124.
194. Adachi, M., Nakagawa, K., Murata, Y., Kishida, M., Hiro, M., Susa, K., Adachi, J., Jiu J., Uchida, F., Utilization of Nanoparticles Produced by Aqueous-Solution Methods – Formation of Acid Sites on CeO₂- TiO₂ Composite and 1-D TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells. In *Smart Nanoparticles Technology*, Hashim, D. A., Ed. 2012.
195. Rengaraj, S.; Venkataraj, S.; Yeon, J.-W.; Kim, Y.; Li, X. Z.; Pang, G. K. H., Preparation, characterization and application of Nd- TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2007**, 77 (1-2), 157-165.
196. Cao, G. Nanostructures & nanomaterials synthesis, properties & applications. Wiley, USA, 2008.
197. Chen, C. T., Fe₃O₄/ TiO₂ Core/Shell Nanoparticles As Affinity Probes For The Analysis Of Phosphopeptides Using TiO₂ Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **2005**, 77 (18), 5912-5919.
198. Sawanta, M. S. C., Popatrao, B. N., Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT- TiO₂ Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties. *ECS Journal Of Solid State Science And Technology*, **2012**, 1 (2), M15-M23.
199. Rahulan, K. M. G., S.; Aruna, P., Synthesis And Optical Limiting Studies Of Au-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **2011**, 2 (2).
200. Uzan, J.-P.; Leclercq, B., *The natural laws of the universe : Understanding fundamental constants*. Springer ; Published in association with Praxis Pub., Berlin; New York; Chichester, UK, 2008.
201. (a) Sobana, N., Muruganadham, M., Swaminathan, M., Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, **2006**, 258, 124-132; (b) Costa, A. L.; Ballarin, B.; Spegni, A.; Casoli, F.; Gardini, D., Synthesis Of Nanostructured Magnetic Photocatalyst By Colloidal Approach And Spray-Drying Technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 388 (1), 31-39.
202. (a) Huerta-Aguilar, C. A., Pandiyan, T., Arenas-Alatorre, J. A., Singh, N., Oxidation Of Phenols By TiO₂-Fe₃O₄-M (M=Ag or Au) Hybrid Composites Under Visible Light. *Separation and Purification Technology*, **2015**, 149, 265-278; (b) Schaadt, D. M.; Feng, B.; Yu, E. T., Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **2005**, 86 (6), 063106.
203. Guo, M., Du, J., First-Principles Study Of Electronic Structures And Optical Properties Of Cu, Ag, And Au-Doped Anatase TiO₂. *Physica B-Condensed Matter*, **2012**, 407 (6).
204. Chang, S., Liu, W., Surface Doping Is More Beneficial Than Bulk Doping To The Photocatalytic Activity Of Vanadium-Doped TiO₂. *applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, 101 (3-4), 333-342.

205. (a) Huerta-Aguilar, C., Talamntes-Gomez, J. M., Pandiyan, T., Camacho-Arroyo, I., Gonzalez-Arenas, A., Narayanan, J., Srivastava, R., Synthesis and spectral properties of Au complexes: luminiscence properties and their non covalent DNA binding studies. *Applied Organometallic Chemistry*, **2013**, 27, 578-587; (b) Catalano, V. J.; Etogo, A. O., Preparation of Au(I), Ag(I), and Pd(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes Utilizing a Methylpyridyl-Substituted NHC Ligand. Formation of a Luminescent Coordination Polymer *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46 (14), 5608-5615.
206. (a) Eustis, S.; El-Sayed, M. A., Why Gold Nanoparticles Are More Precious Than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance And Its Enhancement Of The Radiative And Nonradiative Properties Of Nanocrystals Of Different Shapes. *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35 (3), 209-217; (b) Malinsky, M. D.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P., Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123 (7), 1471-1482.
207. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B., Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Natural Materials*, **2011**, 10 (12), 911-921.
208. Tobaldi, D. M.; Skapin, A. S.; Pullar, R. C.; Seabra, M. P.; Labrincha, J. A., Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase Composition, Optical Properties, And Photocatalytic Activity. *Ceramics International*, **2013**, 39 (3), 2619-2629.
209. Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., Hashib, M. A., Influence Of Parameters On The Heterogeneous Photocatalytic Degradation Of Pesticides And Phenolic Contaminants In Wastewater: A Short Review. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92, 311-330.
210. Piscopo, A.; Robert, D.; Weber, J. V., Influence of pH And Chloride Anion On The Photocatalytic Degradation Of Organic Compounds: Part I. Effect On The Benzamide And Para-Hydroxybenzoic Acid in TiO₂ Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 35 (2), 117-124.
211. Preocanin, T.; Kallay, N., Point Of Zero Charge And Surface Charge Density Of TiO₂ In Aqueous Electrolyte Solution As Obtained By Potentiometric Mass Titration. *Croatica Chemica Acta*, **2006**, 79 (1), 95-106.
212. Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A., Heterogeneous Photocatalytic Degradation Of Phenols In Wastewater: A Review On Current Status And Developments. *Desalination*, **2010**, 261 (1-2), 3-18.
213. Zhang, Y.; Yu, X.; Jia, Y.; Jin, Z.; Liu, J.; Huang, X., A Facile Approach for the Synthesis of Ag-Coated Fe₃O₄@ TiO₂ Core/Shell Microspheres as Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2011**, 2011 (33), 5096-5104.
214. Che, M.; Tench, A. J., Characterization and Reactivity of Mononuclear Oxygen Species on Oxide Surfaces. In *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. P.; Paul, B. W., Eds. Academic Press, 1982; Vol. Volume 31, pp 77-133.
215. (a) Benabbou, A. K.; Derriche, Z.; Felix, C.; Lejeune, P.; Guillard, C., Photocatalytic Inactivation Of Escherischia Coli: Effect Of Concentration of TiO₂ and Microorganism, Nature, And Intensity of UV Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, 76 (3-4), 257-263; (b) Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R., Photocatalytic Degradation Of Azo Dye Acid Red 14 In Water: Investigation Of The Effect Of Operational Parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 157 (1), 111-116.
216. Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffmann, M. R., The Role Of Metal-Ion Dopants In Quantum-Sized TiO₂-Correlation Between Photoreactivity And Charge-Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98 (51), 13669-13679.
217. (a) Orlov, A.; Chan, M. S.; Jefferson, D. A.; Zhou, D.; Lynch, R. J.; Lambert, R. M., Photocatalytic Degradation of Water-Soluble Organic Pollutants on TiO₂ Modified with Gold

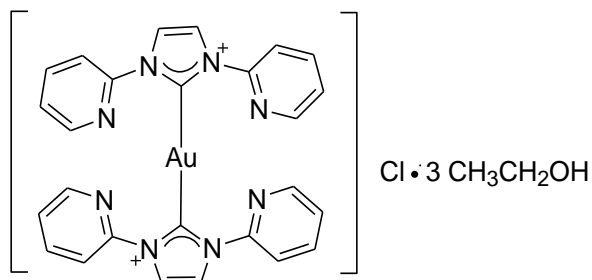
- Nanoparticles. *Environmental Technology*, **2006**, *27* (7), 747-752; (b) Oros-Ruiz, S.; Pedraza-Avella, J. A.; Guzmán, C.; Quintana, M.; Moctezuma, E.; del Angel, G.; Gómez, R.; Pérez, E., Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO₂. *Topics in Catalysis*, **2011**, *54* (8-9), 519-526; (c) Wongwisate, P.; Chavadej, S.; Gulari, E.; Sreethawong, T.; Rangsunvigit, P., Effects Of Monometallic And Bimetallic Au–Ag Supported On Sol–Gel TiO₂ On Photocatalytic Degradation Of 4-chlorophenol And Its Intermediates. *Desalination*, **2011**, *272* (1–3), 154-163.
218. (a) Krasner, S. W.; Mitch, W. A.; McCurry, D. L.; Hanigan, D.; Westerhoff, P., Formation, Precursors, Control, And Occurrence Of Nitrosamines In Drinking Water: A Review. *Water Research*, **2013**, *47* (13), 4433-4450; (b) Lau, T. K.; Chu, W.; Graham, N. J. D., The Aqueous Degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of Reaction Mechanisms via Dimerization and Mineralization. *Environmental Science and Technology*, **2007**, *41* (2), 613-619.
219. (a) Gattrell, M.; Kirk, D. W., A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, **1993**, *140* (6), 1534-1540; (b) Trabelsi, F.; AitLyazidi, H.; Ratsimba, B.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H.; Fabre, P. L.; Berlan, J., Oxidation Of Phenol In Wastewater By Sonoelectrochemistry. *Chemical Engineering Science*, **1996**, *51* (10), 1857-1865.
220. Su, R.; Tiruvalam, R.; He, Q.; Dimitratos, N.; Kesavan, L.; Hammond, C.; Lopez-Sanchez, J. A.; Bechstein, R.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Besenbacher, F., Promotion of Phenol Photodecomposition over TiO₂ Using Au, Pd, and Au–Pd Nanoparticles. *ACS Nano*, **2012**, *6* (7), 6284-6292.
221. Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Tanaka, M.; Itaya, A., Heterogeneous Photocatalytic Decomposition Of Phenol Over TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1985**, *58* (7), 2015-2022.
222. (a) Ganiev, I. M.; Timergazin, K. K.; Shereshovets, V. V.; Grigor'ev, I. A.; Tolstikov, G. A., Interaction of chlorine dioxide with nitroxyl radicals. *Russian Chemical Bulletin*, **2001**, *50* (4), 614-619; (b) Ganiev, I. M.; Suvorkina, E. S.; Kabal'nova, N. N., Reaction of chlorine dioxide with phenol. *Russian Chemical Bulletin*, **2003**, *52* (5), 1123-1128.
223. (a) Becke, A. D., Density-Functional Thermochemistry .3. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, **1993**, *98* (7), 5648-5652; (b) Becke, A. D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic-Behavior. *Physical Reviews A*, **1988**, *38* (6), 3098-3100.
224. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley and Sons, NY, 1986.
225. M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; J. A. Jr. Montgomery; T. Vreven; K. N. Kudin; J. C. Burant; J. M. Millam; S. S. Iyengar; J. Tomasi; V. Barone; B. Mennucci; M. Cossi; G. Scalmani; N. Rega; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Hada, M.; Ehara, K. T.; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; M. Klene; X. Li; J. E. Knox; H. P. Hratchian; J. B. Cross; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; P. Y. Ayala; K. Morokuma; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; V. G. Zakrzewski; S. Dapprich; A. D. Daniels; M. C. Strain; O. Farkas; D. K. Malick; A. D. Rabuck; K. Raghavachari; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; Q. Cui; A. G. Baboul; S. Clifford; J. Cioslowski; B. B. Stefanov; G. Liu; A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R. L. Martin; D. J. Fox; T. Keith; M. A. Al-Laham; C. Y. Peng; A. Nanayakkara; M. Challacombe; P. M. W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; C. Gonzalez; J. A. Pople, *Gaussian 09, Gaussian Inc. Wallingford, CT.*, 2004.
226. (a) Xu, Z. F.; Lin, M. C., Computational study on the mechanism and rate constant for the C₆H₆+C₆H₅NO reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, *109* (40), 9054-9060; (b) Choi, Y. M.; Park, J.; Lin, M. C., Experimental And Computational Studies Of The Kinetics And

- Mechanisms for C₆H₅ Reactions With Acetone-h(6) and -d(6). *Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, *107* (39), 7755-7761; (c) Tokmakov, I. V.; Lin, M. C., Kinetics and mechanism of the OH+C₆H₆ reaction: A Detailed Analysis With First-Principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, *106* (46), 11309-11326; (d) Cerkovnik, J.; Erzen, E.; Koller, J.; Plesnicar, B., Evidence for HOOO Radicals In The Formation Of Alkyl Hydrotrioxides (ROOOH) And Hydrogen Trioxide (HOOOH) In The Ozonation Of C-H Bonds In Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124* (3), 404-409.
227. (a) Job, D.; Dunford, H. B., Substituent Effect on the Oxidation of Phenols and Aromatic Amines by Horseradish Peroxidase Compound I. *European Journal of Biochemistry*, **1976**, *66* (3), 607-614; (b) Tratnyek, P. G.; Hoigné, J., Kinetics Of Reactions Of Chlorine Dioxide (OCIO) In Water—II. Quantitative Structure-Activity Relationships For Phenolic Compounds. *Water Research*, **1994**, *28* (1), 57-66.
228. McDaniel, D. H.; Brown, H. C., An Extended Table of Hammett Substituent Constants Based on the Ionization of Substituted Benzoic Acids. *The Journal of Organic Chemistry*, **1958**, *23* (3), 420-427.
229. Parra, S.; Olivero, J.; Pacheco, L.; Pulgarin, C., Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2003**, *43* (3), 293-301.
230. Huerta-Aguilar, C. A., Narayanan, J., Singh, N., Pandiyan, T., Kinetics And Mechanism For The Oxidation Of Anilines By ClO₂: A Combined Experimental And Computational Study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2014**, *27* (5), 440-449.
231. Montgomery, D. C.; Runger, G. C., *Applied statistics and probability for engineers*. John Wiley & Sons: New York, 1994.
232. Cao, L.; Gao, Z.; Suib, S. L.; Obee, T. N.; Hay, S. O.; Freihaut, J. D., Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration. *Journal of Catalysis*, **2000**, *196* (2), 253-261.
233. Pal, M.; García Serrano, J.; Santiago, P.; Pal, U., Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111* (1), 96-102.

Apéndice 1.

1.1 Análisis de influencia del estado de oxidación de Ag y Au en propiedades químicas

Complejo $[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$



Caracterización: Análisis elemental para $[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$; $([\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{Au}]\text{Cl}\cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$; Calcd: C, 47.15; H, 4.70; N, 13.75. Encontrado: C, 47.90; H, 4.35; N, 14.96. IR (KBr, cm^{-1}): 3300 (O-H, alcohol), 3061-2866 (C-H, pyridyl), 1715 (C=N, pyridyl), 1468-1434 (C=C; C=N, imidazole), 768 (C-H).

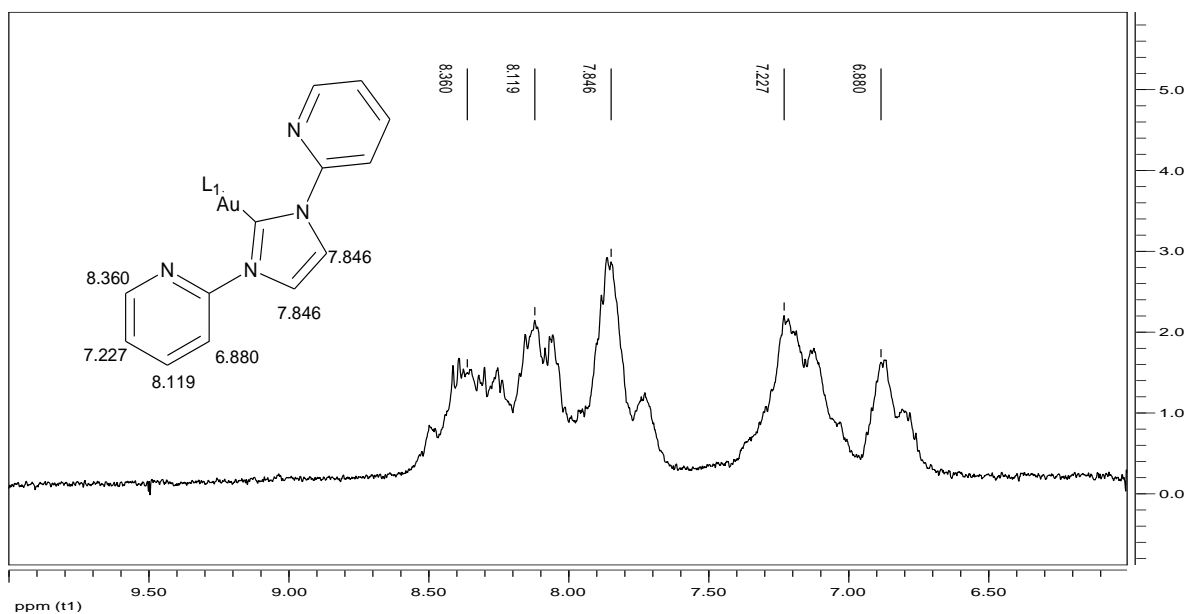


Figura 1. ^1H NMR para $[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$, (300 MHz, acetone- d_6) δ (ppm)= 6.88-8.36 (m, 16H, pyridyl; s, 4H, imidazole)

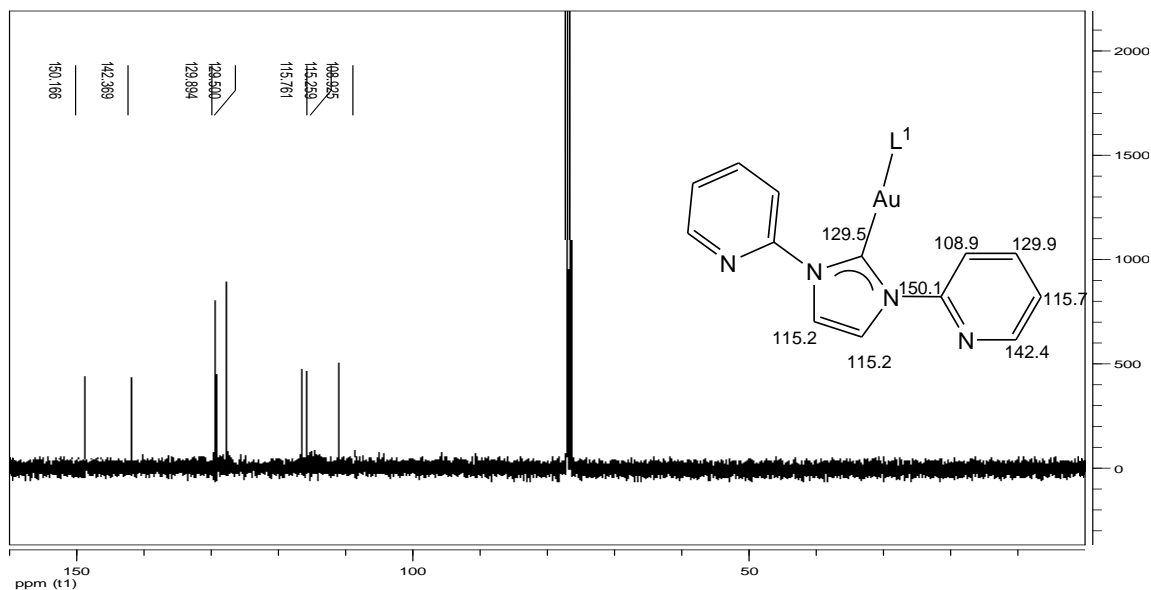


Figura 2. ^{13}C NMR para $[\text{Au}(\text{L}^1)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$, (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 115(t)-129(s) (imidazole); 108(d), 115(d), 129(d), 142(d), 150(s) (m, pyridyl)

D:\Xc\albur\data\U\SA\FAB\OT9157_1
REALIZO MARGARITA GUZMAN

3/7/2013 12:42:17 PM

CLX112

OT9157_1 #1-4 RT: 0.00-0.67 AV: 4 NL: 3.22E6

T: + c FAB Full ms [49.50-1000.50]

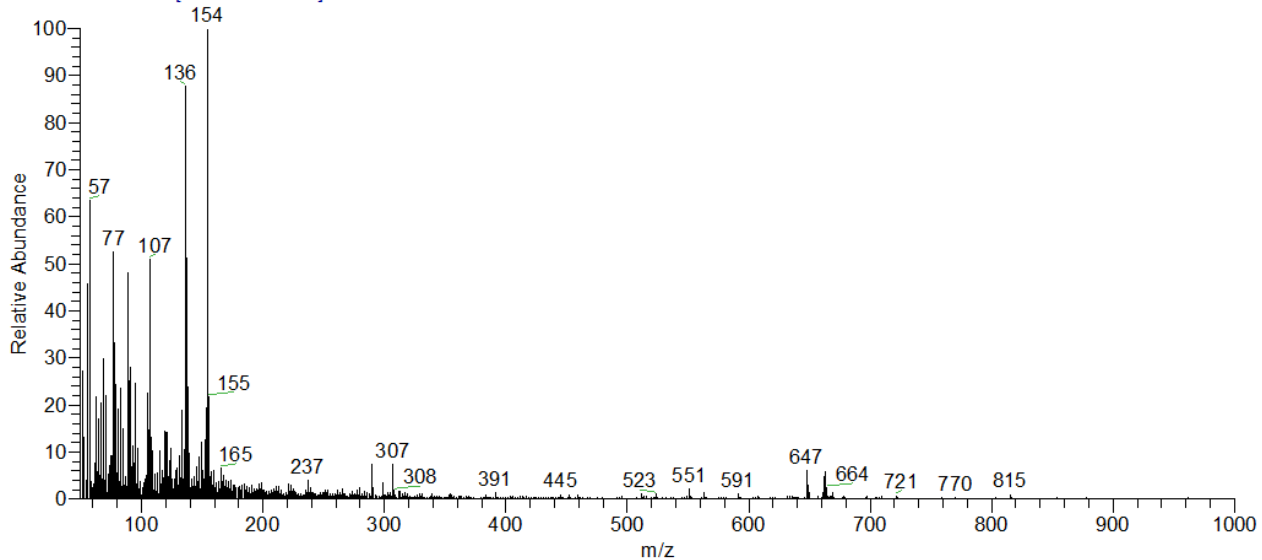
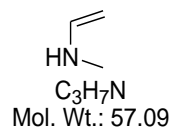
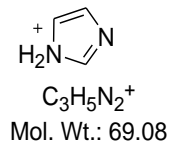
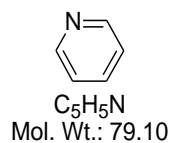
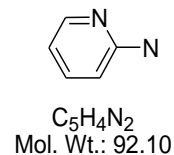
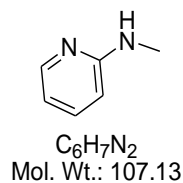
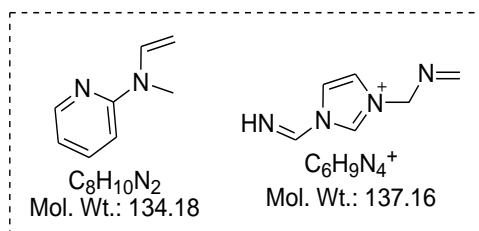
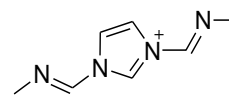
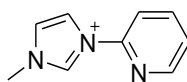
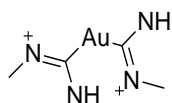
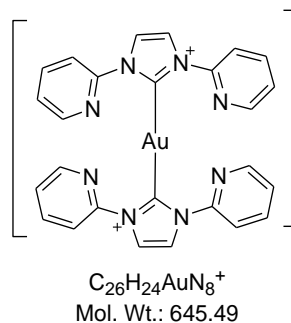
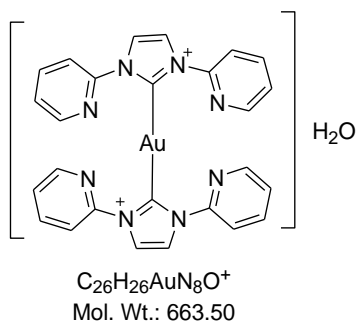
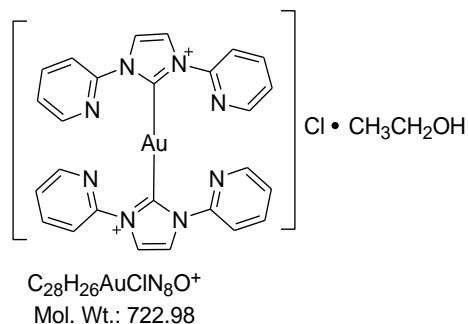
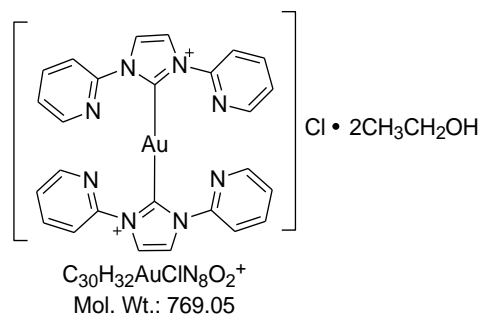
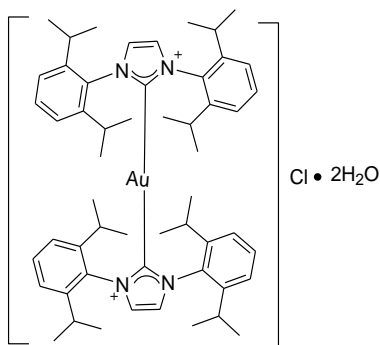


Figura 3. Experimental Espectrometría de Masas para $[\text{Au}(\text{L}^1)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$. FAB-MS (m/z %): 815 $[\text{M}^+, \text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{AuClN}_8\text{O}_3]^+$, 663(6.0%) $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{AuN}_8\text{O}]^+$, 309(12.0 %) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{AuN}_4]^+$, 153(100%) $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_4]^+$, 136(90.0 %) $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_4]^+$, 107(54.0 %) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2]^+$, 57(66.0 %) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$.

MS Fragmentaciones of $[\text{Au}(\text{L}_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$



Complejo $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Caracterización: Elemental análisis para $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $([\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Au}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$; Calcd.: C, 62.03; H, 7.33; N, 5.36. Encontrado: C, 60.95; H, 6.41; N, 5.23. IR (KBr, cm^{-1}): 3281 (O-H, water), 2967 (C-H, benzene), 2931 (C-H, isopropyl), 1544 (C=C; C=N, imidazole), 756 (C-H).

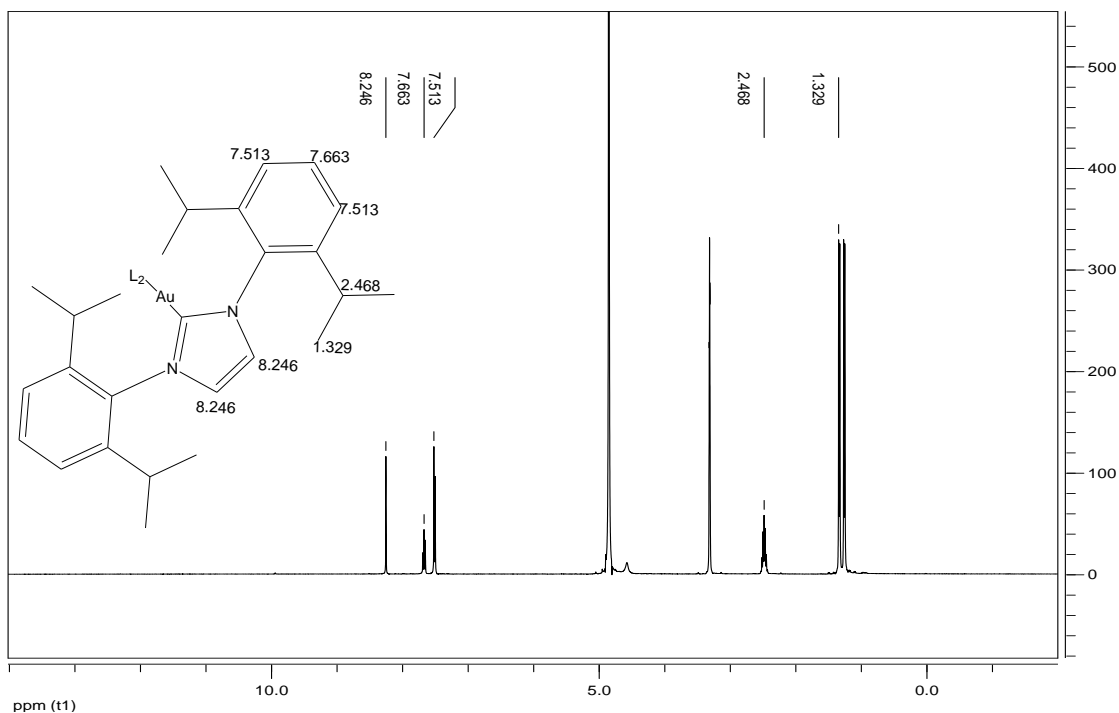


Figura 4. ^1H NMR para $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Varian 300 MHz, acetone- d_6) δ (ppm)= 1.32 (d, 48H, isopropyl), 2.46 (m, 8H, isopropyl), 7.51-7.66 (m, 12H, benzene ring), 8.24 (s, 4H, imidazole).

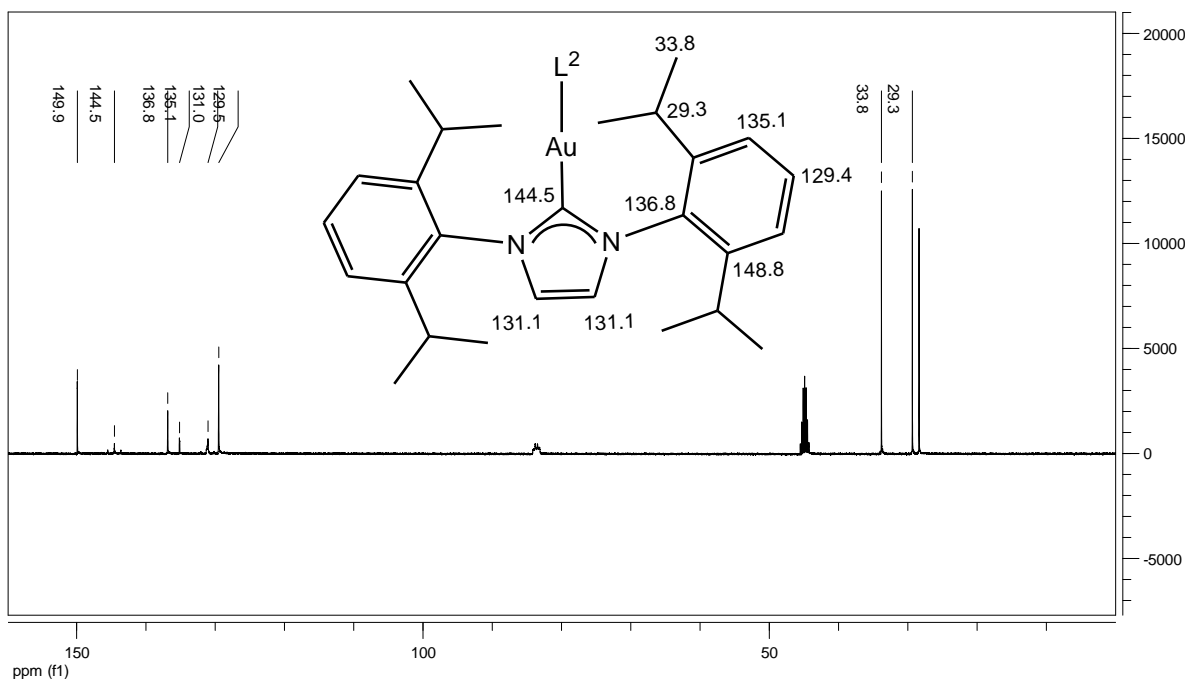


Figura 5. ^{13}C NMR para $[\text{Au}(\text{L}^2)]\text{Cl}\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (Varian 300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 29(d),33(q), (isopropyl); 131(t), 144(s),(imidazole); 129(d), 135(d), 136(s), 148(d) (benzene ring).

D:\xcalibur\data\USA\FAB\OT6912_1

10/17/2011 3:01:02 PM

CIPP01

OT6912_1 #1-4 RT: 0.00-0.71 AV: 4 NL: 1.53E8

T: +c FAB Full ms [49.50-1200.50]

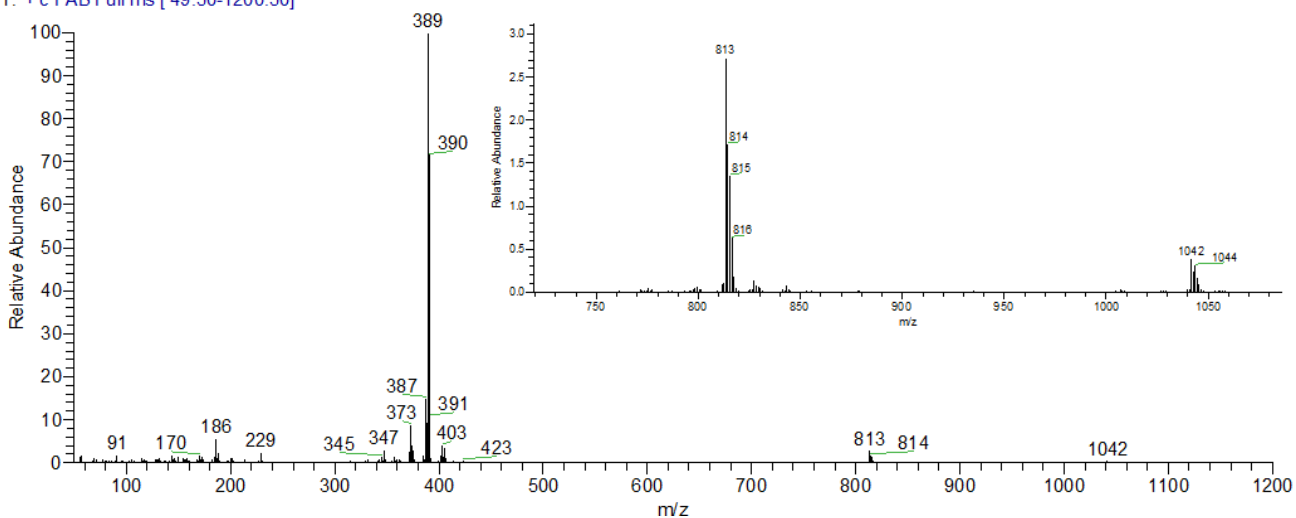
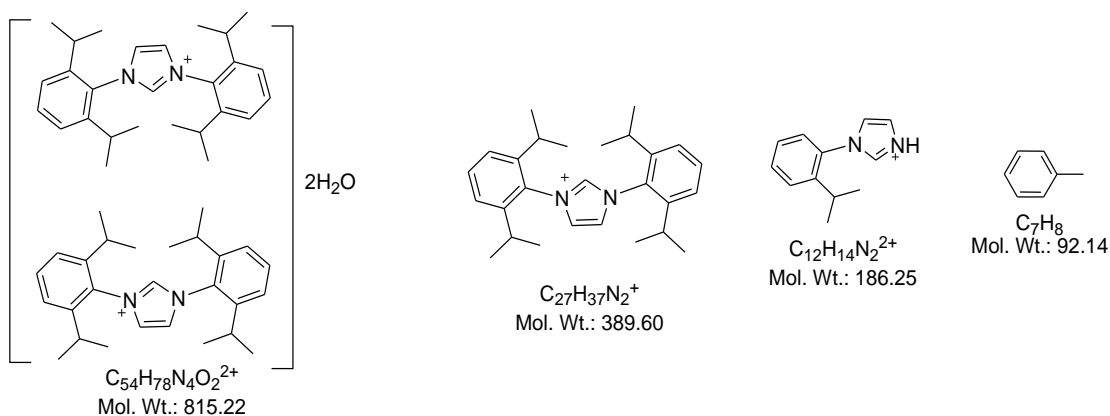
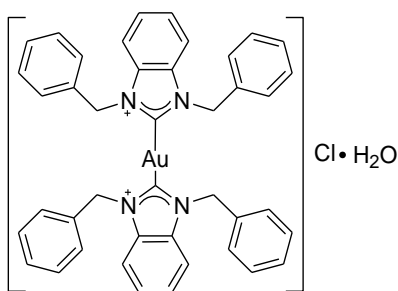


Figura 6. Experimental Espectrometría de Masas para $[\text{Au}(\text{L}^2)]\text{Cl}\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. FAB-MS (m/z %): 1042 $[\text{M}^{2+}, \text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{AuClN}_4\text{O}_2]^{2+}$, 389(100%) $[\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2]^+$, 186(10.0%) $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2]^+$, 91(3.0%) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$.

MS Fragmentaciones of $[\text{Au}(\text{L}^2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Complejo $[\text{Au}(\text{L}^3)]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$



Caracterización: Elemental análisis para $[\text{Au}(\text{L}^3)]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$; $([\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Au}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})$; Calcd.: C, 59.54; H, 4.52; N, 6.61 Encontrado: C, 60.95; H, 4.41; N, 6.23. IR (KBr, cm^{-1}): 3650 (O-H, water), 3086 (C-H, benzene), 3023 (C-H, methylene), 1522 (C=C; C=N, imidazole), 728 (C-H).

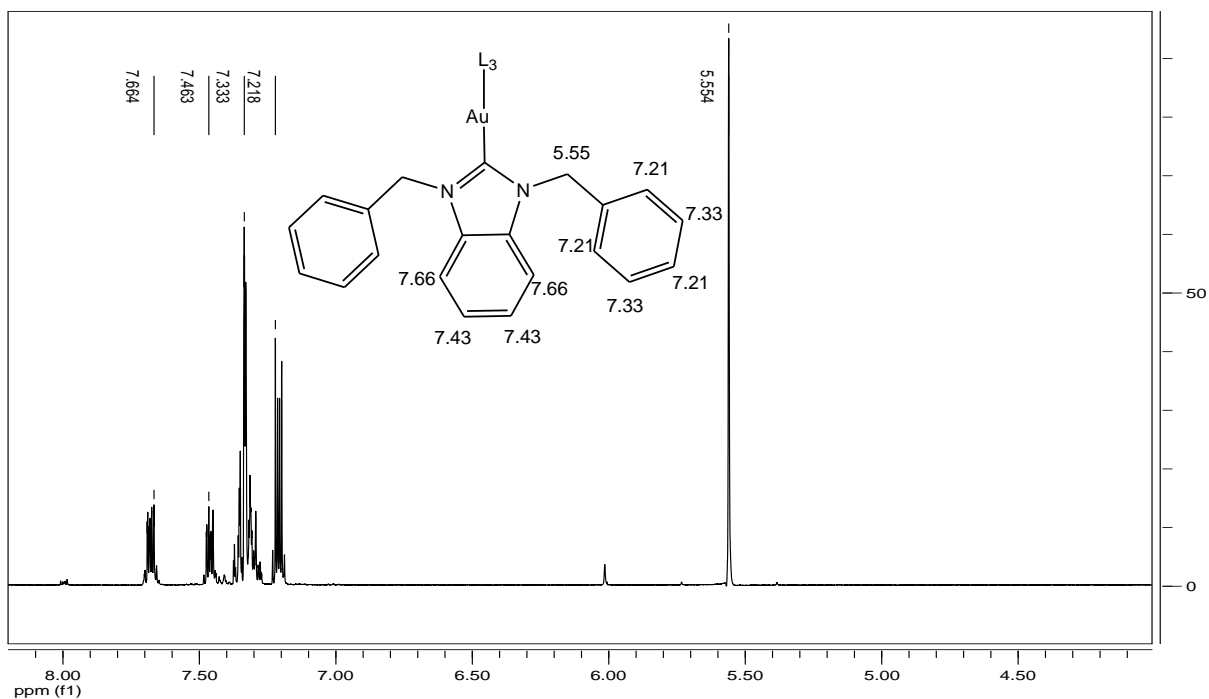


Figura 7. ^1H NMR para $[\text{Au}(\text{L}^3)_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (300 MHz, acetone- d_6) δ (ppm)= 5.55 (s, 4H, methylene), 7.21-7.33 (m, 10H, benzene ring), 7.43-7.66 (m, 4H, benzimidazole ring).

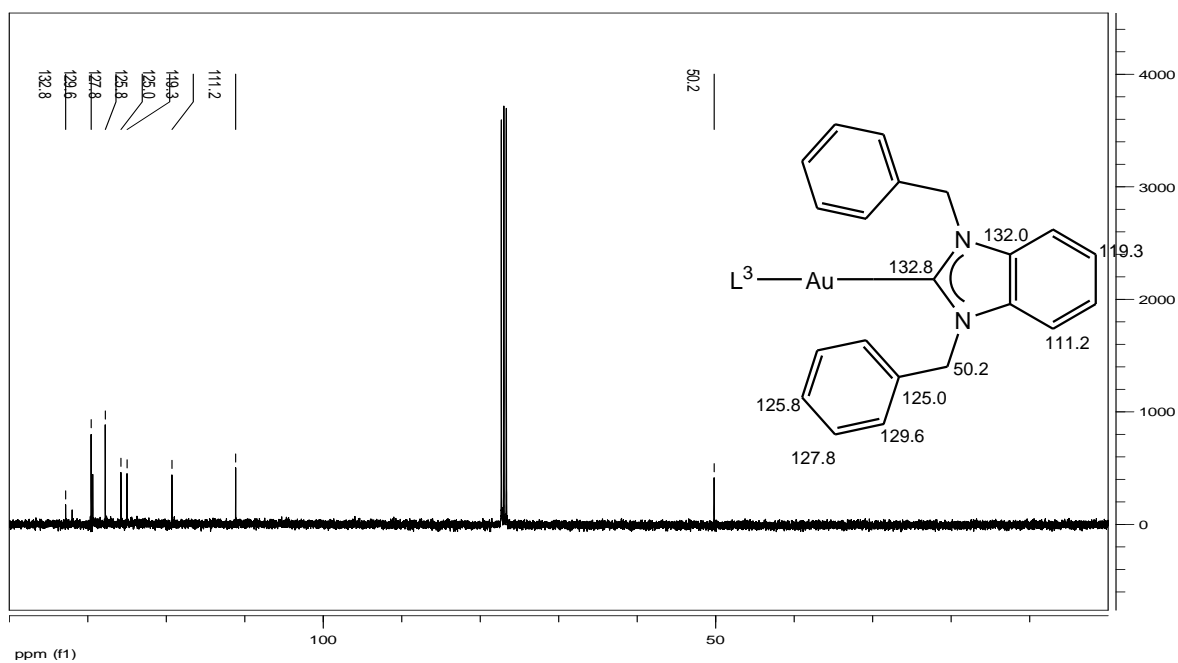


Figura 8. ^{13}C NMR para $[\text{Au}(\text{L}^3)_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 50(t), (methylene); 125(s), 125.8(d), 127(d), 129(d), (benzene ring); 111(d), 119(s), 132(s), 132.8(s), (benzimidazole ring).

OT7068 1#1-4 RT: 0.00-0.71 AV: 4 NL: 6.73E5

T: + c FAB Full ms [49.50-1200.50]

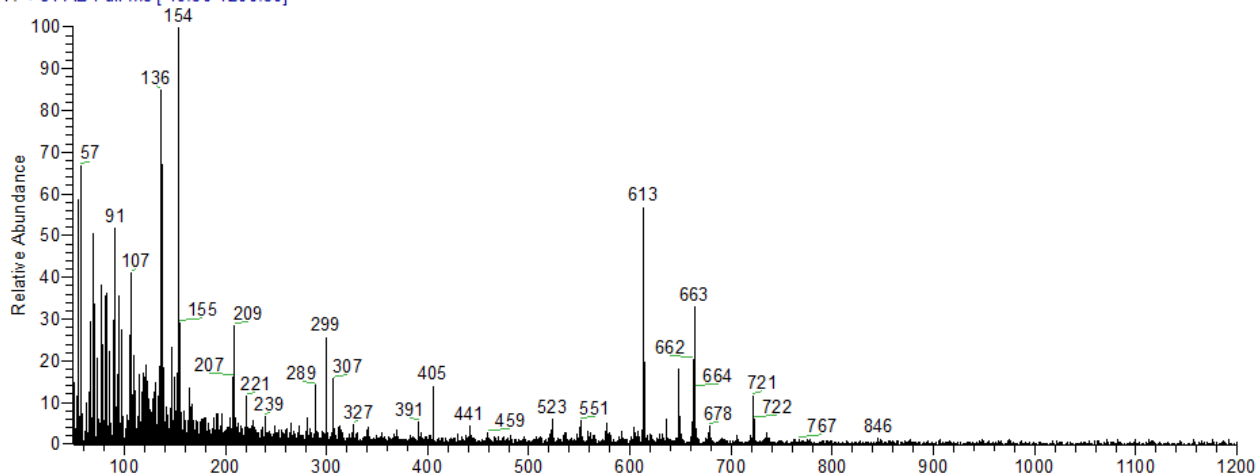
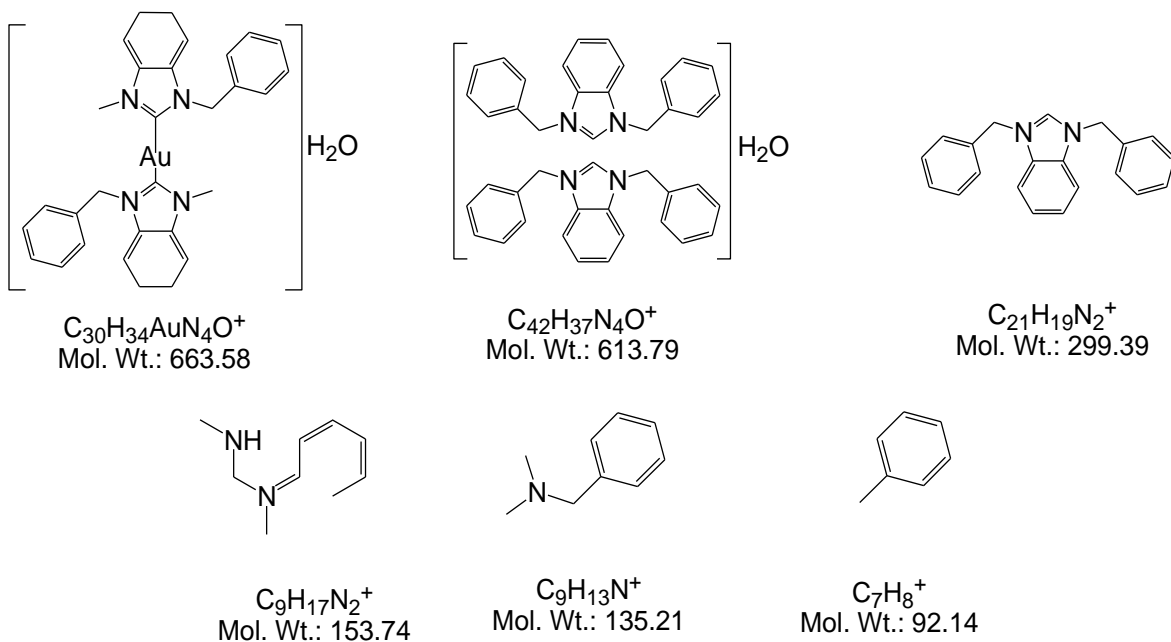


Figura 9. Experimental Espectrometría de Masas para $[\text{Au}(\text{L}^3)_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

FAB-MS (m/z %): 846 $[\text{M}^+, \text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{AuCl}]\cdot\text{H}_2\text{O}^+$, 663(38.0%) $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2]^+$, 613(62.0%) $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$, 299(25.0%) $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2]^+$, 154(100%) $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}]^+$, 136(88.0%) $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}]^+$, 91(54.0%) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

MS Fragmentaciones de $[\text{Au}(\text{L}^3)_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$



1.2 Estudios cinéticos de la degradación de fenol y clorofenoles bajo diferentes condiciones de reacción

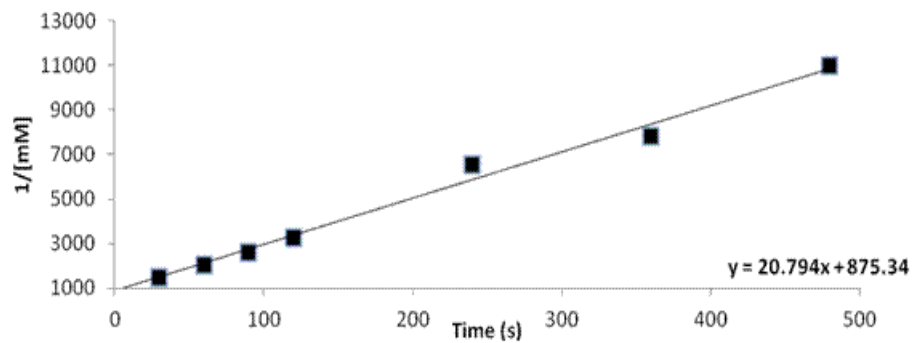


Figura 10. Cinética de oxidación de anilina por medio de ClO_2 : (substrato/ ClO_2 = 1: 5)

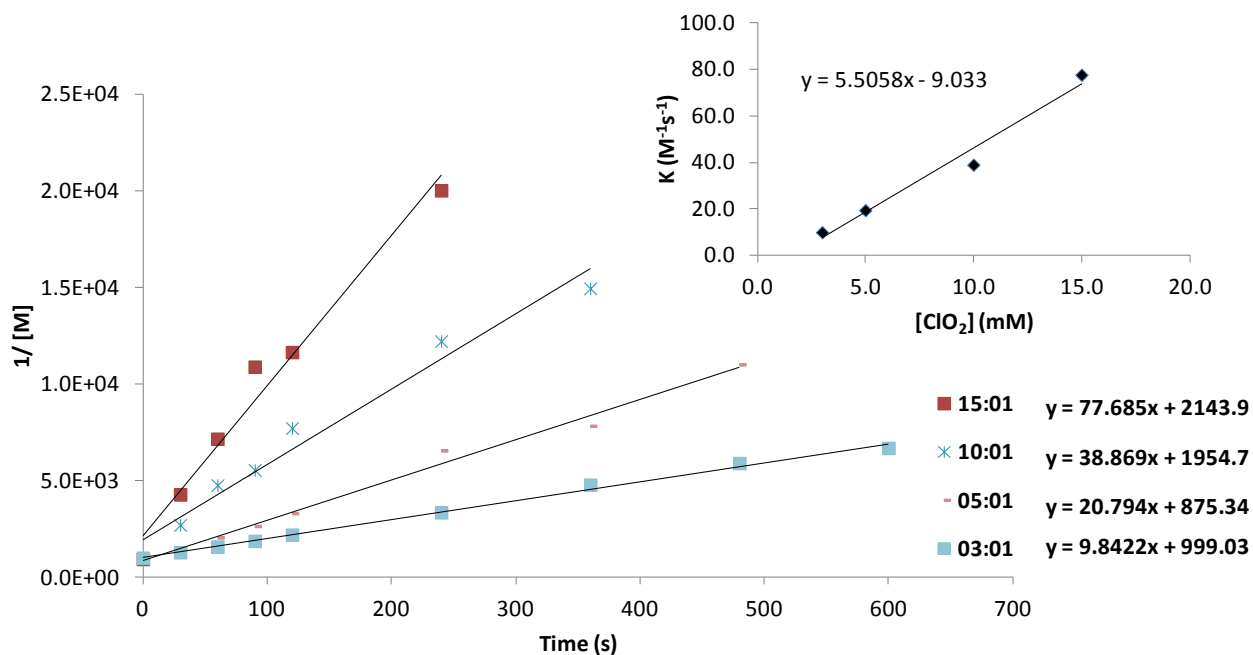


Figura 11. Cinética de oxidación de anilina (1.0 mM) a diferentes concentraciones de ClO_2 : (Substrato/ ClO_2 = 1.0: 3.0; 1.0: 5.0; 1.0: 10.0; 1.0: 15.0)

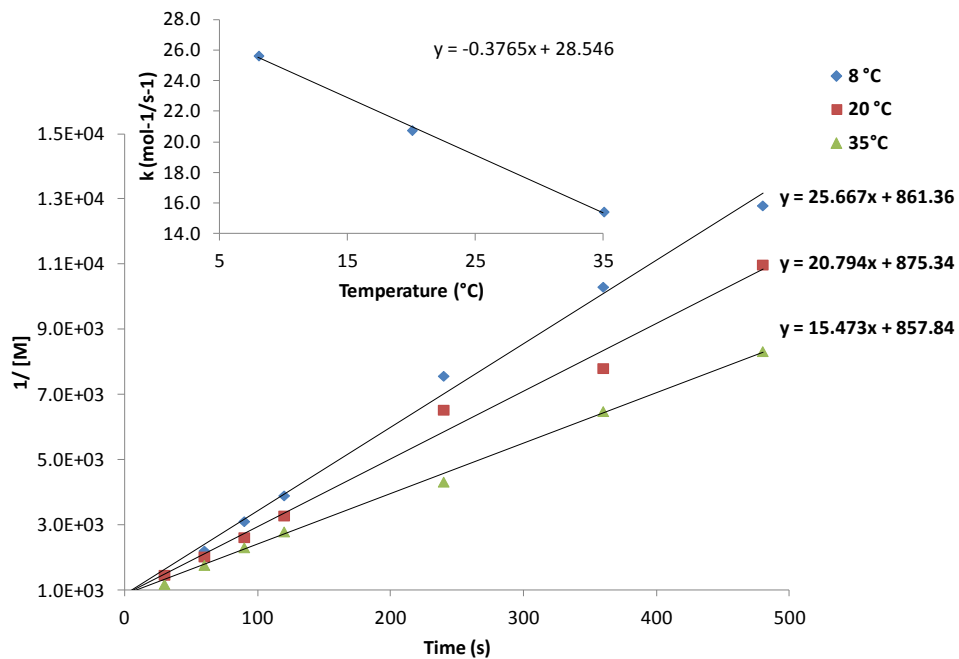


Figura 12. Efecto de la temperatura en la oxidación de anilina por ClO₂

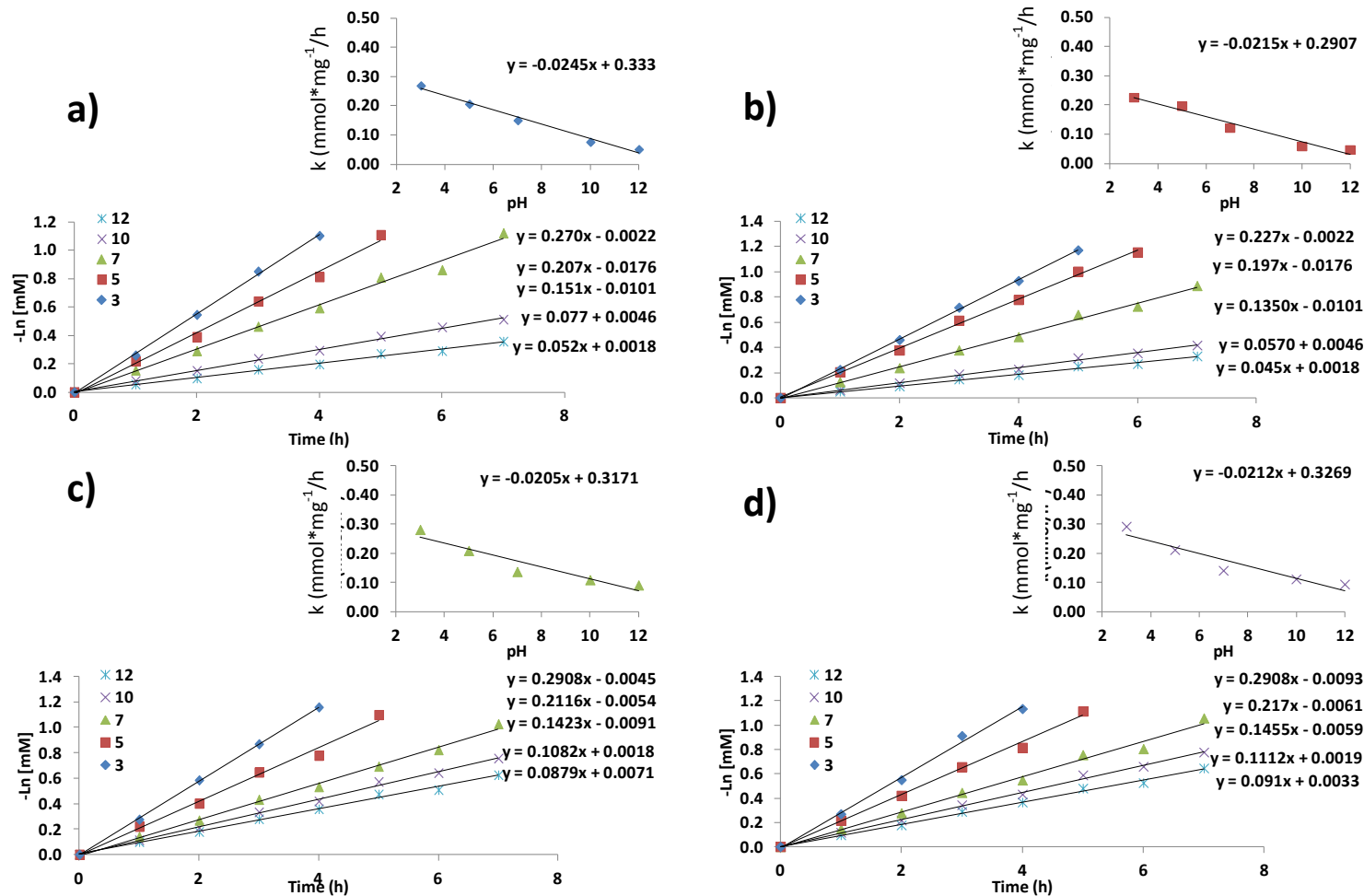


Figura 13. Efecto del pH en la oxidación de fenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

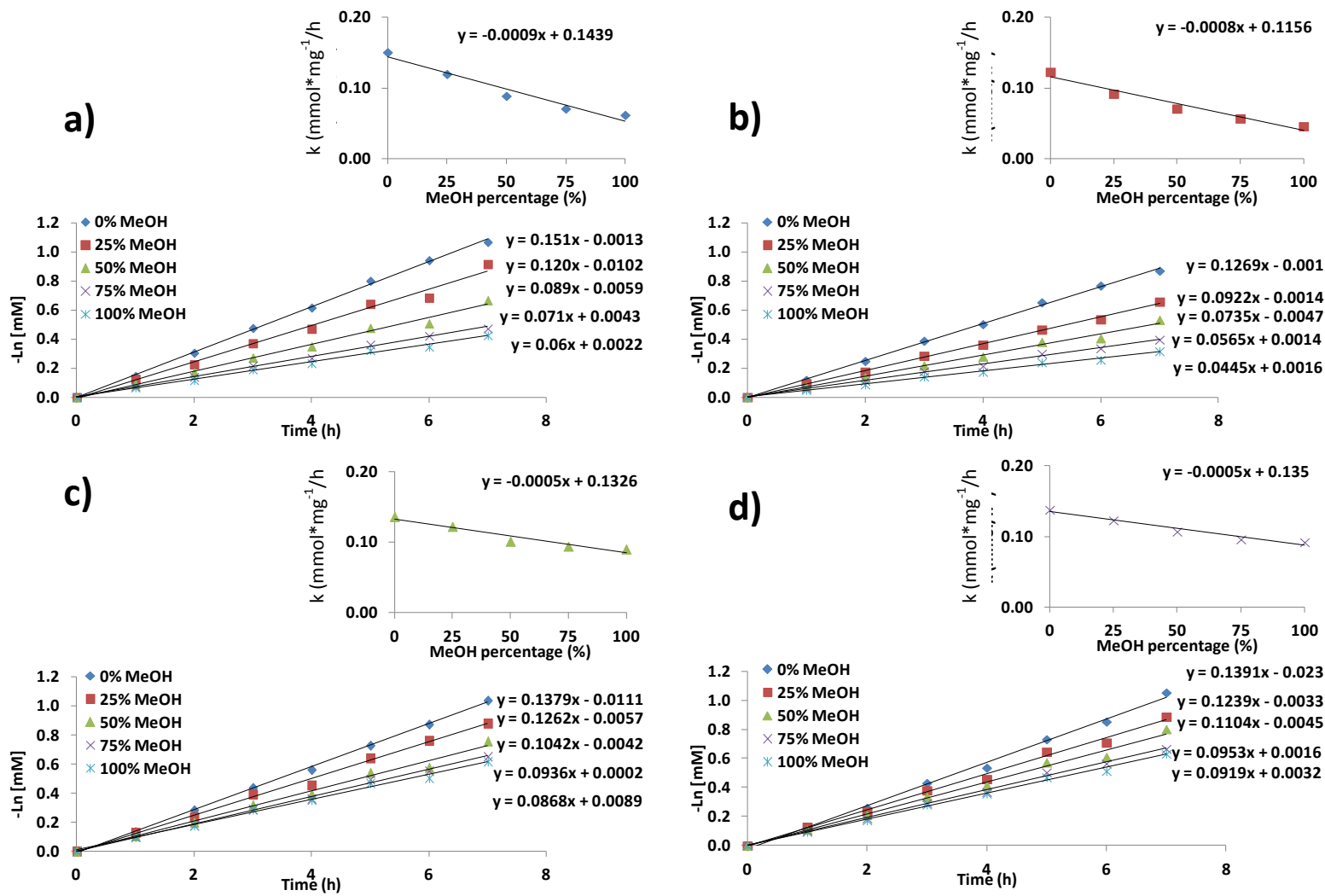


Figura 14. Efecto del solvente en la oxidación de fenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

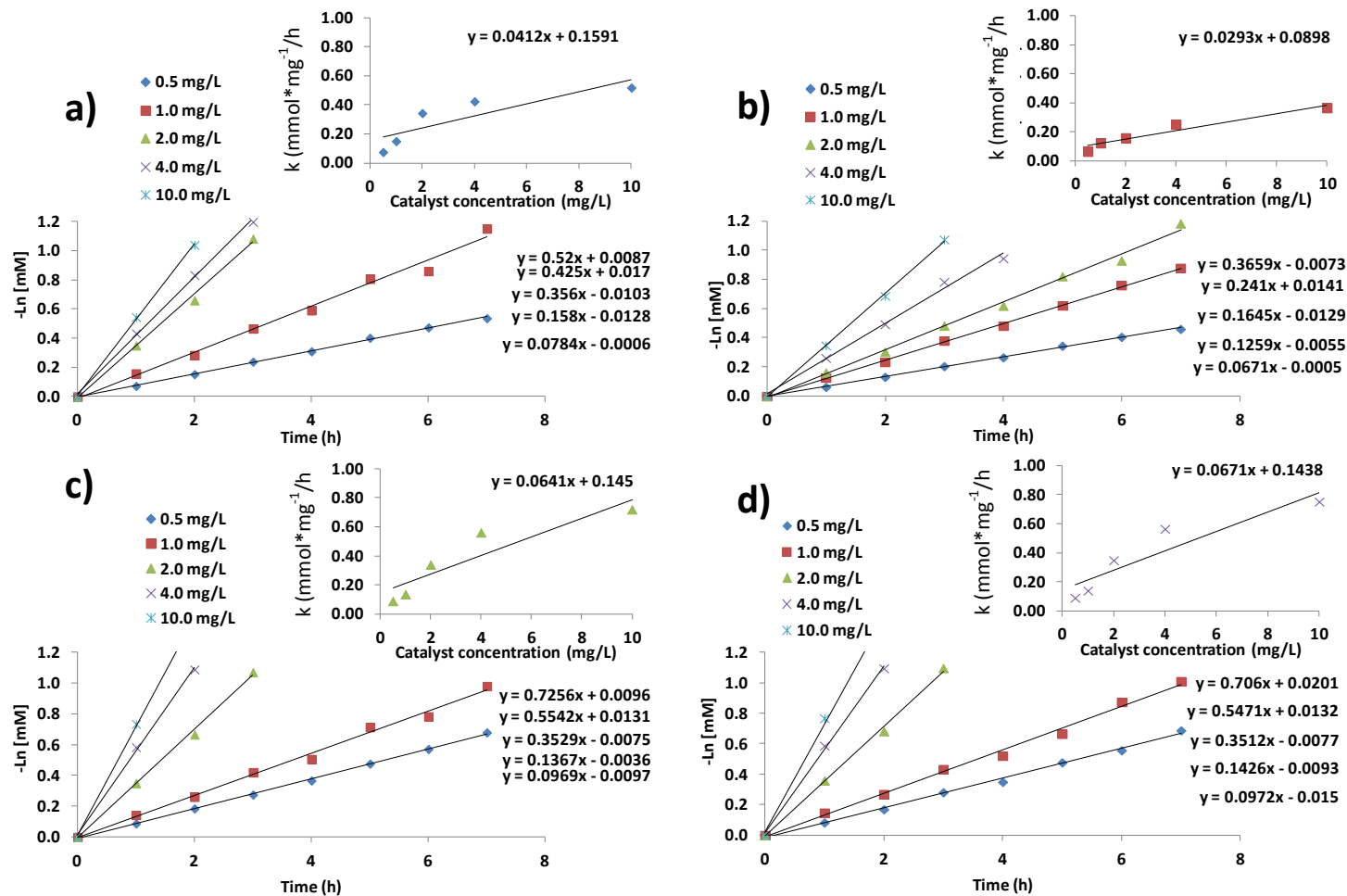


Figura 15. Efecto de la concentración de catalizador en la oxidación de fenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO₂; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag y d) TiO₂-Fe₃O₄/Au

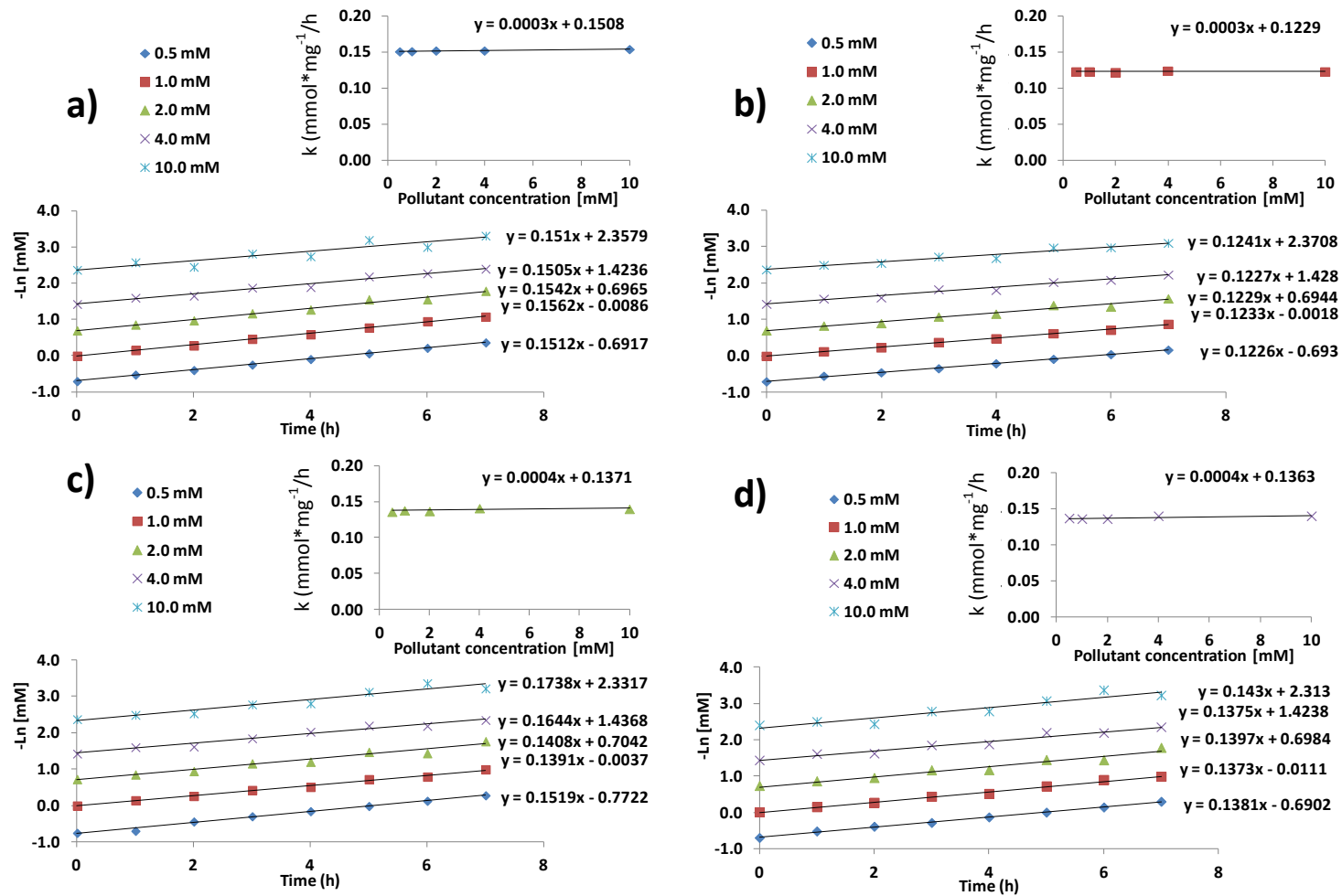


Figura 16. Efecto de la concentración de contaminante en la oxidación de fenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

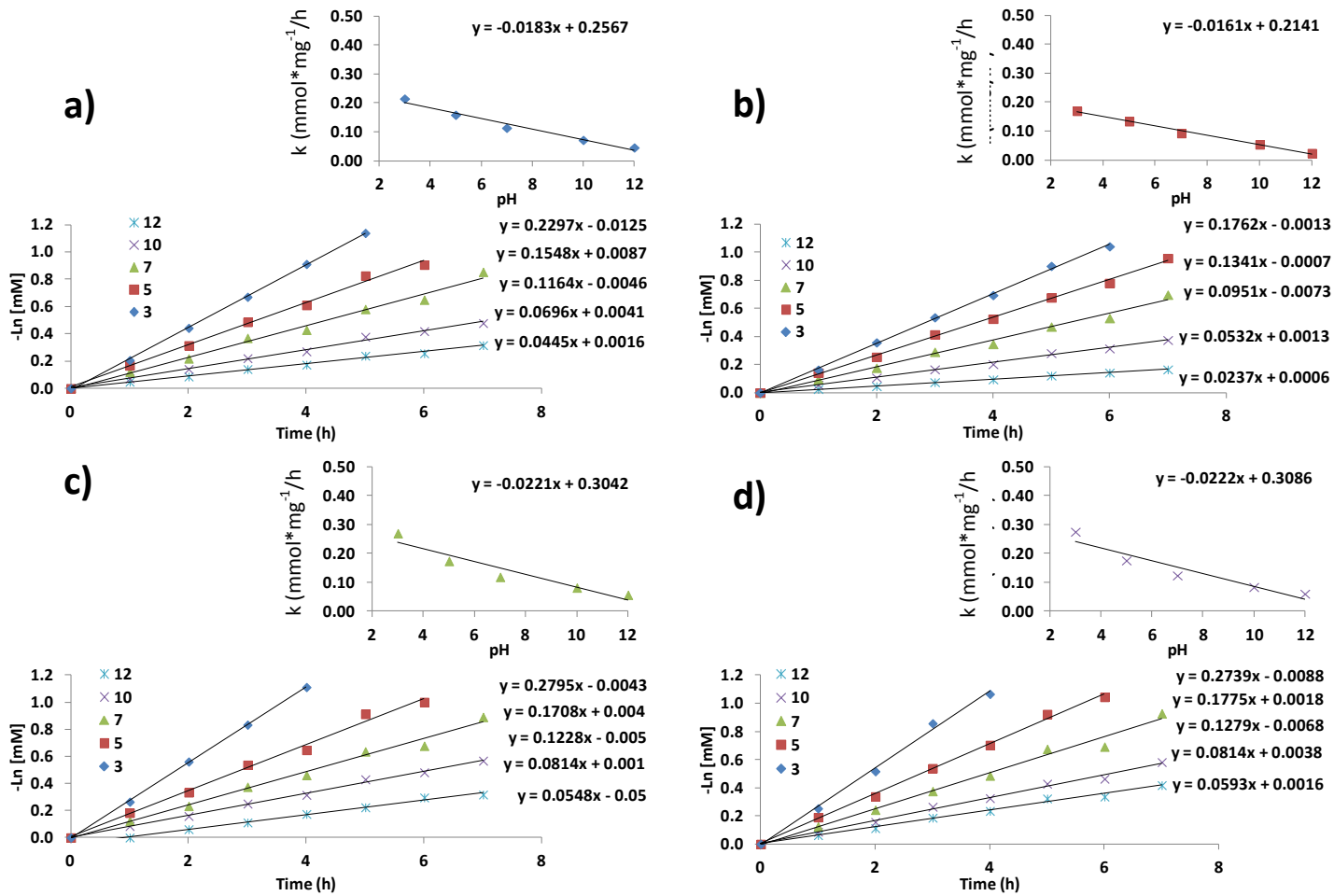


Figura 17. Efecto del pH en la oxidación de 4-clorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

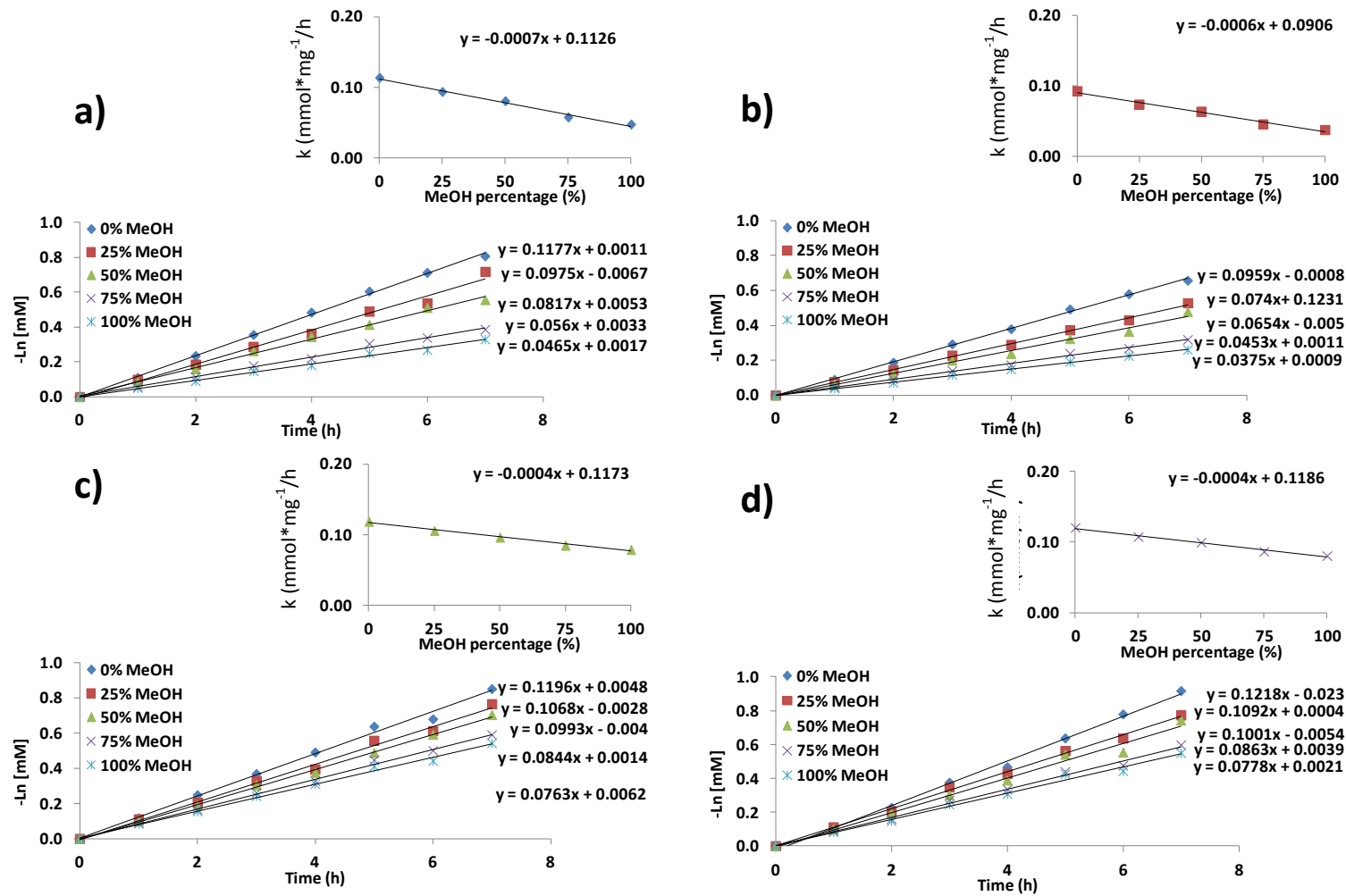


Figura 18. Efecto del solvente en la oxidación de 4-clorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

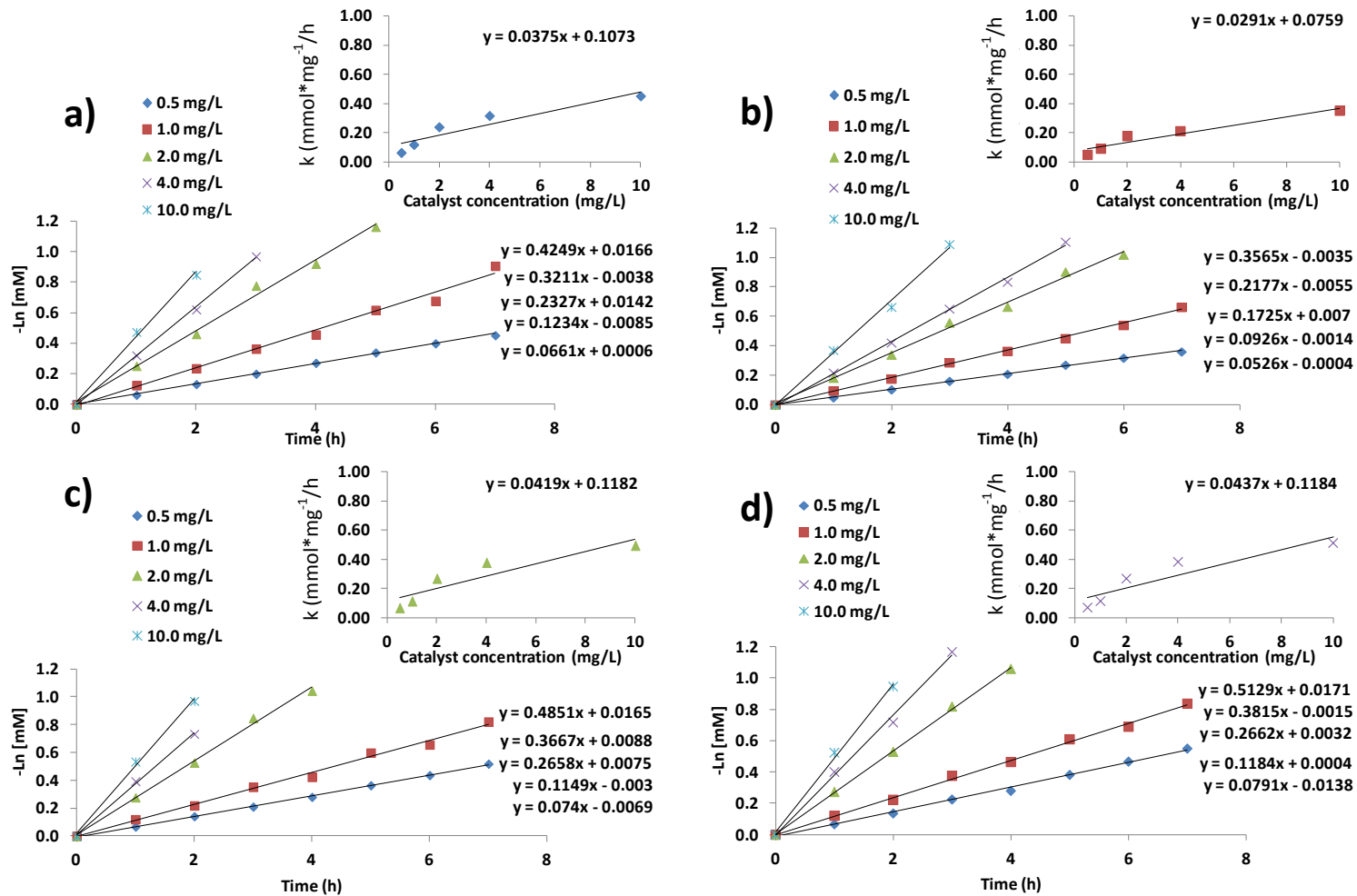


Figura 19. Efecto de la concentración de catalizador en la oxidación de 4-clorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO₂; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag y d) TiO₂-Fe₃O₄/Au

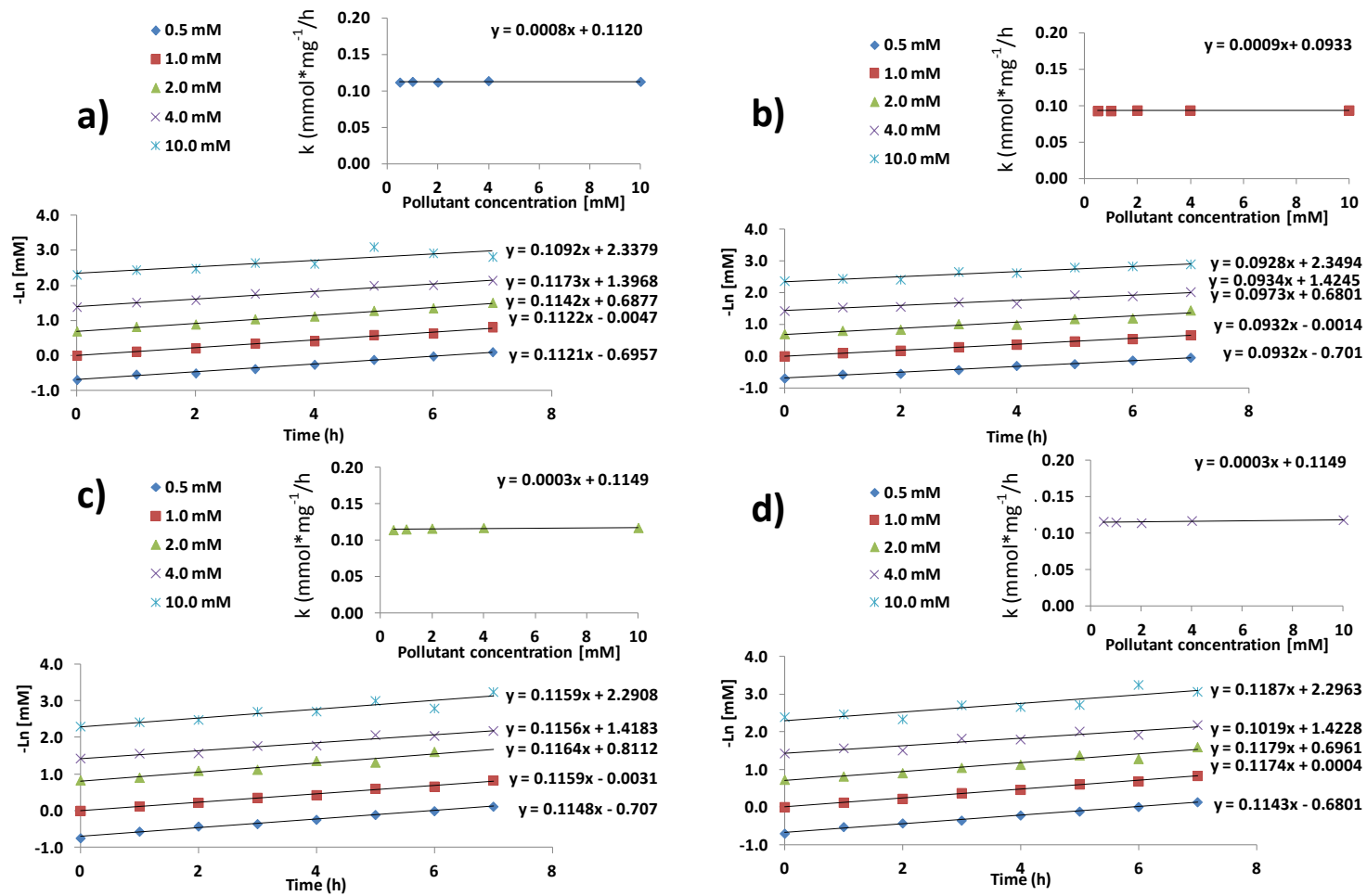


Figura 20. Efecto de la concentración de contaminante en la oxidación de 4-clorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO₂; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag y d) TiO₂-Fe₃O₄/Au

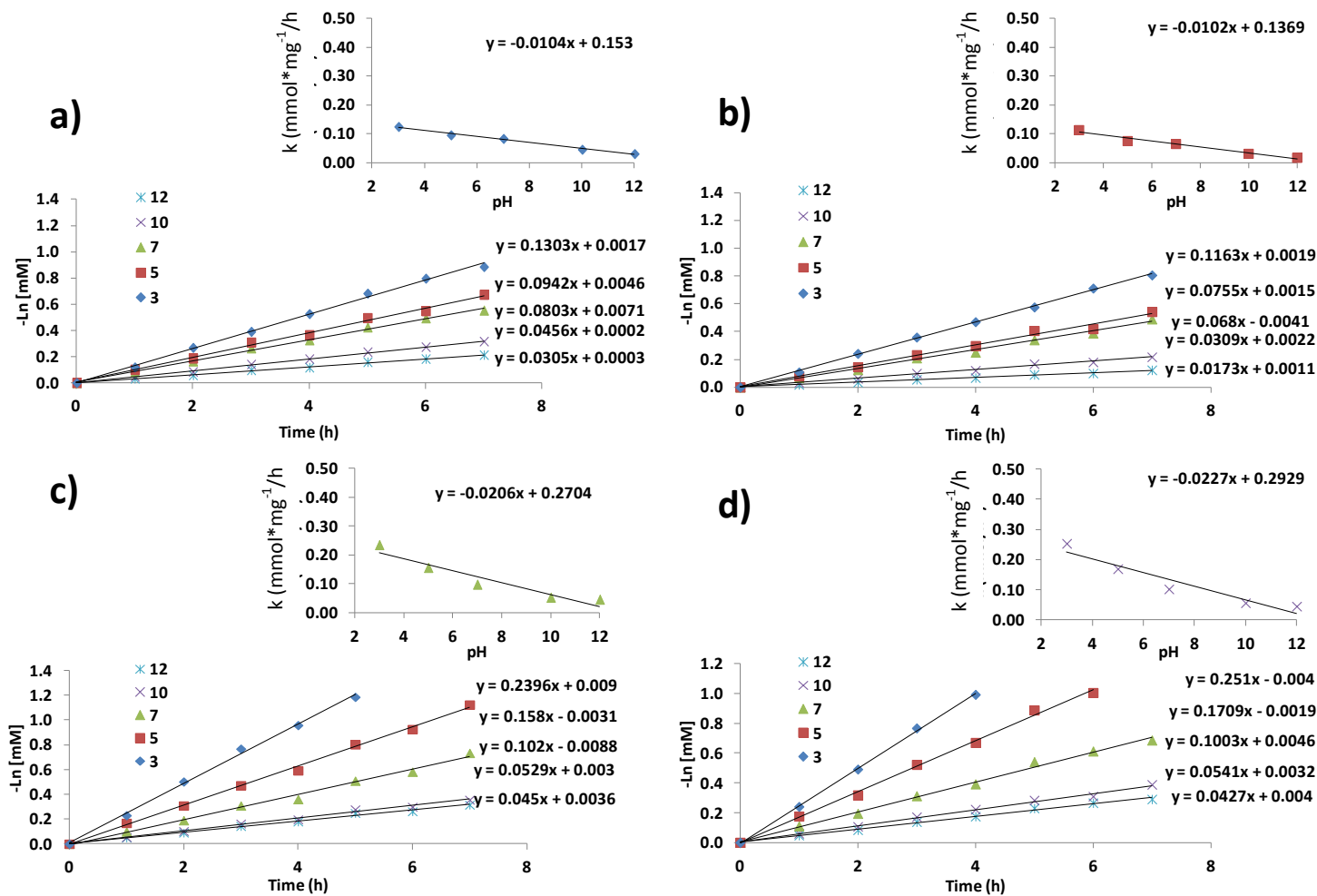


Figura 21. Efecto del pH en la oxidación de 2,4-diclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO₂; b) TiO₂-Fe₃O₄; c) TiO₂-Fe₃O₄/Ag y d) TiO₂-Fe₃O₄/Au

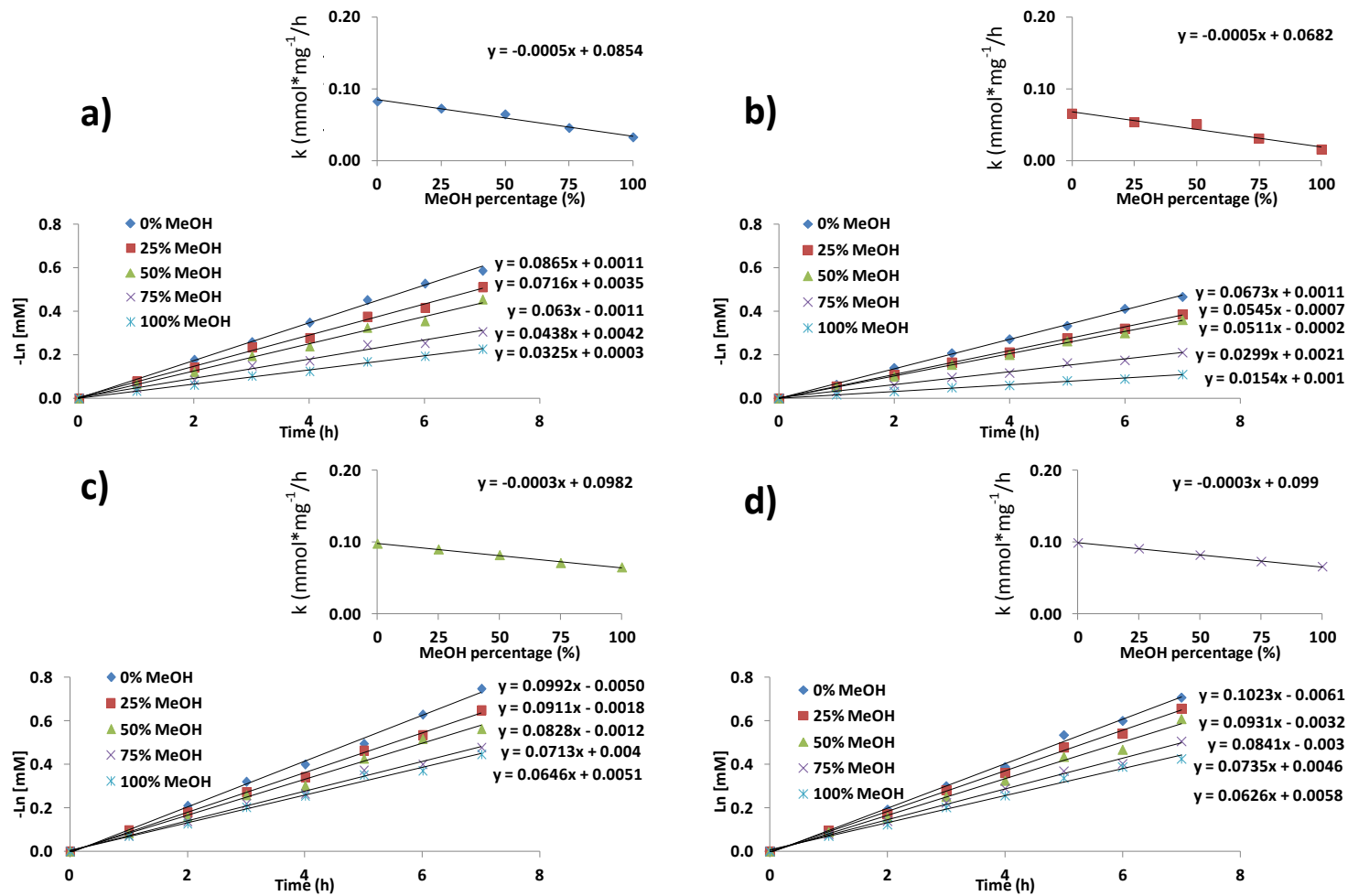


Figura 22. Efecto del solvente en la oxidación de 2,4-diclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

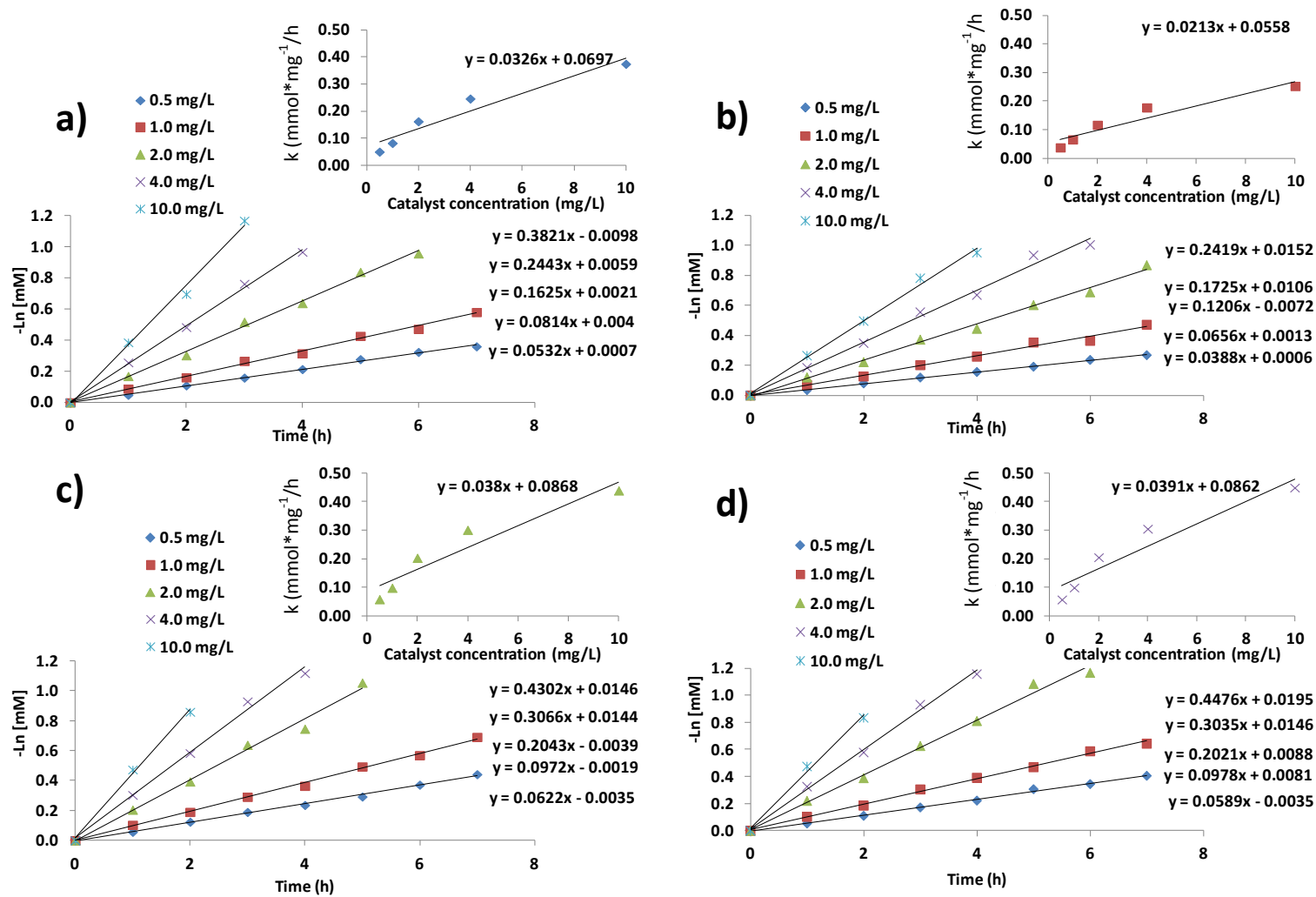


Figura 23. Efecto de la concentración de catalizador en la oxidación de 2,4-diclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

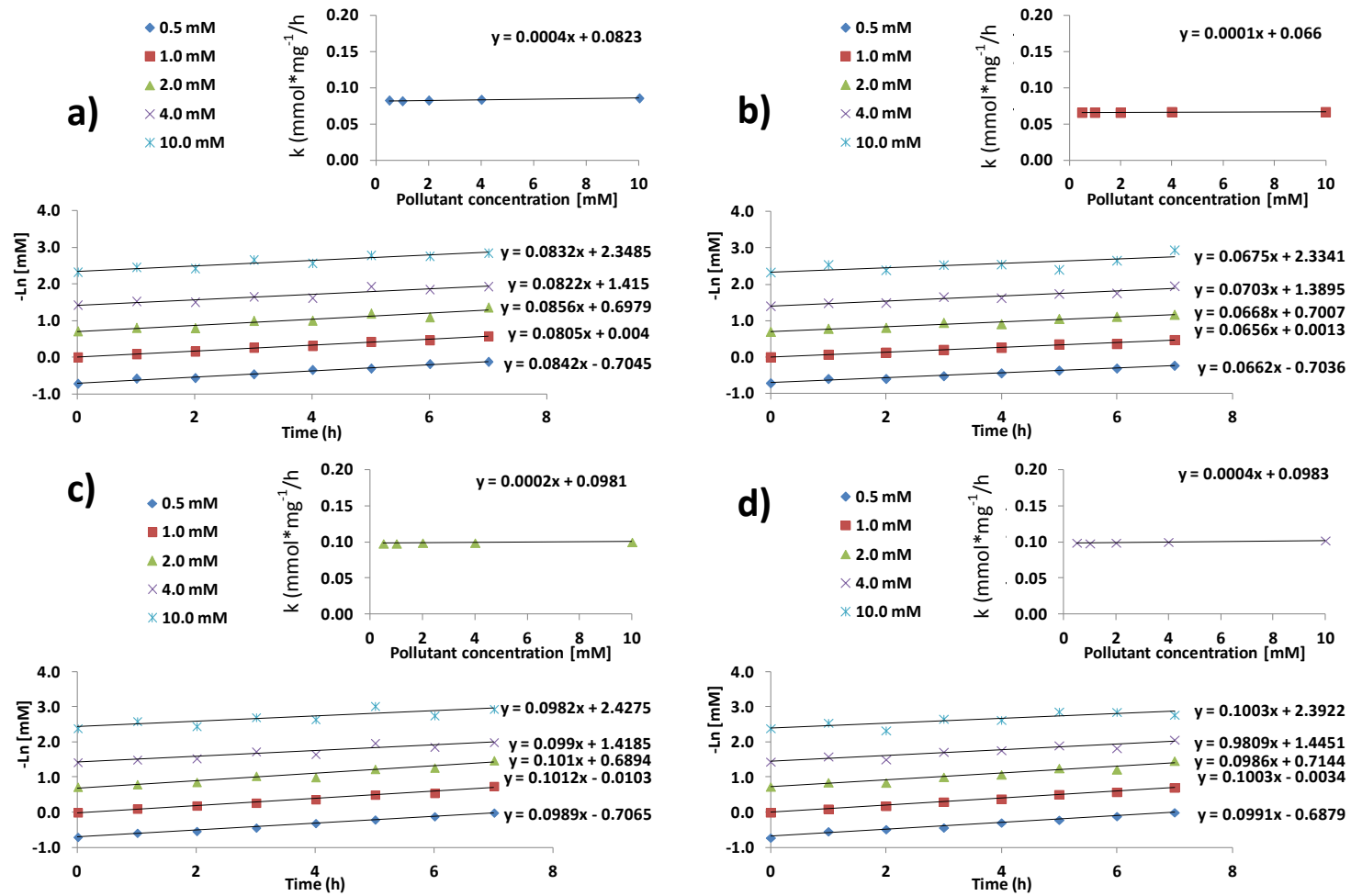


Figura 24. Efecto de la concentración de contaminante en la oxidación de 2,4-diclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

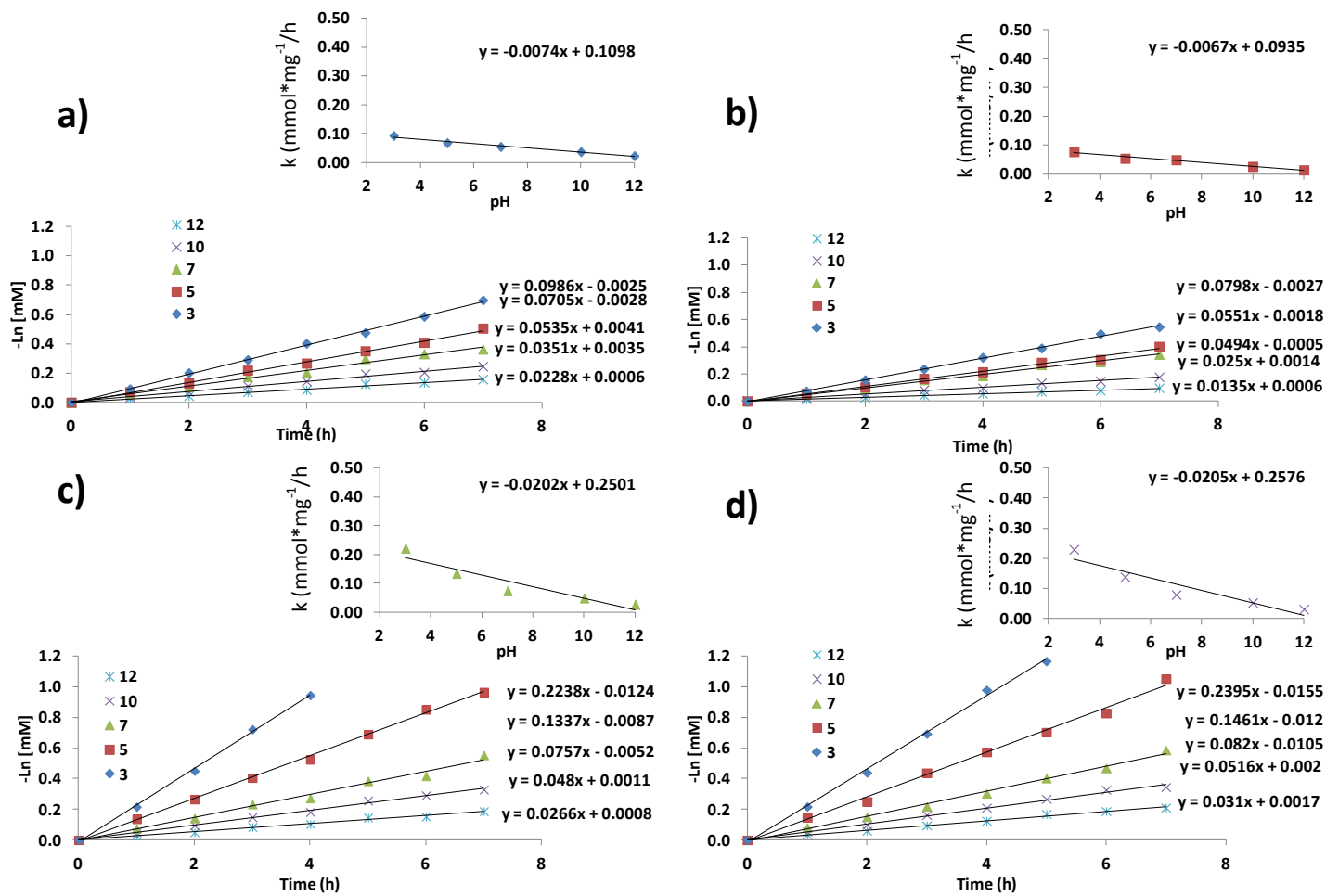


Figura 25. Efecto del pH en la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

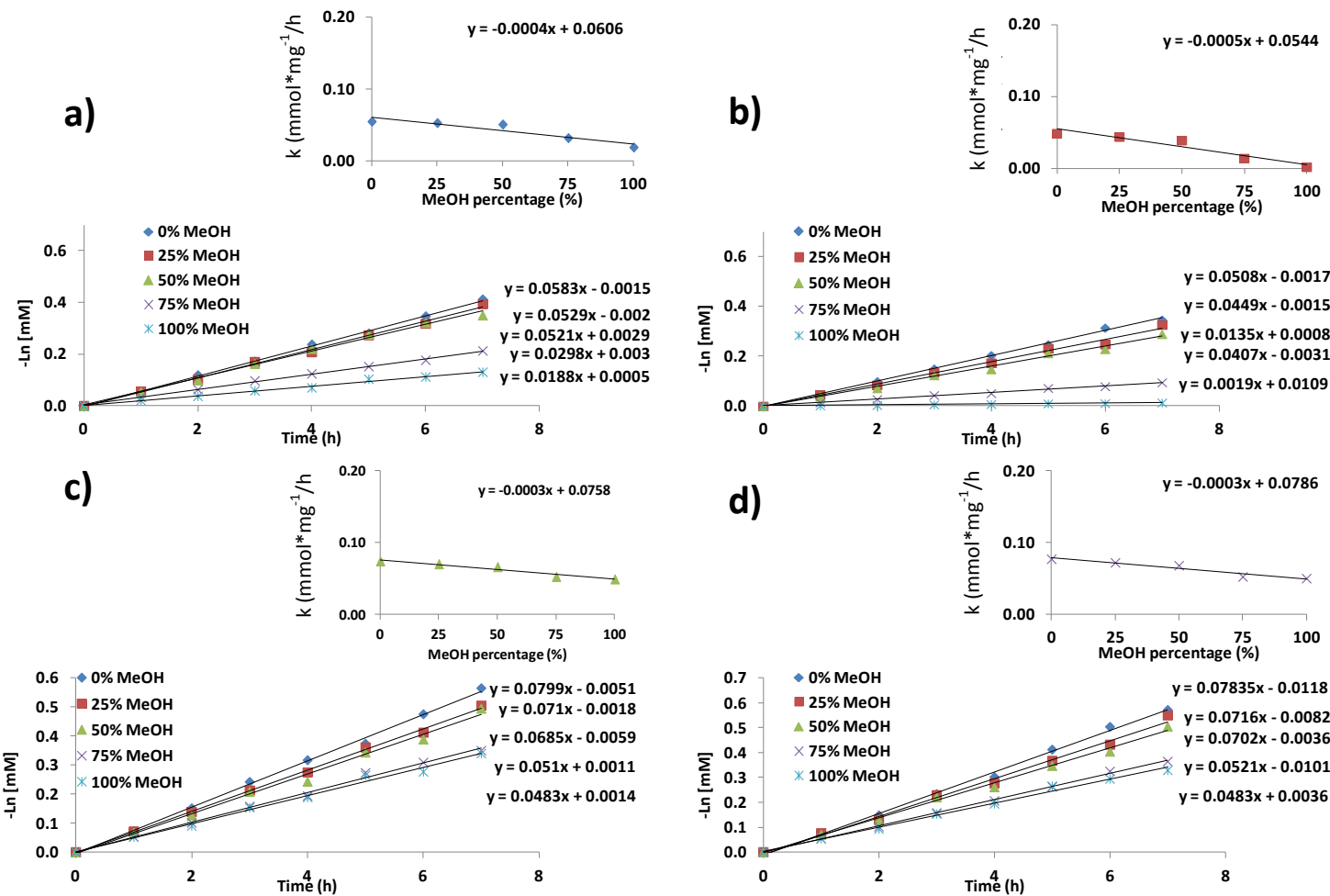


Figura 26. Efecto del solvente en la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

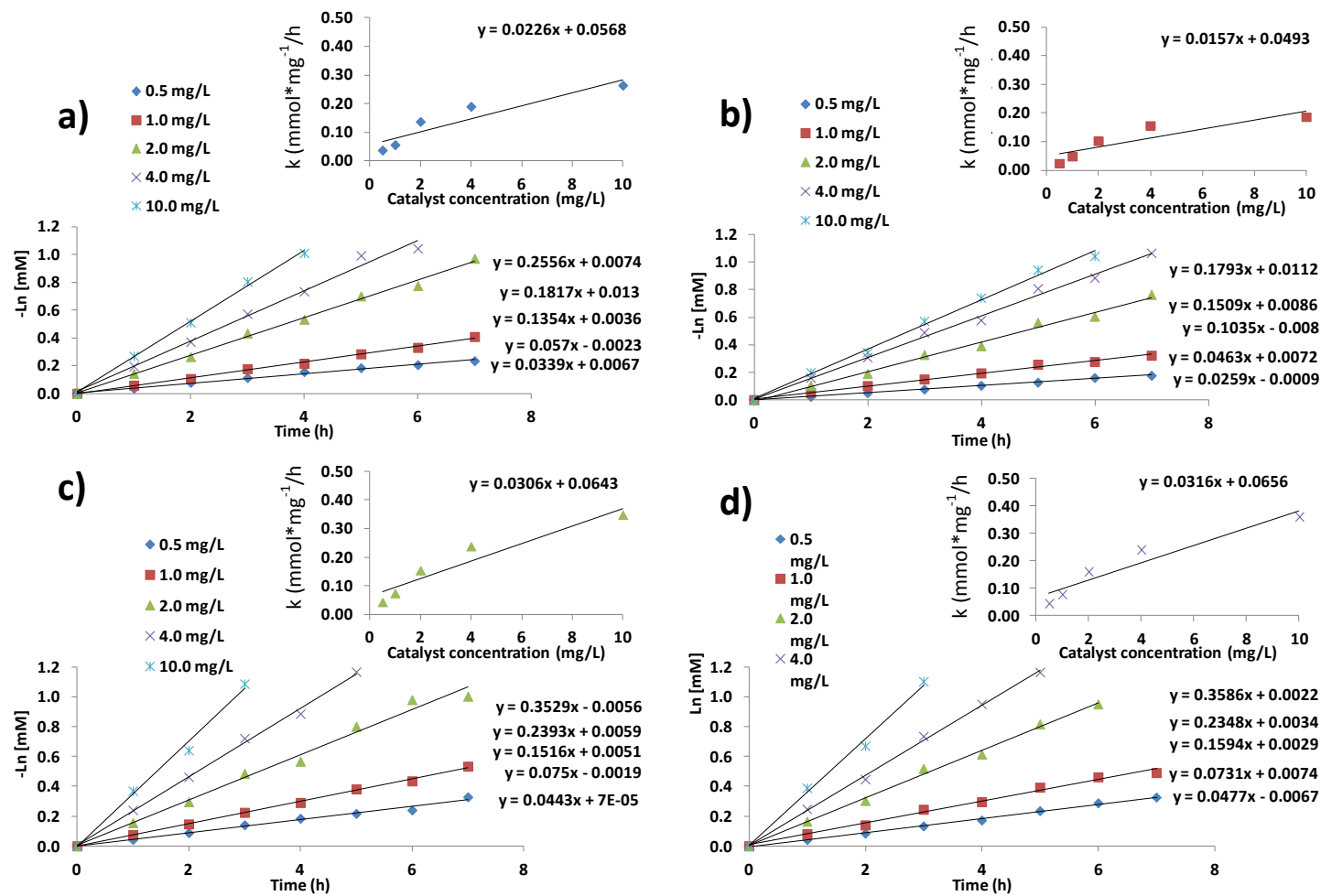


Figura 27. Efecto de la concentración de catalizador en la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

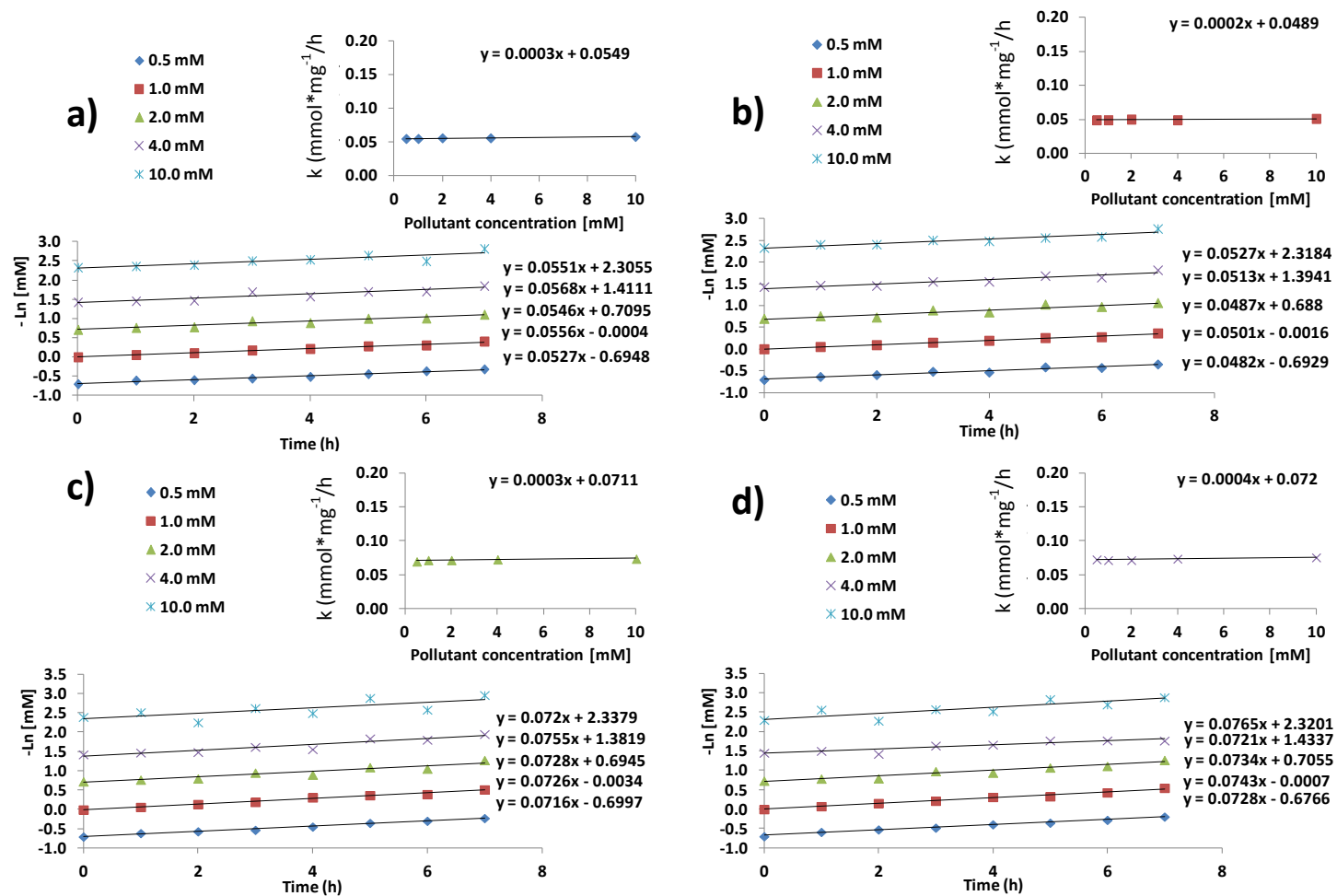


Figura 28. Efecto de la concentración de contaminante en la oxidación de 2,4,6-triclorofenol por la utilización de diferentes catalizadores: a) TiO_2 ; b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$; c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

1.3 Estudios teórico-computacionales de oxidación de fenoles por radicales OH[•]

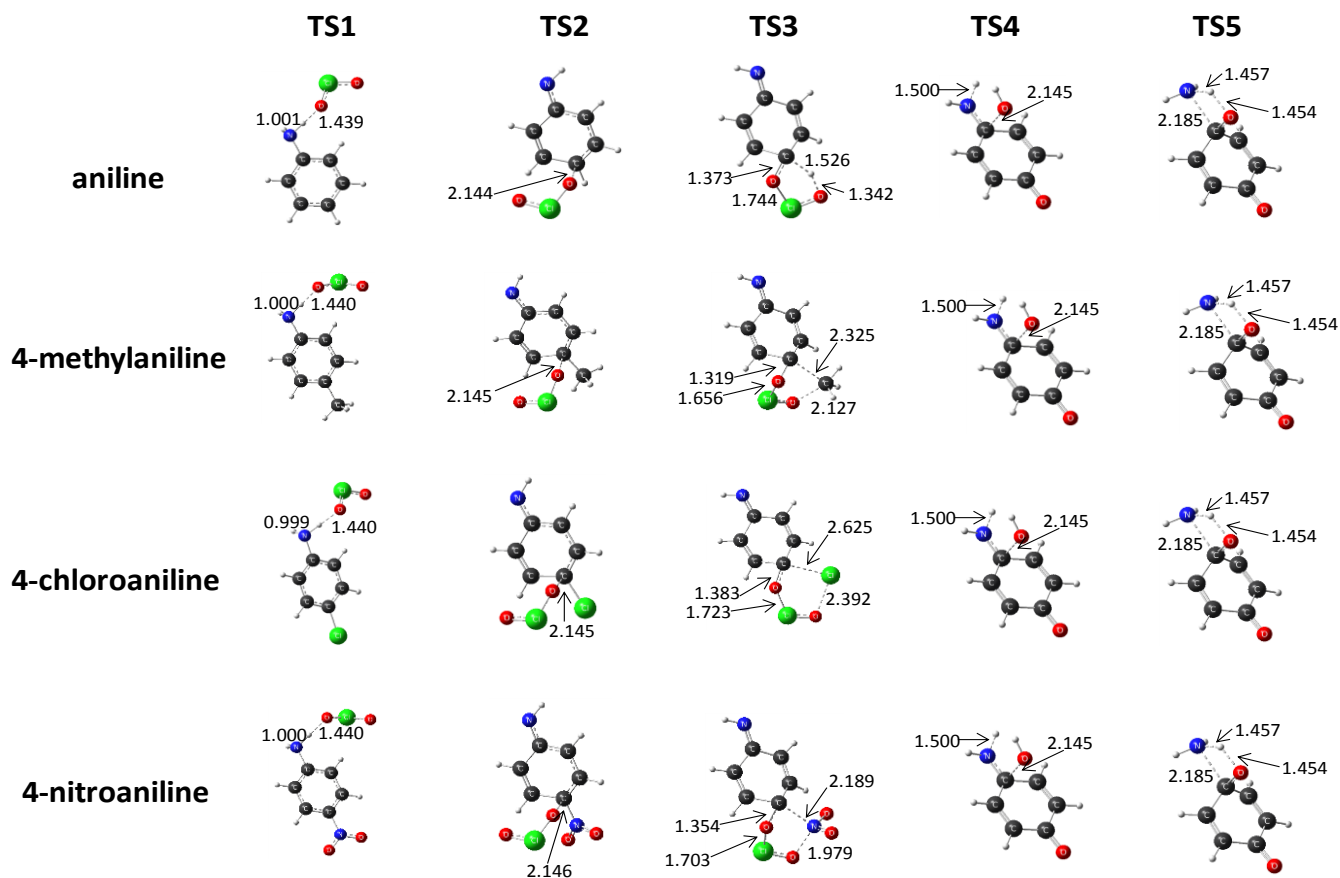


Figura 29. Geometría optimizada de los estados de transición (TS1, TS2, TS3, TS4 y TS5) para la oxidación de aminas aromáticas por ClO₂ a través de cinco pasos; cálculo realizado con el set de bases IEFIEF-PCM-B3LYP/6-311+G(d,p) mostrando algunas distancias interatómicas clave

Apéndice 2.

Hojas de seguridad de los compuestos empleados

Fenol

الله **Sinónimos:** Acido carbólico, hidroxibenceno, ácido fenílico, hidróxido de fenilo.

الله **Usos:** Síntesis de resinas, de productos químicos, farmacéuticos, colorantes, productos contra moho.

الله **Propiedades:** PM: 94.11 g/mol, $\rho = 1.071$ g/ml, bp= 182 °C, mp= -42-5 °C*. Masa cristalina blanca con olor *sui generis* y sabor fuertemente ardiente. Se torna rojo y rosado si no es puro; absorbe agua del ambiente y se licua; soluble en alcohol, agua, éter, cloroformo, glicerol y casi insoluble en éter de petróleo. Combustible.

Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 85 °C, temp. de ignición: 715 °C, densidad de vapor: 3.24. Cuando es calentado, emite gas vapores inflamables que forman mezclas explosivas con el aire.

الله **Toxicidad:** TLV: 5ppm

TDL: DL₅₀ rata oral: 414 mg/kg; piel: 669 mg/kg

Síntomas de intoxicación: a) Aguda: quemaduras dérmicas, necrosis corneal, náusea, vomito, sudoración, calambres y convulsiones. b) Dolor de cabeza, tos, fatiga y debilidad, anorexia, insomnio, nerviosismo, pérdida de peso y albuminuria.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos, lejos de posible contacto con agentes oxidantes.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Ventilación adecuada. Exámenes médicos anuales a personal expuesto, incluyendo estudios de funcionamiento de hígado y riñón. Evítese el contacto personas con problemas en Sistema nervioso central, hígado, riñones y pulmones.

الله **En caso de incendio:** Use agua, espuma química o CO₂.

الله **Disposición y tratamiento:** Atomice en un incinerador. La combustión puede ser mejorada mezclando con solventes más inflamables.

- PM: Peso molecular
- ρ = densidad
- bp: punto de ebullición
- mp: punto de fusión
- TLV: Valor umbral limite
- TDL: Nivel de dosis toxica
- LD₅₀: Dosis letal 50
- IV: Intravenoso

4-clorofenol

الله **Sinónimos:** 4.cloro-1-hidroxibenceno

الله **Usos:** Intermediario en síntesis de colorantes y fármacos; desnaturalizante para alcohol, solvente selectivo en refinación de aceites minerales.

الله **Propiedades:** PM: 128.56 g/mol, $\rho = 1.306$ g/ml, bp= 217 °C, mp= 42 °C*. Cristales blancos con olor penetrante y desagradable. Escasamente soluble en agua, benceno, alcohol o éter.

Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 121 °C.

الله **Toxicidad:** Altamente toxico por absorción en piel, inhalación o ingestión.

TDL: DL₅₀ rata oral: 670 mg/kg

Altamente toxico cuando es absorbido por la piel, inhalación o ingesta accidental.

Síntomas de intoxicación: Fuerte irritante a la piel y membranas mucosas.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lave inmediatamente las áreas contaminadas con jabón concentrado y agua. Equipo de seguridad contaminado, debe ser removidos en el momento y disponerse para incineración.

Disposición y tratamiento: a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na₂CO₃) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítase en incinerador

2,4-diclorofenol

الله **Usos:** Intermediario en síntesis de compuestos orgánicos.

الله **Propiedades:** PM: 163 g/mol, bp= 210 °C, mp= 45 °C*.

Solido con un bajo punto de fusión. Soluble en alcohol, tetracloruro de carbono; poco soluble en agua.

Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 115 °C.

الله **Toxicidad:** TDL: DL₅₀ rata oral: 580 mg/kg

Moderadamente toxico, irritante de piel y membranas mucosas.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lave inmediatamente las áreas contaminadas con jabón concentrado y enjuague abundantemente con agua. Equipo de seguridad contaminado, guantes, ropa y zapatos deben ser removidos en el momento y disponerse para incineración.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na₂CO₃) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítase en incinerador.

2,4,6-triclorofenol

الله **Sinónimos:** TCP, fenaclor

الله **Usos:** fungicida, herbicida, defoliante y preservativo en pegamentos.

الله **Propiedades:** PM: 197.45 g/mol, $\rho = 1.675$ g/ml, bp= 246 °C, mp= 69 °C*. Solido amarillo con un fuerte olor dulce.

Peligros Potenciales

الله **Inflamabilidad:** Punto de inflamación: 121 °C.

الله **Toxicidad:** Altamente toxico por absorción en piel, inhalación o ingestión.

TDL: DL₅₀ rata oral: 470 mg/kg

Altamente toxico cuando es absorbido por la piel, inhalación o ingesta accidental.

Síntomas de intoxicación: Fuerte irritante a la piel y membranas mucosas.

الله **Manipulación y Almacenamiento:** Su operación debe de hacerse en lugares confinados. Almacénese en lugares ventilados, frescos y secos.

الله **Emergencias (Primeros auxilios):** Lave inmediatamente las áreas contaminadas con jabón concentrado y agua. Equipo de seguridad contaminado, guantes, ropa y zapatos deben ser removidos en el momento y disponerse para incineración.

الله **Disposición y tratamiento:** a) disuelva en un solvente combustible. Disperse la solución en incinerador con cámara de postcombustión y depurador de gases; b) viértase en una mezcla de arena y carbonato de sodio (Na₂CO₃) 9:1. Después de mezclar póngase en papel y deposítase en incinerador.



Oxidation of phenols by TiO₂–Fe₃O₄–M (M = Ag or Au) hybrid composites under visible light



C.A. Huerta Aguilar^a, T. Pandiyan^{a,*}, J.A. Arenas-Alatorre^b, Narinder Singh^c

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F., Mexico

^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F., Mexico

^c Department of Chemistry, Indian Institute of Technology (IIT), Ropar, Punjab, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 September 2014

Received in revised form 28 April 2015

Accepted 16 May 2015

Available online 23 May 2015

Keywords:

TiO₂–Fe₃O₄–M (M = Ag, or Au) composites

Visible light-photocatalyst

Phenol oxidation

DFT

ABSTRACT

TiO₂ and its hybrid TiO₂–Fe₃O₄ NPs were prepared, and doped with Ag, or Au NPs to yield TiO₂–Fe₃O₄–Ag NPs and TiO₂–Fe₃O₄–Au NPs. The photo-catalytic oxidation of phenols by the above materials were analyzed under both solar and UV light. For TiO₂–Fe₃O₄–Ag NPs and TiO₂–Fe₃O₄–Au NPs considerable visible light photo-oxidation was observed, while for other nano-materials UV-light energy required. The materials having Fe₃O₄ were reused after isolation by magnets. The oxidation rate decreases from phenol to 2,4,6-trichlorophenol in agreement with the Hammett plot, and follows first order kinetics in the substrate, for which a possible mechanism is proposed. The effect of pH, and solvents were also analyzed in the oxidation. To further support our kinetics experiments, Density functional theory (DFT) calculation were performed to predict the rate limiting step of phenol oxidation to yield benzoquinone.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal or metal oxide nanoparticles 1–100 nm (NPs) exhibit unusual electronic, magnetic and optical properties because of the quantum size effect [1], and also the dramatic increment of surface-to-volume ratio [2]. Photo-catalytic oxidation of organic pollutants using TiO₂ has been studied extensively because it provides high chemical stability, non-toxic, reusable and readily available [3,4]; however, the optical absorption in the UV region is limited, and there is a low catalytic activity under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm) because TiO₂ has a large band gap (3.2 eV for anatase [5–7] and 3.0 eV for rutile [8,9]) besides fast recombination of photo-generated electron–hole pairs [3] and low surface-to-volume ratio cause low efficiency. Thus, the photo-catalytic processes of anatase TiO₂ under visible light ($\lambda > 400$ nm) is the preferred technique [10] by extending its optical response in the visible region through doping or deposition of metal or nonmetal nanoparticles [11–13]. The presence of metals such as Au, Ag and Cu in the surface of TiO₂ can effectively extend its photoactivity towards visible region due to the effective separation of charges and narrow down of the band gap of the TiO₂. Moreover, this process can also slow down the rate of electron–

hole pair recombination, facilitating the free radicals formation [14,15].

For the doping of nonmetals (nitrogen, sulfur, carbon, or boron) on TiO₂ [16–18], the effectiveness was found to be limited because of the increase in the number of charge recombination centers [19]. However, for TiO₂ composites modified by metal or metal ion deposition (molybdenum [20,21], manganese [22,23], lanthanum [24,25], samarium [26,27], zirconium [28], silver [29,30], platinum [31,32], iron [33], vanadium [34], chromium [35], zinc [36], copper [37–40], alkali metals [41]) electron traps are formed in the TiO₂ matrix [42], which increases the life time of charge carriers. But these efforts have afforded only modest improvements in the photo-activity because the absorption of visible light cannot be straightforwardly related to the reaction rate, besides the foreign species often work as recombination centers for the photo-generated electron/hole pairs.

Several studies have focused on Ag–TiO₂ as photo catalyst for the oxidation of pollutants in the presence of UV light [43]; for example, Au/TiO₂ was used for the degradation of the following molecules in the presence of UV energy: methyl orange [44,45], methylene blue [46–48], acid red 1 [49], acid red G [47], orange 16 [50], tartazine, methyl tert butyl ether (MTBE) [51,52], sulforhodamine-B [43], phenol [53,54], 4-chlorophenol [51,55], 2,6-di-tert-butyl phenol [56], 2,3,6-trimethylphenol [56]. The above studies establish that supported AuNPs enhance photocatalytic activities as AuNPs store electrons and act as a sink for the

* Corresponding author.

E-mail address: pandiyan@servidor.unam.mx (T. Pandiyan).

interfacial charge transfer processes [57–60]. However, there are few reports on the oxidation of pollutants by Ag–TiO₂ in the visible light, which mostly focused on methyl orange [61], methylene blue [62], acid red 88 [63]. Since AuNPs exhibit the surface plasmon band (SPB) due to the collective excitation of electrons confined in the metal NPs around 560 nm [64–66], the injection of electrons into the conduction band of TiO₂ by visible light is possible through excitation of the SPB – Au-NPs [67]; in addition, the electron transfer from Au-NPs to TiO₂ is expected to be very fast [68] due to a decrease in the band gap energy of TiO₂ by Au.

Furthermore, with Au/Fe–TiO₂, high catalytic activity was found for the oxidation of CO [69], and the degradation of 2,4-chlorophenol [70] and methyl orange [71] in aqueous solutions under both UV or visible light irradiation. This means that in comparison with Fe–TiO₂ and Au–TiO₂, the Au/Fe–TiO₂ exhibits efficient photo-catalytic properties [70] by their synergistic effects. The deposition of Au or AuNPs onto hybrid materials such as TiO₂–Fe₃O₄ for the oxidation of phenols under visible light is limited in the literature. Magnetic Fe₃O₄ NPs or magnetic hybrid materials are effective in separating of the catalyst from the reaction medium by applying an external magnetic field [72,73]. Thus the noble metals (Ag, Au) NPs are chosen for surface deposition onto TiO₂ to increase the charge separation, and to reduce the recombination rate of electron–hole pairs, and also reduce the band-gap of titanium dioxide [74–78]. Thus, the present work deals the oxidation of different chloro-phenols and their comparative analysis by using nano-hybrid TiO₂–Fe₃O₄ with deposition of AgNPs or AuNPs; the influence of the metal (Ag or Au) in the oxidation of phenol under UV and visible light is also analyzed. The rate law for the oxidation of phenols was determined along with solvent effects and the influence of pH in the medium. In addition, computational density functional theory (DFT) was employed for the analysis of phenol oxidation.

2. Experimental

2.1. Synthesis

2.1.1. Mesoporous TiO₂ NPs

TiO₂ was prepared as reported elsewhere [79]. Titanium tert-butoxide (TBT) (4.5 ml) was first dissolved in EtOH (41.0 ml), and then slowly added (~1.0 ml/min) to the solvent mixture (100 ml, ethanol:water, 50:50%) having a pH 3.0 adjusted by CH₃COOH. The resulting solution was stirred for 2.0 h to form a sol and then left for 8 h at 20 °C, followed by evaporation at 80 °C in an oven overnight; then the samples were collected in a crucible and annealed at 450 °C for 5 h. The obtained TiO₂ NPs were characterized by X-ray, TEM, DLS and EDS.

2.1.2. Fe₃O₄ NPs

Fe₃O₄ NPs were prepared by hydrothermal reaction [80–82]. FeCl₃·6H₂O (2.70 g) was dissolved in ethylene glycol (100.0 ml), to which then CH₃COONa (7.2 g) has been added; the resulting mixture was stirred at 20 °C for 30 min before transferring to a Teflon lined stainless steel autoclave, which was then heated at 200 °C for 5 h. The black precipitate formed was then filtered and washed three times with ethanol/deionized water. Finally, the collected samples were dried and stored at 25 °C in vacuum.

2.1.3. TiO₂–Fe₃O₄ hybrid NPs

The previously prepared Fe₃O₄ NPs (0.25 g) were dispersed in the solution mixture of ethanol (10.0 ml) and acetic acid (15.0 ml), to which then TBT (2.5 ml) was added followed by the addition of H₂SO₄ (1.2 ml) under vigorous stirring, allowing the mixture to react for 60 min. After 10 min, the black suspension of

Fe₃O₄ NPs slowly changed to gray which indicated the formation of a TiO₂ layer over Fe₃O₄ NPs. The product formed was filtered, washed with EtOH, and then dried for 24 h in a vacuum oven before being annealed in a crucible for 5.0 h at 450 °C.

2.1.4. Ag or Au NPs deposition onto TiO₂–Fe₃O₄

TiO₂–Fe₃O₄ prepared were decorated with Ag (1.0% w/w ratio) according to a previously reported technique [83,84]. TiO₂–Fe₃O₄ (0.50 g) was suspended by sonication in deionized water (10.0 ml), to which AgNO₃ (0.46 ml, 100.0 mM) was slowly added; the resulting solution was homogenized by stirring at 20 °C for 30 min, and then Na₂CO₃ (0.5 ml, 1.0% w/v) was slowly added. The resulting slurry was filtered and dried at room temperature.

In case of Au NPs deposition, TiO₂–Fe₃O₄ (0.5 g) was suspended in acetonitrile by sonication and then HAuCl₄ (5.0 mM) was added until its final concentration reached 0.078 mM in the TiO₂ suspension [85]. The resulting mixture was stirred for 15 min and then NaBH₄ (10.0 mM) was slowly added to reduce Au(III) to Au(0) onto the TiO₂ surface. The solution mixture was stirred for 20 min and finally filtered and dried under vacuum at room temperature.

2.2. Characterization

All samples were analyzed using a Rigaku RU300 diffractometer (Cu K α radiation, λ = 0.154 nm) and the average size of the crystal lattices was calculated according to Scherrer's formula. The morphology of the samples was analyzed by using a Transmission Electron Microscope (TEM, JEOL 2010 200 kV) with Energy Dispersive Spectrometry (EDS, micro analyzer). Size distribution studies were carried out in a Malvern Zetasizer Nanorange.

2.3. Photo-oxidation of phenols by different nano-hybrid materials

The photo-efficiency of the materials was tested in visible and UV lights for the oxidation of phenolic compounds as follows:

Phenols $\xrightarrow{\text{UV or visible light TiO}_2}$ oxidation efficiency

Phenols $\xrightarrow{\text{UV or visible light Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2}$ oxidation efficiency

Phenols $\xrightarrow{\text{UV or visible light/Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Ag}}$ oxidation efficiency

Phenols $\xrightarrow{\text{UV or visible light/Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Au}}$ oxidation efficiency

The oxidation of phenols (phenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol) was studied in the presence of TiO₂ or TiO₂–Fe₃O₄–M (M = Ag or Au) under UV or visible light. Phenol (1.0 mM, 100 ml, methanol: water 50:50) was exposed under UV light (120 W Hg lamp, Ace Glass) or visible light (350–700 nm), 150 W halogen 78 mm lamp, (C-type R7s) in the presence of TiO₂ or nano-hybrid materials (1.0 mg/L). In this work, we used a solvent mixture 50:50 methanol/water to the oxidation rate of different phenols because high chlorinated phenols (2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol) have a very low solubility in water. The concentration of phenol was determined through the 4-aminoantipyrine method using a Perkin Elmer Lambda 25 UV–Vis spectrophotometer [86,87]. The phenol solution (10 mL) was first mixed with NH₄OH (0.5 N, 0.25 mL) to adjust the pH of the mixture to 7.9 ± 0.1 in the phosphate buffer, then 4-aminoantipyrine (0.1 ml) was added, then followed by K₃[Fe(CN)₆] (0.1 ml). The resulting solution was stirred for 15.0 min. The colorless solution was turned to red and it was then used to measure the concentration of the substrate in the visible region. All the experiments were carried out three times to obtain

consistent results. The nano-hybrid materials were recovered by using an external magnet. The oxidation efficiency of phenol was determined according to Eq. (1).

$$C\% = 100 - \left(\frac{C_t \times 100}{C_0} \right) \quad (1)$$

C_t = concentration of phenol at different time; C_0 = initial phenol concentration.

Photo-oxidation of phenols under the visible light irradiation (350 up to 700 nm) was carried out by a homemade visible reactor equipped with a 150 W halogen 78 mm lamp, and the characteristics of the lamp are explained elsewhere [88,89]. The experimental condition for substrate, solvents and catalysts are same as used for UV irradiation.

2.4. Effect of pH, and polarity in the phenol oxidation

Phenol is soluble in water (0.88 M, 83 g/L), and the solubility of phenol decreases with increasing chlorine atoms in the phenolic ring; the solubility of 2,4,6-trichlorophenol is about 0.4 mM (0.8 g/L) lower than phenol. To compare the oxidation rate of the different phenols in a similar condition, a solvent mixture 50:50 methanol/water mixture was chosen; furthermore, the effect of solvent using different methanol/water ratios in the rate of oxidation of the substrate was also studied. Effects of pH, polarity of the solvents and concentration of phenols were analyzed under UV irradiation in order to know the effect of metals deposition and Fe_3O_4 in the efficiency of phenols photo oxidation.

3. Results and discussion

3.1. XRD characterization

XRD diffraction pattern (Fig. 1) shows that characteristic peaks of anatase at $2\theta = 26.5$ [101], 36.8 [004], 47.2 [200], 55 – 56 [105] and [211], 63.5 [204] and 69.2 [116] were observed for TiO_2 – Fe_3O_4 NPs [90], in addition to anatase peaks, the peaks correspond to Fe_3O_4 were seen at $2\theta = 30.1$ [220], 34.8 [311], 43.7 [400], 56.8 [511] and 59.5 [440] [91]. These observations coincide with the data of Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) (JCPDS 84-1286 for TiO_2 anatase, and JCPDS 19-0629 for Fe_3O_4 magnetite) [92], showing that a broadening in the diffraction peaks was observed for TiO_2 – Fe_3O_4 , compared to the TiO_2 NPs [93]. The crystal lattices constants were calculated by the

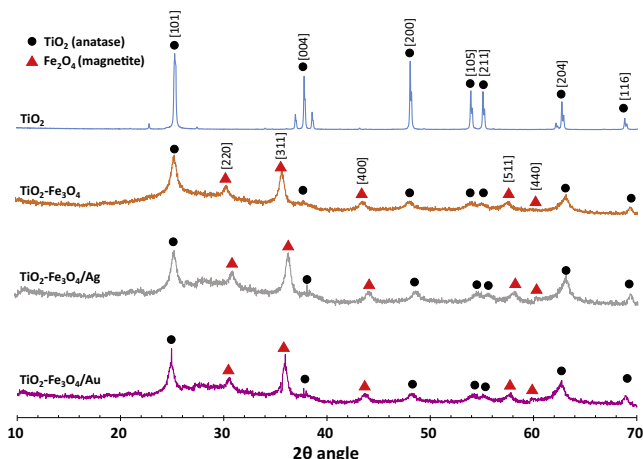


Fig. 1. XRD patterns of TiO_2 and different TiO_2 – Fe_3O_4 hybrid nano catalysts.

Scherrer equation for both anatase and magnetite crystal phases (Suppl. Mat.).

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

It has been observed a difference in crystal grain size between different catalysts prepared. For TiO_2 – Fe_3O_4 –Ag, the crystal grain size varies from 10.59 nm to 12.19 nm in TiO_2 – Fe_3O_4 , causing an effect on the lattice parameters of TiO_2 ; the same observation was seen for Au doped TiO_2 – Fe_3O_4 , where the crystal grain size is increased to 17.48 nm because of the larger size of Au atoms compared to Ag [94].

3.1.1. TEM–EDS analysis of TiO_2 NPs

The SEM and TEM analyses were performed for Fe_3O_4 NPs before the deposition of TiO_2 on it's the surface. The SEM images (Fig. 2a and b) show that the Fe_3O_4 NPs present at the regular spherical shape; similarly, TiO_2 coated Fe_3O_4 NPs also present at spherical shape but at slightly larger size due to the addition of TiO_2 crystals [95].

TEM analyses of Fe_3O_4 NPs (Fig. 2c) also show uniformly formed sphere-shaped particles having smooth edges (size range 50–90 nm). For TiO_2 coated with Fe_3O_4 NPs cores, the TEM image shows articles (~100 nm) with irregular edges, suggesting the epitaxial growth of nano TiO_2 particles from the Fe_3O_4 core [81].

Furthermore, the TEM (40,000 \times) allows to observe the crystalline formation of TiO_2 over Fe_3O_4 surface (Fig. 2d) i.e., a set of TiO_2 crystals grew on the core surface of Fe_3O_4 . In the High Resolution-Transmission Electron Microscope (HR-TEM), for TiO_2 – Fe_3O_4 , the TiO_2 crystalline formed on the surface of magnetite core (Fig. 2e), consisting with the TEM results. Furthermore, HR-TEM reveals that the presence of multiple zones having high crystallinity of TiO_2 particles attached to magnetite cores (lattice spacing, 3.71 Å from FFT crystallographic analysis), agreeing with the anatase cell dimensions [96] (Suppl. Mat.). Moreover, the FFT pattern (Fig.2f) shows the presence of high orientation order in the crystal lattice of TiO_2 having (101) anatase plane and the crystal-face is seen throughout material, confirming a high ordered epitaxial growing of the TiO_2 crystals over Fe_3O_4 surface [97].

Energy Dispersive X-ray Spectrometry was carried out during TEM analysis by measuring 15 different spots along the copper observation grid (Suppl. Mat.). The average of these data is the composition of the samples. For TiO_2 – Fe_3O_4 NPs are composed by magnetite with small amount of TiO_2 , consisting with the TEM and SEM analyses where Fe_3O_4 nanospheres were coated with small amount of TiO_2 crystals. The average thickness of coated TiO_2 was 10–15 nm over surface of magnetite spheres (50–90 nm).

TEM images (Fig. 3) of TiO_2 , TiO_2 – Fe_3O_4 , TiO_2 – Fe_3O_4 /Ag and TiO_2 – Fe_3O_4 /Au show that bare TiO_2 NPs are present in sizes between 50 and 200 nm with uniform distribution between these ranges. On the other hand, modified TiO_2 – Fe_3O_4 hybrids show a single narrow size distribution between 100 and 200 nm. The size of Ag NPs doped into TiO_2 – Fe_3O_4 is around 10–15 nm, while for the Au NPs dopant, it was 35–50 nm, showing that Ag NPs are usually of smaller size compared than of Au NPs due to the relativistic effect.

EDS analyses were performed by measuring 15 different spots of the samples during TEM studies, showing the typical composition of TiO_2 [98]. (Suppl. Mat.). For TiO_2 – Fe_3O_4 /Ag and TiO_2 – Fe_3O_4 /Au NPs, the composition data fit with the theoretical composition with a 10:1 ratio of TiO_2 : Fe_3O_4 . The metal deposition concentrations were below 1.0% w/w, distributing uniformly on TiO_2 hybrid materials to yield TiO_2 – Fe_3O_4 /Ag (~10 nm for Ag NPs) and TiO_2 – Fe_3O_4 /Au (15 nm for Au NPs).

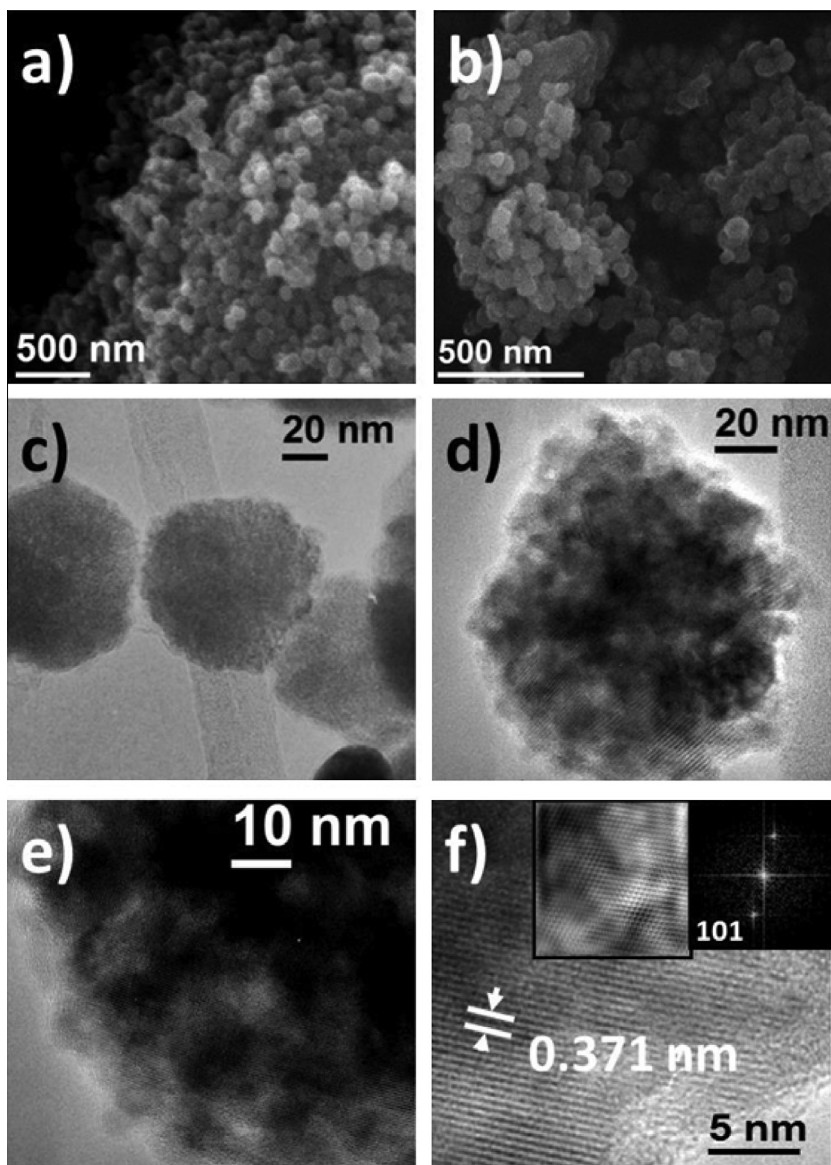


Fig. 2. Electron microscope analyses for TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ catalysts; (a) SEM images of Fe_3O_4 NPs; (b) SEM images of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ modified NPs; (c) TEM micrographs of bare Fe_3O_4 NPs; (d) TEM micrographs of modified $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ NPs; (e) High magnification TEM image of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ NPs interface and (f) HR-TEM characterization of anatase crystals; insert: FFT pattern for HR-TEM crystallographic analysis and crystalline lattice.

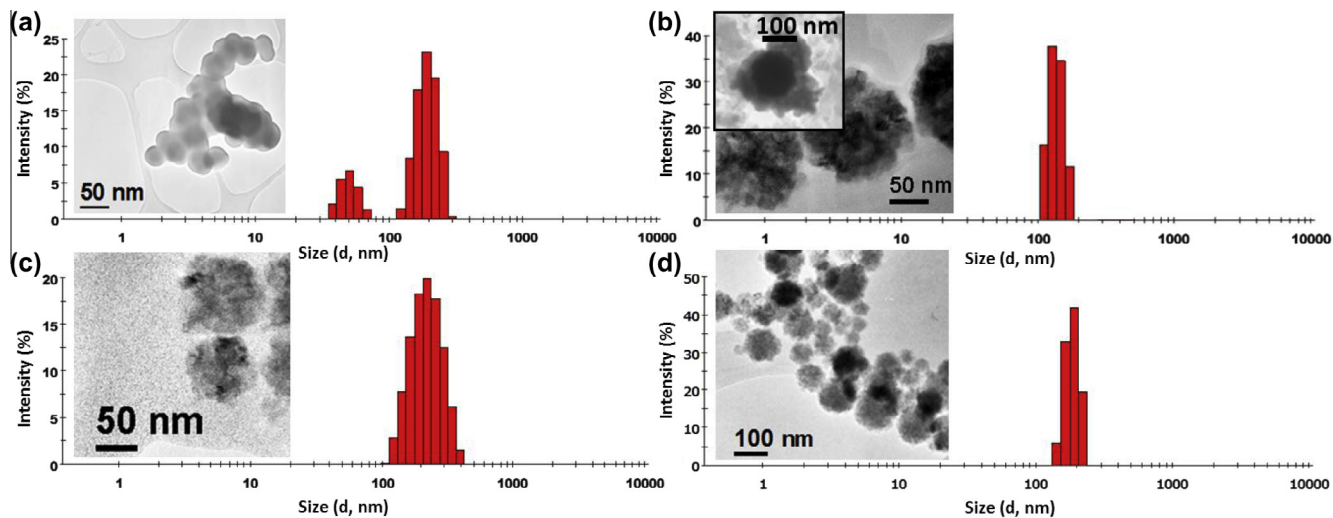


Fig. 3. TEM and DLS characterization of nano-materials: (a) TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (insert: core-shell type); (c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$; (d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$.

3.1.2. FT-IR spectra

FTIR analyses (Perkin–Elmer 400 FTIR) were carried out [99] using KBr as reference to show the characteristic peaks (Suppl. Mat.). The spectral results show that the characteristic peaks (~ 600 , ~ 1080 and ~ 1500 cm^{-1}) for Fe_3O_4 NPs were observed. For TiO_2 , the band at 600 nm and the broad band (3400 cm^{-1}) are assigned to the Ti–O–Ti and O–H stretching vibrations, respectively [100]. For the TiO_2 – Fe_3O_4 hybrid or the doped materials, the profile of magnetite particles is clearly seen in that of the TiO_2 by observing a peak at ~ 1080 cm^{-1} of the Fe_3O_4 along with the peaks of Ti–O–Ti (~ 600 cm^{-1}) and the O–H vibrations (~ 3400 cm^{-1}), confirming the formation of TiO_2 – Fe_3O_4 hybrid nano-material [101].

3.1.3. UV–Vis absorption spectra

The solid state UV–Visible spectra (Fig. 4) were recorded for all the materials in order to calculate their energy band gap by using the Einstein–Planck equation (Table 1).

After analyzing the spectra data, it was seen that both TiO_2 NPs and TiO_2 – Fe_3O_4 NPs exhibit a typical absorbance band around 350 nm, observing that there is not much spectral changes except for the absorption quenching intensity of TiO_2 – Fe_3O_4 caused by the electron scavenger property of Fe_3O_4 on TiO_2 [102,103]. However, for TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ or TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$, a new band around 550 nm (broad) was appeared, suggesting that AgNPs or AuNPs that exhibit Surface Plasmon Resonance (400 nm for AgNPs and 520 – 560 nm for AuNPs) can interact with the specific light wavelength to grow a new absorption band in visible region. The mechanism concerning the interaction of noble metals with TiO_2 can involve multiple and simultaneous processes: Ag or Au NPs deposited on TiO_2 exhibits large Schottky barriers that can act as electron traps that facilitate the electron–hole separation, enhancing the

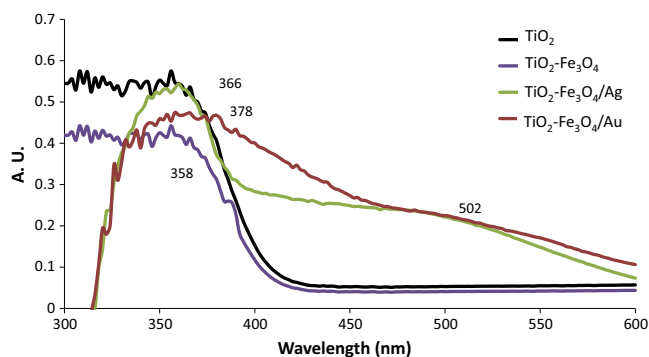


Fig. 4. UV–Vis absorption spectra of nano-hybrids of TiO_2 .

Table 1

Calculated band-gap for prepared materials.

Material	TiO_2	TiO_2 – Fe_3O_4	TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	Theoretical (anatase)	Degusa P-25
Wavelength (λ_{Max} , ± 5.0 nm)	366	358	510	486	386	353
Band-gap (± 0.05 eV)	3.51	3.34	2.42	2.54	3.2	3.5

Table 2

Reaction rate constants of phenols oxidations.

Catalyst	Phenol		4-Chlorophenol		2,4-Dichlorophenol		2,4,6-Trichlorophenol	
	k (mmol/h)	ΔG (kJ/mmol)	K (mmol/h)	ΔG (kJ/mmol)	k (mmol/h)	ΔG (kJ/mmol)	K (mmol/h)	ΔG (kJ/mmol)
TiO_2	0.156 ± 0.004	0.0245	0.113 ± 0.003	0.0253	0.083 ± 0.002	0.0260	0.056 ± 0.003	0.0270
Fe_3O_4 – TiO_2	0.123 ± 0.006	0.0251	0.093 ± 0.004	0.0257	0.066 ± 0.005	0.0266	0.049 ± 0.007	0.0272
Fe_3O_4 – TiO_2 – Ag	0.139 ± 0.002	0.0248	0.116 ± 0.001	0.0252	0.099 ± 0.003	0.0256	0.072 ± 0.004	0.0264
Fe_3O_4 – TiO_2 – Au	0.137 ± 0.003	0.0248	0.117 ± 0.002	0.0252	0.100 ± 0.001	0.0256	0.074 ± 0.002	0.0263

Note: phenols (1.0 mM), catalyst (1.0 mg/L), pH = 7.0, solvent medium (MeOH:H₂O = 50:50).

interfacial electron transfer process and also inject electrons into the conduction band which will enhance ·OH radicals formation efficiency. On the other hand, the absorption spectra showed that lower energy transitions are possible because metal clusters attached to TiO_2 surface give rise to localized energy levels within TiO_2 bandgap. This phenomenon allows valence band electrons to be excited at wavelengths higher than 370 nm [85,104–107].

3.2. Oxidation kinetics of phenols under UV light

Since chlorophenols (2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol) possess a low solubility in water and phenol and 4-chlorophenol are soluble in water, in order to homogenize the experimental conditions, the photo-oxidation kinetics of phenols (1.0 mM) were studied in methanol/water (50:50) at pH = 7.0 in the presence of TiO_2 , TiO_2 – Fe_3O_4 and TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ or TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ under UV or visible light. The concentration of phenols as a function of time was followed at 510 nm by UV–Visible spectroscopy through a colorimetric method using 4-aminoantipyrine (Table 2). A plot of $\ln [C]$ vs. time yielded a straight line, suggesting the reaction is of pseudo first order in phenol, and the slope of the plot, which corresponds to the reaction rate constant, is directly proportional to the concentration of phenol (Suppl. Mat.). The TiO_2 NPs follows a Langmuir–Household mechanism [108]. The reaction rate thus is given by:

$$-kt = \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (3)$$

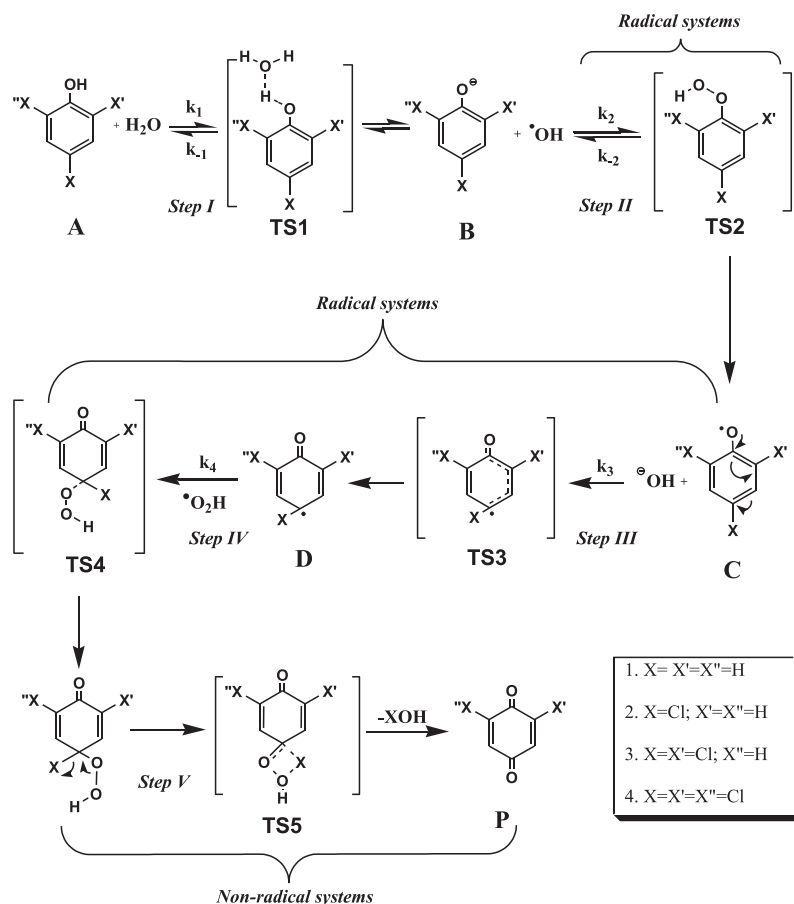
k = reaction rate constant; C and C_0 = concentrations of phenols at a set time and initial time respectively.

The oxidation kinetics for 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol (Table 2) were similar to that for phenol except that as expected the rate for the latter is greater than for other chlorophenols. For all the nano-materials, plots of $\ln [C]$ vs. time (Suppl. Mat.), at different concentrations of phenol (0.5, 1.0, 2.0, 4.0 and 10.0 mM), yielded straight lines, so the reaction is pseudo first order in phenol with little change in the reaction rate with phenol concentration; however, a slight increase in the rate for TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ or TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ relative to TiO_2 or TiO_2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ was observed due to the Au or Ag NPs deposition effect.

The possible mechanism for phenol oxidation is proposed below (Scheme 1), coinciding with the results; also it agrees with the reported pathways.

A ionizes to B in the presence of water:





Scheme 1. Oxidation mechanism of phenol by OH radical.



A = phenol; B = phenoxide anion; C and D = derivatives produced from phenol radical $[C_6H_5O^{\bullet}]$ and P = oxidation products.

$$v = k_4[D][HO_2] \quad (7)$$

$$0 = \frac{d[D]}{dt} = k_3[C] - k_4[D][HO_2] \quad (8)$$

$$v = k_3[C] \quad (9)$$

$$0 = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B][HO^{\bullet}] - k_3[C] \quad (10)$$

$$v = k_2[B][HO] = k'_2[B] \quad (11)$$

$$0 = \frac{d[B]}{dt} = k_3[A] - k_{-1}[B][H^+] - k_2[B][HO^{\bullet}] \quad (12)$$

$$B = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[H^+] + k_2[HO^{\bullet}]} = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[H^+] + k'_2} \quad (13)$$

$$\text{Where } k'_2 = k_2[HO] \quad (14)$$

$$v = \frac{k_1 k'_2 [A]}{k_{-1}[H^+] + k'_2} \quad (15)$$

3.3. Effect of pH

The reaction rate of phenol oxidation is maximum within the pH interval 3.0–5.0, and decreases at both lower and higher pHs (Fig. 5). This behavior is a result of the nature of the catalyst rather than being related to the presence of H^+ ions. At low pH (<3.0), the positive holes in the valence band repel the positively charged H_3O^+ , impeding the production of $\cdot OH$ radicals. At high pH (>7.0), the catalyst surface becomes negative due to the adsorption of OH^- ions, which inhibits the adsorption of phenol; in addition, the formation of HO_2 radicals is also impeded at the conduction band where the dissolved O_2 molecules are transformed to O_2^- species but the reaction of these with H^+ ions is improbable because of the low concentration of the latter. Thus pH strongly affects the generation of $\cdot OH$ and HO_2 radicals. The PZC for TiO_2 (anatase) is around pH = 6.3, the charge of TiO_2 will be positive below this point, and the surface of catalyst will be negative charge at above the point [109].

Phenol is non-dissociated or highly protonated at low pH, thereby facilitating its adsorption on the TiO_2 surface for the oxidation; furthermore, the electron recombination rate with h^+ within the TiO_2 is minimized, enhancing further the photo-catalytic activity [110]. While at high pH, the surface of TiO_2 becomes negatively charged and hinders the adsorption of phenols, leading a low oxidation (Suppl. Mat.).

Similar oxidation rates were observed for all the materials at acidic conditions, but in basic medium (pH = 12.0), relatively higher oxidation rates were observed for $TiO_2-Fe_3O_4/Ag$ (0.290 mmol/h) or $TiO_2-Fe_3O_4/Au$ (0.290 mmol/h) than for TiO_2 (0.270 mmol/h) or $TiO_2-Fe_3O_4$ (0.227 mmol/h), showing that the

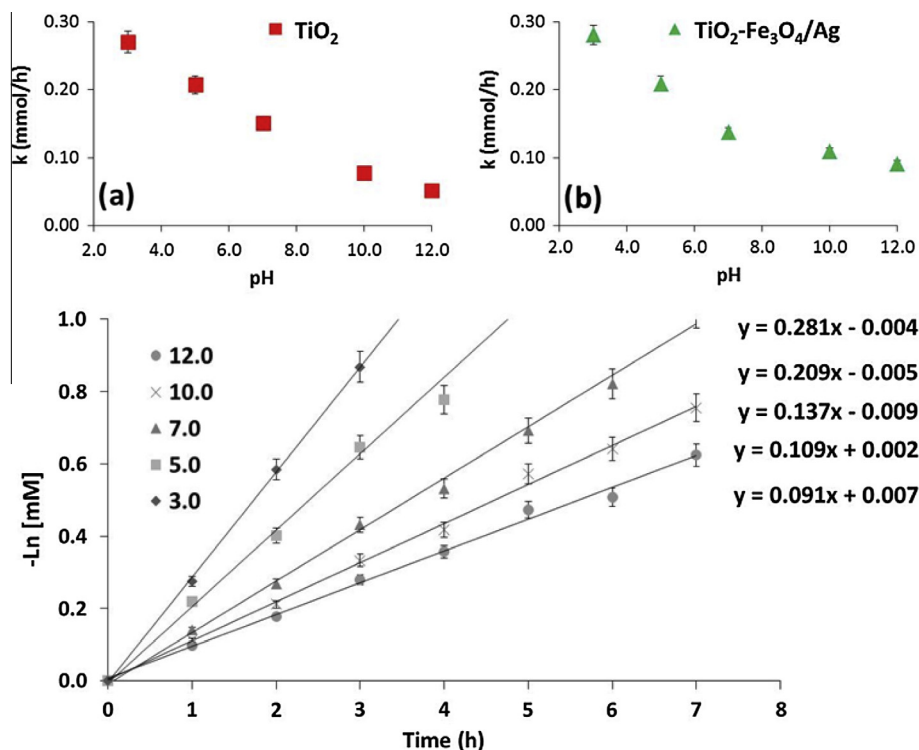


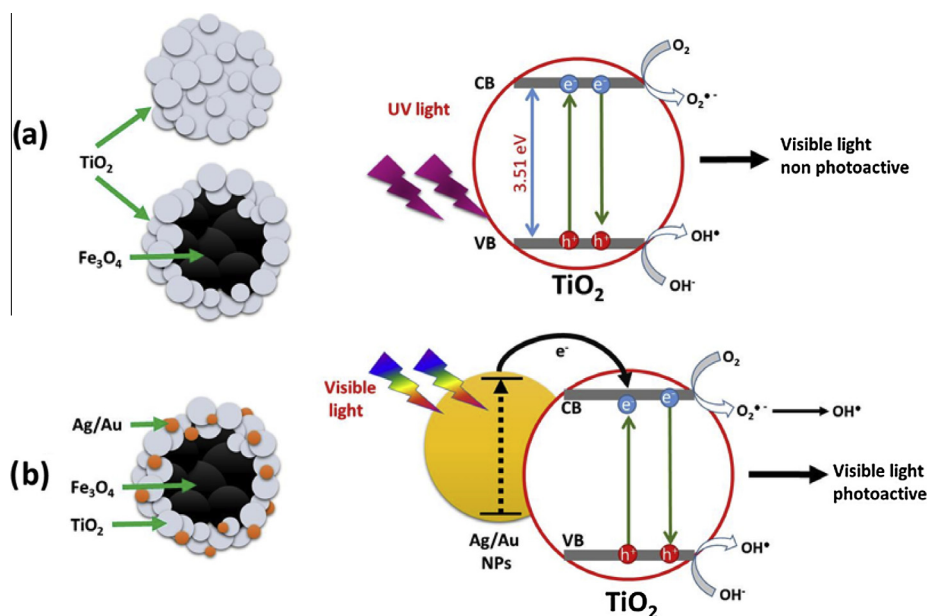
Fig. 5. pH effect on phenol oxidation through $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$. (phenol = 1.0 mM; MeOH:H₂O = 50:50; catalyst = 1.0 mg/L). Insert (a) changes in reaction rate k during oxidation of phenol by TiO_2 NPs at different pH; Insert (b) changes in reaction rate k during oxidation of phenol by $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ NPs at different pH.

deposition of Ag and Au NPs onto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ catalysts reduces the electron recombination by adding additional energy states within the TiO_2 band-gap (Scheme 2) besides Ag or Au atom acts as electron donors/acceptors as it has d -orbitals.

Among the materials, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ NPs exhibit the lowest oxidation rate due to its hetero-junction, affecting the OH radical formation. Nevertheless, the presence of Fe_3O_4 in the hybrid material helps the isolation of the catalysts by magnets for the reuse in multiple waste water treatments, hence reducing the treatment costs and its leakage into the environment.

3.4. Solvent effect on k

The influence of solvent polarity was studied in the phenol oxidation (Fig. 6) at different methanol–water ratios (100:0; 75:25; 50:50; 25:75 and 0:100) under UV light. The results show that the rate constant increases with increasing polarity of the medium, suggesting that the H-bond formation of phenol with the more polar water molecule facilitates phenol ionization, leading to a strong adsorption of the substrate on the surface of catalyst, so that the reaction rate is increased. Furthermore, the interaction of H₂O



Scheme 2. Description of e^-/h^+ pair and $\cdot\text{OH}$ radical formation in (a) typical TiO_2 and hybrid $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ catalysts; (b) Ag or Au/ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nano-composites.

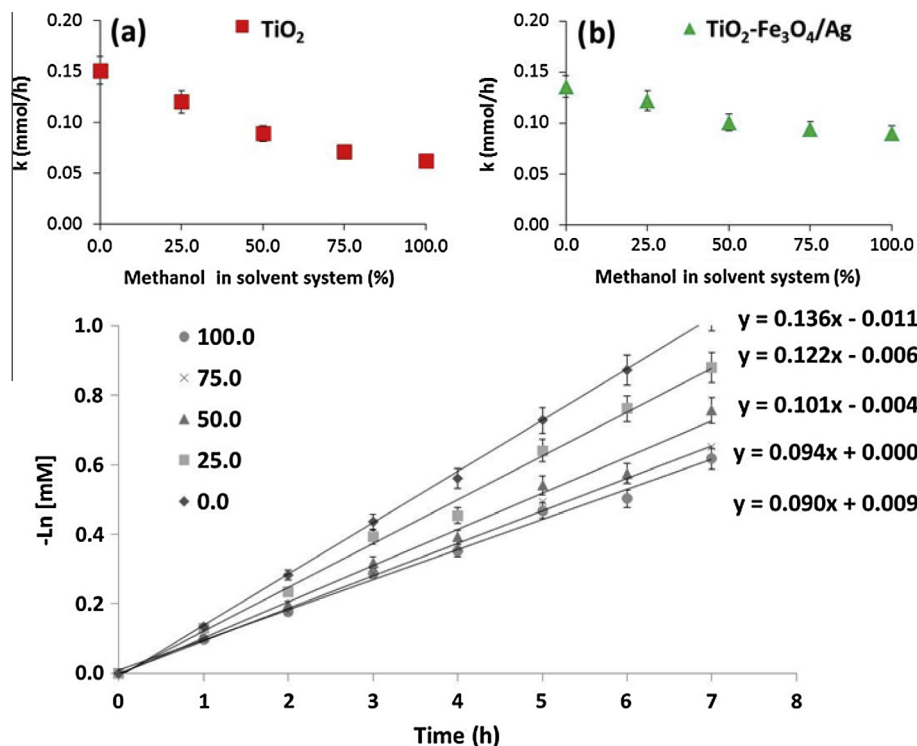


Fig. 6. Solvent effect on phenol oxidation through $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$. (phenol = 1.0 mM; pH = 7.0; catalyst = 1.0 mg/L). Insert (a) changes in reaction rate k during oxidation of phenol by TiO_2 NPs at different MeOH/H₂O ratio; Insert (b) changes in reaction rate k during oxidation of phenol by $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ NPs at different MeOH/H₂O ratio.

molecules with the catalyst surface increases the generation of OH radicals due to the positive holes (h^+) at the valence band (VB) and besides, the polar solvent raises the O₂ content in the medium that can act as electron acceptors from the conduction band to produce peroxy radicals. Finally, the adsorption of dissolved oxygen on the TiO_2 surface generates ionizable H^+ by the hydroxylation of TiO_2 to form O-Ti(OH) , which helps the conversion of photogenerated holes h^+ to OH^\cdot , so that the generation of OH^\cdot is greater in aqueous solution than in non-aqueous medium.

3.5. Oxidation efficiency under visible light

For nano-hybrids, the photo-efficiency of phenol oxidation under both visible and UV light was analyzed (Table 3, Fig. 7),

Table 3

Photo-activity of nano-hybrid materials under UV or visible lights.

Material	UV photo-activity ($\lambda < 400$ nm)	Visible photo-activity ($\lambda > 400$ nm)	Magnetically recoverable
TiO_2	Yes	No	No
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	Yes	No	Yes
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	Yes	Yes	Yes
$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	Yes	Yes	Yes

showing that the reaction is pseudo first order in phenol, resulting a straight line plot for $\ln [C]$ vs. time. Interestingly, the degradation rate of phenols under visible light was achieved only when $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ or $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ was used as catalyst,

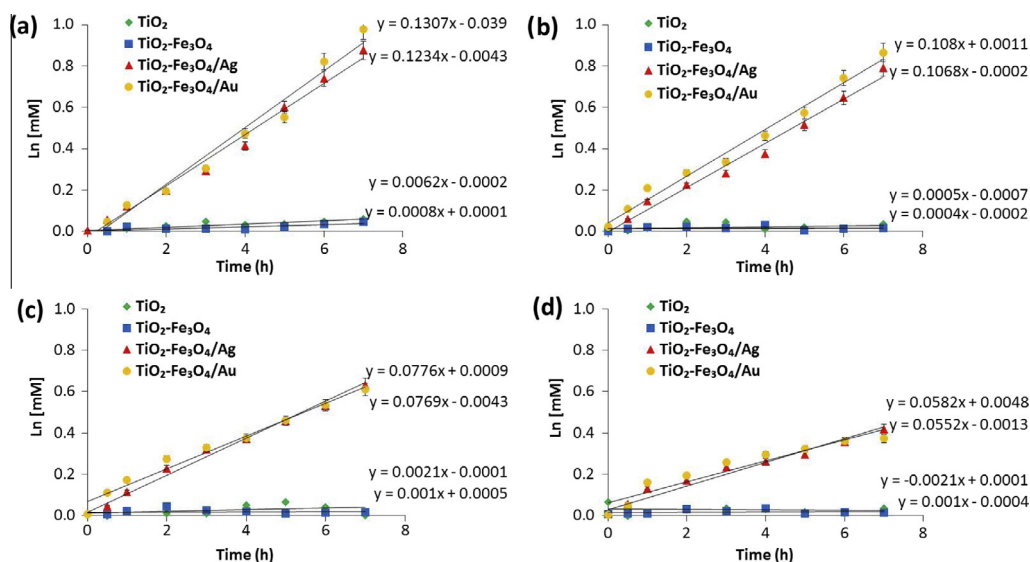


Fig. 7. Visible light oxidation in the presence of different TiO_2 nano-hybrid catalysts: (a) phenol; (b) 4-chlorophenol; (c) 2,4-dichlorophenol; (d) 2,4,6-trichlorophenol.

illustrating that the Ag and Au NPs deposited onto $\text{TiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4$ surface can effectively inject electrons to the conduction band in order to additional states have been created for the doped materials, leading the formation of hetero-junction, and it forms the OH radicals efficiently from the surface of catalysts, besides the half-life of the excitation (e^-/h^+) pair was increased. As the result, an increase of the reaction rate was observed [111] (Scheme 2).

The photo-catalytic oxidative reactions under visible light are still unclear, especially in the case of Au/TiO_2 [112] because the nature of noble metal (Au or Ag) NP's UV light absorption is different from that of visible light [43,113]. The possible mechanisms for degradation of phenol under UV and visible lights are shown in

Scheme 2. Under UV light irradiation, TiO_2 is being photo-excited to generate h^+ and e^- pair, and the rate of charge recombination is being restricted as the electrons migrate to Au or Ag. Therefore, the production of superoxide and hydroxyl radicals is increased; and the oxidation rate of the substrate has been increased. This observation is consistent with the published report [114].

Nevertheless, for Au--TiO_2 or Ag--TiO_2 , under visible light, Au is photo-excited due to the Surface Plasmon Resonance effect, then the photo-generated electrons are injected into O_2 adsorbed on TiO_2 , enhancing the reduction of dioxygen to superoxide radicals [44]. Therefore, the production of superoxide and hydroxyl radicals

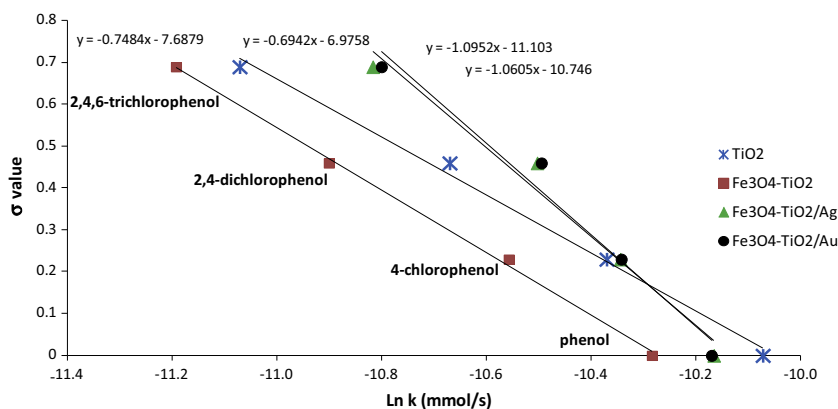


Fig. 8. Hammett plot: oxidation of phenols at different nano-materials.

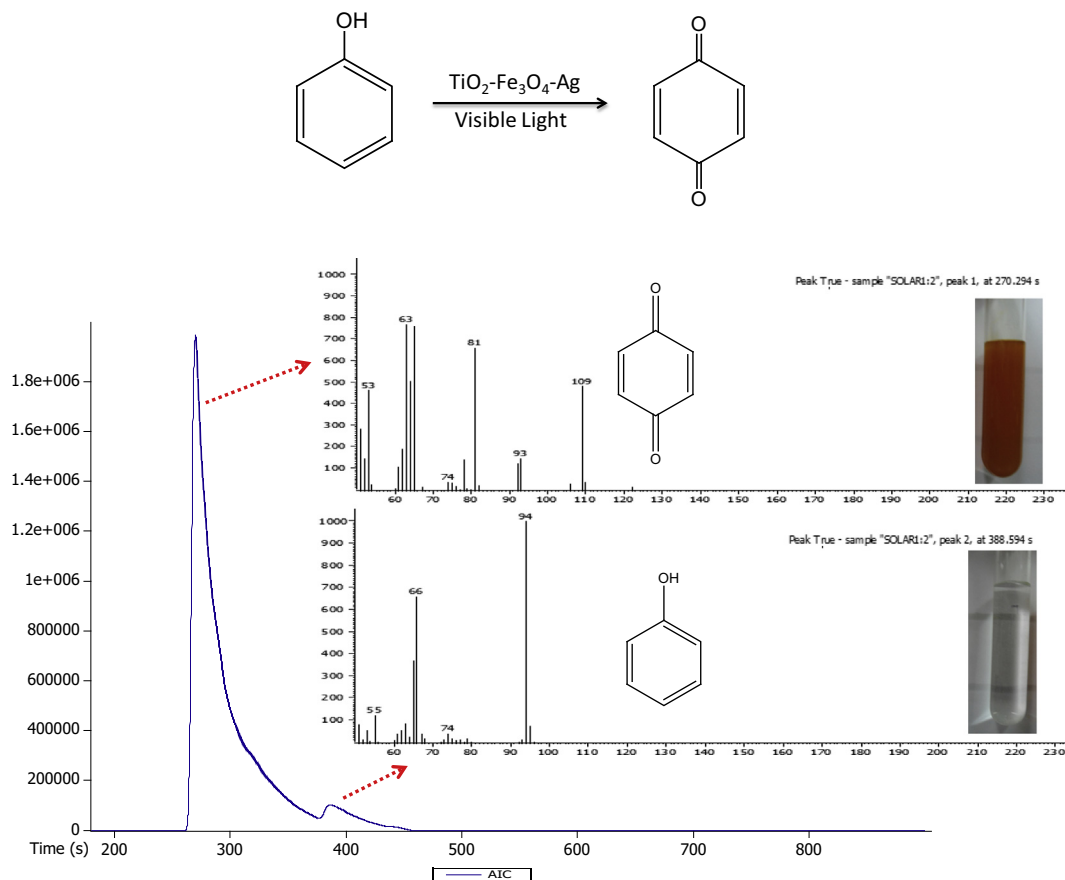


Fig. 9. GC-MS analysis: phenol oxidation by visible light in the presence of $\text{TiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4/\text{AgNPs}$.

is accelerated, and the rate of phenol oxidation to benzoquinone is increased [114,115]. This means that the oxidation is dominated by SPR effect (Au and Ag) where hot electrons are injected from excited Au or Ag NPs into the conduction band of TiO₂. This is attributed to the different Fermi levels [116,117] because the energy of the Fermi level of noble metals is lower than the conduction band edge of TiO₂, and photo-promoted electrons can be captured by the noble metals which store electrons and act as a sink for the interfacial charge transfer processes, so the photoelectrons can be transferred to the adsorbed O₂ [44] to form peroxides.

3.6. Hammett plot for phenols/OH radical oxidation

The Hammett plot was used to develop quantitative relationships between structure and activity.

$$\ln k = \ln k_0 + \rho\sigma \quad (16)$$

$$\rho = \ln(k_{phenol}/k_x) \sum \sigma \quad (17)$$

For the substrates, the observed rate constants were tested by the Hammett equation to correlate $\log k$ with substituent σ values (Fig. 8), it was found that the reaction rate for phenol is higher than for 2,4,6-trichlorophenol. The resulting correlation reaction constants (ρ) were: -0.6942 (TiO₂ NPs); -0.7484 (TiO₂–Fe₃O₄); -1.0605 (TiO₂–Fe₃O₄/Ag); -1.0952 (TiO₂–Fe₃O₄/Au). The sign of the slope indicates whether a reaction rate is accelerated or suppressed by substituents that are electron-donating or electron withdrawing, and the magnitude of ρ measures the susceptibility of the reaction to the electronic characteristics of the substituent. In the present study, a more negative slope for TiO₂–Fe₃O₄/Ag or TiO₂–Fe₃O₄/Au is found than for TiO₂ NPs or TiO₂–Fe₃O₄, indicating that there is more positive charge at the reaction center in the transition state of the rate-limiting step for the former. This confirms that the reaction rate is suppressed by electron-withdrawing substituents and enhanced by electron-releasing substituents at the para position of the aryl structure.

In addition, the oxidation rate of phenols and free energy data (Table 2) were applied in the equation $\Delta G^0 = -RT \ln(k)$, where it is seen that the reaction rate electron-withdrawing groups such as Cl in the phenol structure decreases the electron density in the ring, yielding a lower rate constant for 2,4,6-trichlorophenol than for the other compounds. While for phenol, with a high electron density from the aromatic ring, a large oxidation rate is expected, so the order of the reaction rate is: Phenol > 4-chlorophenol > 2,4-dichlorophenol > 2,4,6-trichlorophenol.

3.7. GC–MS analysis

For the oxidation product analysis, phenol was used in order to analyze the samples in the GC–MS analysis. After the exposure of the sample over visible light over the period of 8.0 h in the presence of TiO₂–Fe₃O₄–Ag, the products formed were recovered by evaporation of the solvent under vacuum. The oily brown product obtained was then re-dissolved in MeOH and analyzed by GC–MS.

The phenol oxidation was analyzed by GC–MS (Fig. 9) and there were observed two prominent peaks (GC retention times: 388 and 270 s) corresponding to the retention times of phenol and benzoquinone, respectively; the GC peaks corresponding to mass spectra show that 94m/z (phenol), 109m/z (benzoquinone), coinciding with MS of phenol and benzoquinone, respectively, confirming that benzoquinone is the major product from phenol oxidation by visible light in the presence of TiO₂–Fe₃O₄/Ag. However, the possibility of chlorination with HOCl and the coupling of different free radicals cannot be ruled out [118–120].

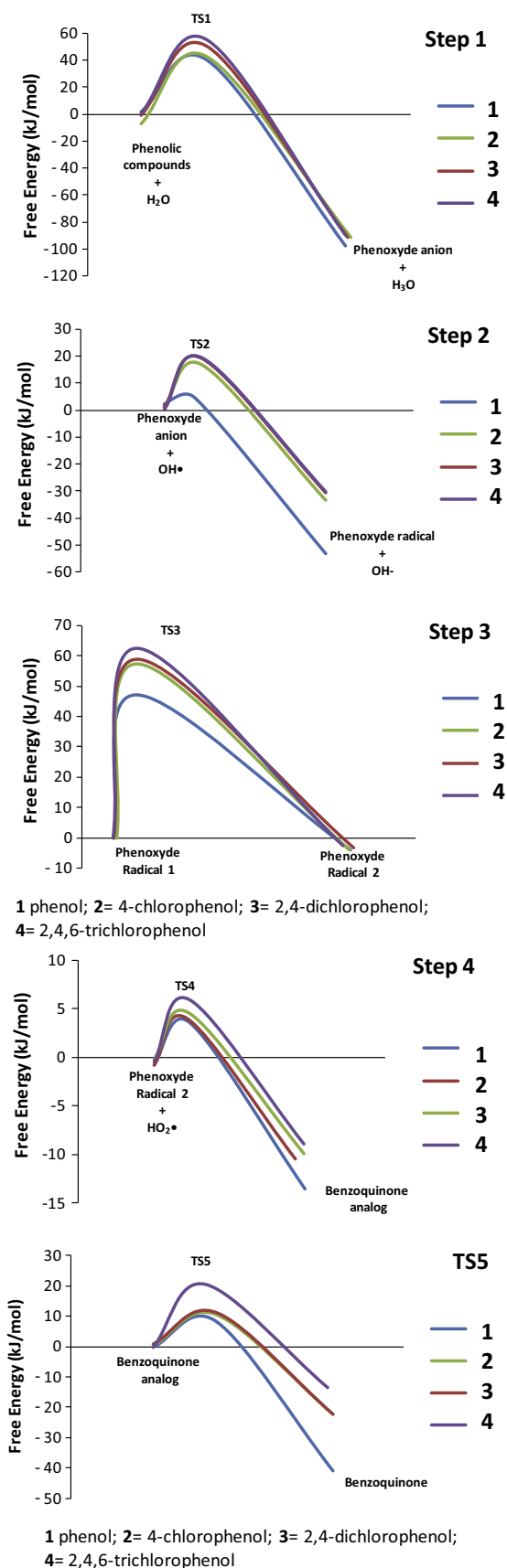


Fig. 10. The potential energy diagram (kinetic and thermodynamic energies) for a series of different phenol/OH[•] radical reactions forming 1,4-benzoquinone and its derivatives at SCRF-PCM-B3LYP/6-311+G(d,p) computations.

Table 4

The activation free energies (kinetics) and reaction enthalpy (thermodynamics), in kcal/mol, calculated at the SCRF-PCM-B3LYP/6-311++G(d,p) level (in water).

Compounds	Step 1		Step 2		Step 3		Step 4		Step 5	
	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r
Phenol (1)	40.21 ± 0.6	-97.71	4.54 ± 0.2	-53.33	47.09 ± 1.1	-3.89	3.53 ± 0.1	-13.59	8.34 ± 0.6	-40.97
4-Chlorophenol (2)	42.31 ± 1.1	-91.4	16.58 ± 0.6	-33.3	57.35 ± 0.7	-3.81	3.93 ± 0.2	-10.45	10.3 ± 0.9	-22.41
2,4-Dichlorophenol (3)	50.08 ± 0.8	-91.39	18.93 ± 0.6	-30.61	58.94 ± 1.0	-3.14	4.55 ± 0.1	-9.93	11.18 ± 0.7	-22.17
2,4,6-Trichlorophenol (4)	55.34 ± 1.4	-89.68	19.47 ± 0.7	-30.29	62.5 ± 1.7	-2.59	5.95 ± 0.3	-8.93	20.58 ± 1.2	-13.68

3.8. Computational analysis

The OH radical is expected to be produced in the presence of TiO₂-Fe₃O₄ NPs, TiO₂-Fe₃O₄-Ag NPs, or TiO₂-Fe₃O₄-Au NPs under UV or visible light, and it reacts with phenoxide ion in step II (rate determining stage, see Scheme 1) [121,122]; thus DFT was used to analyze the proposed mechanism. All stationary point geometries in the mechanism were optimized at B3LYP functional [123–125] with 6-311+G(d,p) basis set [126] in the Gaussian09 package [127]. All gas-phase geometries have been re-optimized at the SCRF-B3LYP/6-311+G(d,p) level using PCM model for water as a solvent in order to attain more authentic structures and energies. The unrestricted B3LYP calculations were carried out whenever radical systems were involved in the mechanism. As far as the relative reactivity trend is concerned, the performance of UB3LYP/6-311+G(d,p) is acceptable for radical reactions as shown by recent studies [128–131].

The oxidation of phenols (1–4) by OH radicals, which proceeds via five successive steps, was analyzed by concerted transition states (TSs) at the B3LYP/6-311+G(d,p) level (Suppl. Mat.). Step I: The equilibrium of phenol with its anion in water leads a H-abstraction, weakening of O–H bond (0.98 Å for phenol, 1.44 Å for TCP) and forms H···O bond (1.87–1.44 Å) in TS1s, observing that a longer O–H distance for phenol is resulted than other phenolic structures where the steric hindrance (Cl atoms) is dominated. Step II: the addition of OH radical on the phenoxide occurs to form a transition state HO···O–Ph bond (1.43 Å). Step III, the phenoxide radical undergoes a rearrangement in such a way that the aromaticity of the phenolic ring is destabilized due to the formation of the unstable transition state intermediates; thus higher energy resulted for TSs (TS3) than the expected value (Fig. 10). Step IV: the formation of cyclohexadienone derivative was resulted; upon the further addition of HO₂ radical to the rearranged phenoxide radical, a new O···C bond (2.09–2.14 Å) forms between the OH radical and the para-carbon of phenol. A gradual decrease in the C···O distance while going from 1 to 4 reflects the lateness of the TS in the series of reactions and this would provide a subsequent increase in the activation barrier. Benzoquinones have been formed from cyclohexadienone derivatives by via TS5s where the carbonyl group (C=O) formation occurs to a lesser extent in chloro derivatives compared to the typical system as revealed by C=O distance (~1.64 Å vs. ~2.62 Å) and this is an explanation of the slower reaction of all the chlorophenols.

Moreover, the effect of chloro substituent on phenol upon addition of OH radical was analyzed by the activation free energies (Table 4), showing that the energy barrier increases with increasing number of chlorine atoms in phenol (1–4) in all three pathways, and it agrees with the reactivity trend observed in the experimental kinetics (Table 4). Significantly, an excellent correlation between ln *k* (exp.) and calculated activation free energies (98%) was obtained (Suppl. Mat.).

4. Conclusions

The photo-catalytic activities of the nanohybrids TiO₂-Fe₃O₄, TiO₂-Fe₃O₄-Ag NPs, TiO₂-Fe₃O₄-Au NPs under UV or visible light

were tested for the oxidation of phenols, showing that only TiO₂-Fe₃O₄-Ag NPs or TiO₂-Fe₃O₄-Au NPs exhibits greater visible photo-oxidations than other nano-materials. Interestingly, the hybrid material can be recovered by the use of magnets and reused. The oxidation rate of phenols is an agreement with the Hammett plot and follows first order kinetics in the substrate, for which a possible mechanism is proposed. The effects of the pH, and solvents are also analyzed. GC/MS results show that benzoquinone is formed as the major product in the visible light photo-oxidation. The trend of phenol oxidation coincides with the calculated activation free energies in the rate limiting step.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Dirección General de Asuntos del Personal Académico (Project PAPIIT No. IN217813) for economic support. Carlos Huerta acknowledges CONACYT and DGAPA for his fellowships.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.019>.

References

- [1] A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science* 271 (1996) 933–937.
- [2] D.J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1999.
- [3] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529.
- [4] C.C. Chen, W.H. Ma, J.C. Zhao, Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206–4219.
- [5] Z.W. Wang, S.K. Saxena, V. Pischedda, H.P. Liermann, C.S. Zha, X-ray diffraction study on pressure-induced phase transformations in nanocrystalline anatase/rutile (TiO₂), *J. Phys.-Condes. Matter* 13 (2001) 8317–8323.
- [6] K.V.K. Rao, S.V.N. Naidu, L. Iyengar, Thermal expansion of rutile and anatase, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 124.
- [7] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8054–8059.
- [8] W.J. Yin, S.Y. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, Y.F. Yan, S.H. Wei, Effective band gap narrowing of anatase TiO₂ by strain along a soft crystal direction, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010).
- [9] J. Perkowski, S. Bzdou, A. Bulska, W.K. Jozwiak, Decomposition of detergents present in car-wash sewage by titania photo-assisted oxidation, *Pol. J. Environ. Stud.* 15 (2006) 457–465.
- [10] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [11] H. Zhang, H. Zhu, Preparation of Fe-doped TiO₂ nanoparticles immobilized on polyamide fabric, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 10034–10041.
- [12] V.D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, G. Kiriakidis, Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light, *Appl. Catal. B – Environ.* 113 (2012) 79–86.
- [13] Y.H. Tseng, C.H. Kuo, Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂, *Catal. Today* 174 (2011) 114–120.
- [14] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Influence of metal/metal ion concentration on the photocatalytic activity of TiO₂-Au composite nanoparticles, *Langmuir* 19 (2003) 469–474.

- [15] Y. Tian, T. Tatsuma, Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7632–7637.
- [16] W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, Y. Kobayashi, E.A. Hernandez-Pagan, P.G. Hoertz, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, T.E. Mallouk, Photoassisted overall water splitting in a visible light-absorbing dye-sensitized photoelectrochemical cell, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 926.
- [17] A. Ghicov, J.M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 1080–1082.
- [18] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett.* 6 (2006) 24–28.
- [19] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [20] V. Stengl, S. Bakardjieva, Molybdenum-doped anatase and its extraordinary photocatalytic activity in the degradation of orange II in the UV and vis regions, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 19308–19317.
- [21] L.G. Devi, B.N. Murthy, Characterization of Mo doped TiO(2) and its enhanced photo catalytic activity under visible light, *Catal. Lett.* 125 (2008) 320–330.
- [22] V.C. Papadimitriou, V.G. Stefanopoulos, M.N. Romanias, P. Papagiannakopoulos, K. Sambani, V. Tudose, G. Kiriakidis, Determination of photo-catalytic activity of un-doped and Mn-doped TiO₂ anatase powders on acetaldehyde under UV and visible light, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1195–1201.
- [23] K. Umar, M.M. Haque, M. Muneer, T. Harada, M. Matsumura, Mo, Mn and La doped TiO₂: synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolorization of three different chromophoric dyes, *J. Alloy. Compd.* 578 (2013) 431–438.
- [24] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 217–226.
- [25] R. Naccache, F. Vetrone, J.A. Capobianco, Lanthanide-doped upconverting nanoparticles: harvesting light for solar cells, *Chemosuschem* 6 (2013) 1308–1311.
- [26] J. Tang, X. Chen, Y. Liu, W. Gong, Z. Peng, T. Cai, L. Luo, Q. Deng, Samarium-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic performance for elimination of gaseous organic pollutants, *Solid State Sci.* 15 (2013) 129–136.
- [27] Y. Cao, Z. Zhao, J. Yi, C. Ma, D. Zhou, R. Wang, C. Li, J. Qiu, Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles: synthesis, characterization, and mechanism, *J. Alloy. Compd.* 554 (2013) 12–20.
- [28] C. McManamon, P. Delaney, M.A. Morris, Photocatalytic properties of metal and non-metal doped novel sub 10 nm titanium dioxide nanoparticles on methyl orange, *J. Colloid Interface Sci.* 411 (2013) 169–172.
- [29] M.S. Lee, S.S. Hong, M. Mohseni, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *J. Mol. Catal. A - Chem.* 242 (2005) 135–140.
- [30] K.M. Rahulan, N. Padmanathan, L.D. Stephen, C.C. Kanakam, Structural features and existence of three photon absorption in Ag doped TiO₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel technique, *J. Alloy. Compd.* 554 (2013) 432–437.
- [31] Y. Shiraiishi, D. Tsukamoto, Y. Sugano, A. Shiro, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, Platinum nanoparticles supported on anatase titanium dioxide as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible light irradiation, *ACS Catal.* 2 (2012) 1984–1992.
- [32] K.M. Rahulan, N. Padmanathan, G. Viniitha, C.C. Kanakam, Investigation on the structural and nonlinear optical properties of Pt doped TiO₂ nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3037–3042.
- [33] K. Elghniji, A. Atyaoui, S. Livraghi, L. Bousselmi, E. Giamello, M. Ksibi, Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination, *J. Alloy. Compd.* 541 (2012) 421–427.
- [34] J.C.S. Wu, C.H. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania photocatalyst by sol-gel method, *J. Photochem. Photobiol. A - Chem.* 163 (2004) 509–515.
- [35] M.I. Zaki, A. Katrib, A.I. Muftah, T.C. Jagadale, M. Ikram, S.B. Ogale, Exploring anatase-TiO₂ doped dilutely with transition metal ions as nano-catalyst for H₂O₂ decomposition: spectroscopic and kinetic studies, *Appl. Catal. A - Gen.* 452 (2013) 214–221.
- [36] R. Bouchet, A. Weibel, P. Knauth, G. Mountjoy, A.V. Chadwick, EXAFS study of dopant segregation (Zn, Nb) in nanocrystalline anatase (TiO₂), *Chem. Mater.* 15 (2003) 4996–5002.
- [37] M. You, T.G. Kim, Y.-M. Sung, Synthesis of Cu-doped TiO₂ nanorods with various aspect ratios and dopant concentrations, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 983–987.
- [38] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, H. Fu, Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2569–2574.
- [39] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcántara, C. Fernandez-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martín-Calleja, A route for the synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles with a very low band gap, *Chem. Phys. Lett.* 571 (2013) 49–53.
- [40] N. Lock, E.M.L. Jensen, J. Mi, A. Mamakhel, K. Noren, Q. Meng, B.B. Iversen, Copper doped TiO₂ nanoparticles characterized by X-ray absorption spectroscopy, total scattering, and powder diffraction – a benchmark structure-property study, *Dalton Trans.* 42 (2013) 9555–9564.
- [41] G. Yang, Z. Yan, T. Xiao, B. Yang, Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange, *J. Alloy. Compd.* 580 (2013) 15–22.
- [42] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.
- [43] H. Zhu, X. Chen, Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, J. Zhao, C. Guo, T. Xie, D. Wang, Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation, *Chem. Commun.* (2009) 7524–7526.
- [44] B. Tian, J. Zhang, T. Tong, F. Chen, Preparation of Au/TiO₂ catalysts from Au(I)-thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange, *Appl. Catal. B* 79 (2008) 394–401.
- [45] S. Oros-Ruiz, R. Gómez, R. López, A. Hernández-Gordillo, J.A. Pedraza-Avella, E. Moctezuma, E. Pérez, Photocatalytic reduction of methyl orange on Au/TiO₂ semiconductors, *Catal. Commun.* 21 (2012) 72–76.
- [46] A.B. Haugen, I. Kumakiri, C. Simon, M.-A. Einarsson, TiO₂, TiO₂/Ag and TiO₂/Au photocatalysts prepared by spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 291–298.
- [47] Q.H. Zhang, W.W. Yu, H.Z. Wang, One-pot synthesis of au supported titania composite photocatalyst and its photocatalytic activities for dye degradation, *Adv. Mater. Res.* 512 (2012) 2080–2083.
- [48] H. Wang, S. Dong, Y. Chang, J.L. Faria, Enhancing the photocatalytic properties of TiO₂ by coupling with carbon nanotubes and supporting gold, *J. Hazard. Mater.* 235–236 (2012) 230–236.
- [49] M. Mrowetz, A. Villa, L. Prati, E. Selli, Effects of Au nanoparticles on TiO₂ in the photocatalytic degradation of an azo dye, *Gold Bull.* 40 (2007) 154–160.
- [50] R.C. Hsiao, L.S. Roselin, H.-L. Hsu, R. Selvin, R.S. Juang, Photocatalytic degradation of reactive orange 16 dye over Au-doped TiO₂ in aqueous suspension, *Int. J. Mater. Eng. Innovation* 2 (2011) 96–108.
- [51] A. Orlov, M.S. Chan, D.A. Jefferson, D. Zhou, R.J. Lynch, R.M. Lambert, Photocatalytic degradation of water-soluble organic pollutants on TiO₂ modified with gold nanoparticles, *Environ. Technol.* 27 (2006) 747–752.
- [52] A. Orlov, D.A. Jefferson, M. Tikhov, R.M. Lambert, Enhancement of MTBE photocatalytic degradation by modification of TiO₂ with gold nanoparticles, *Catal. Commun.* 8 (2007) 821–824.
- [53] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation, *Appl. Catal. A* 397 (2011) 112–120.
- [54] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO₂ for photocatalytic applications, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12840–12847.
- [55] A. Orlov, D. Jefferson, N. Macleod, R. Lambert, Photocatalytic properties of TiO₂ modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution, *Catal. Lett.* 92 (2004) 41–47.
- [56] Y. Cheneviere, V. Caps, A. Tuel, Gold-catalyzed oxidation of substituted phenols by hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A* 387 (2010) 129–134.
- [57] P.V. Kamat, D. Meisel, Nanoparticles in advanced oxidation processes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 282–287.
- [58] P.V. Kamat, Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7729–7744.
- [59] E. Kowalska, H. Remita, C. Colbeau-Justin, J. Hupka, J. Belloni, Modification of titanium dioxide with platinum ions and clusters: application in photocatalysis, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1124–1131.
- [60] M. El-Kemary, Y. Abdel-Moneam, M. Madkour, I. El-Mehasseb, Enhanced photocatalytic degradation of Safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications, *J. Lumin.* 131 (2011) 570–576.
- [61] W. Hou, Z. Liu, P. Pavaskar, W.H. Hung, S.B. Cronin, Plasmonic enhancement of photocatalytic decomposition of methyl orange under visible light, *J. Catal.* 277 (2011) 149–153.
- [62] J. Thomas, M. Yoon, Facile synthesis of pure TiO₂(B) nanofibers doped with gold nanoparticles and solar photocatalytic activities, *Appl. Catal. B* 111–112 (2012) 502–508.
- [63] P.S. Sathish Kumar, R. Sivakumar, S. Anandan, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, M. Ashokkumar, Photocatalytic degradation of acid red 88 using Au-TiO₂ nanoparticles in aqueous solutions, *Water Res.* 42 (2008) 4878–4884.
- [64] V. Kamat Prashant, Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1693.
- [65] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121–1132.
- [66] L. Brus, Noble metal nanocrystals: plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1742–1749.
- [67] M. Alvaro, B. Cjocararu, A.A. Ismail, N. Petrea, F. Ferrer, F.A. Harraz, V.I. Parvulescu, H. Garcia, Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 191–197.
- [68] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Ultrafast plasmon-induced electron transfer from gold nanodots into TiO₂ nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 14852–14853.
- [69] S. Carrettin, Y. Hao, V. Aguilar-Guerrero, B.C. Gates, S. Trasobares, J.J. Calvino, A. Corma, Increasing the number of oxygen vacancies on TiO₂ by doping with iron increases the activity of supported gold for CO oxidation, *Chem. - Eur. J.* 13 (2007) 7771–7779.

- [70] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 525–532.
- [71] J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization, *J. Photochem. Photobiol., A* 180 (2006) 196–204.
- [72] W. Liu, W. Zhong, Y.W. Du, Magnetic nanoparticles with core/shell structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 2781–2792.
- [73] H.V. Tran, L.D. Tran, T.N. Nguyen, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, *Mater. Sci. Eng., C* 30 (2010) 304–310.
- [74] S.C. Warren, E. Thimsen, Plasmonic solar water splitting, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5133–5146.
- [75] Z.W. Seh, S.H. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z.L. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han, Janus Au-TiO₂ photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2310–2314.
- [76] P.V. Kamat, M. Flumiani, G.V. Hartland, Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3123–3128.
- [77] K. Ozga, M. Oyama, M. Szota, M. Nabialek, I.V. Kityk, A. Slezak, A.A. Umar, K. Nouneh, Photoinduced absorption of Ag nanoparticles deposited on ITO substrate, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) S424–S426.
- [78] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces – principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [79] W.F. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai, S.H. Overbury, Preparation and comparison of supported gold nanocatalysts on anatase, brookite, rutile, and P25 polymorphs of TiO₂ for catalytic oxidation of CO, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10676–10685.
- [80] H. Qinghang, Z. Zhenxi, X. Jianwen, X. Yuying, X. Hua, A novel biomaterial – Fe₃O₄/TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity, *Opt. Mater.* 31 (2008) 380–384.
- [81] Q.H. He, Z.X. Zhang, J.W. Xiong, Y.Y. Xiong, H. Xiao, A novel biomaterial – Fe₃O₄/TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity, *Opt. Mater.* 31 (2008) 380–384.
- [82] H.M. Cai, S.Z. Ren, M. Wang, C.Y. Jia, Preparation and properties of monodisperse SnO₂ hollow micro/nano spheres, *Acta Phys. Chim. Sin.* 29 (2013) 881–888.
- [83] V. Mirkhani, M. Tangestaninejad, M.H. Habibi, Photocatalytic degradation of azo dyes catalyzed by Ag-doped TiO₂ photocatalyst, *J. Iran. Chem. Soc.* 6 (2008) 578–587.
- [84] M.M. Kondo, W.F. Jardim, Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium diode as catalyst, *Water Res.* 25 (1991) 823–827.
- [85] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Influence of metal/metal ion concentration on the photocatalytic activity of TiO₂-Au composite nanoparticles, *Langmuir* 19 (2003) 469–474.
- [86] M.N. Amin, A.I. Mustafa, M.I. Khalil, M. Rahman, I. Nahid, Adsorption of phenol onto rice straw biowaste for water purification, *Clean Technol. Environ. Policy* 14 (2012) 837–844.
- [87] R.G. Dolatto, I. Messerschmidt, B.F. Pereira, C.A.P. Silveira, G. Abate, Determination of phenol and o-cresol in soil extracts by flow injection analysis with spectrophotometric detection, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 970–976.
- [88] R. Girotti, A. Romerosa, S. Mañas, M. Serrano-Ruiz, R.N. Perutz, Visible-light photoisomerization and photoaquation of trans-[Ru(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)4Cl₂] in organic solvent and water, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3692–3698.
- [89] R. Girotti, A. Romerosa, S. Mañas, M. Serrano-Ruiz, R. Perutz, Photo-aquation of cis-[RuCl₂(mPTA)₄](CF₃SO₃)₄ in water (mPTA = N-methyl-1, 3, 5-triaza-7-phosphaadamantane), *Dalton Trans.* 40 (2011) 828–836.
- [90] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2385–2393.
- [91] S. Peng, S. Sun, Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe₃O₄ nanoparticles, *Angew. Chem.* 119 (2007) 4233–4236.
- [92] R. Jenkins, T.G. Fawcett, D.K. Smith, J.W. Visser, M.C. Morris, L.K. Frevel, JCPDS – international centre for diffraction data sample preparation methods in X-Ray powder diffraction, *Powder Diffr.* 1 (1986) 51–63.
- [93] E.H. Asnaashari, A. Rahdar, H. Arabi, Preparation of super paramagnetic iron oxide nanoparticles and investigation their magnetic properties, *Int. J. Sci. Eng. Investigations* 1 (2012) 70–72.
- [94] S. Bouattour, A.M.B. do Rego, L.F.V. Ferreira, Photocatalytic activity of Li⁺-Rb⁺-Y³⁺ doped or codoped TiO₂ under sunlight irradiation, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 818–825.
- [95] W.Q. Fan, F.X. Chen, T.Y. Zhou, W.H. Huang, Core-shell nanospheres (HP-Fe₂O₃@TiO₂) with hierarchical porous structures and photocatalytic properties, *Acta Phys.-Chim. Sin.* 29 (2013) 167–175.
- [96] K.V.K. Rao, S.V. Nagender Naidu, L. Iyengar, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 124.
- [97] M. Adachi, K. Nakagawa, Y. Murata, M. Kishida, M. Hiro, K. Susa, J. Adachi, J. Jiu, F. Uchida, Utilization of nanoparticles produced by aqueous-solution methods – formation of acid sites on CeO₂-TiO₂ composite and 1-D TiO₂ for dye-sensitized solar cells, in: D.A. Hashim, (Ed.), *Smart Nanoparticles Technology*, 2012.
- [98] S. Rengaraj, S. Venkataraj, J.-W. Yeon, Y. Kim, X.Z. Li, G.K.H. Pang, Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination, *Appl. Catal. B – Environ.* 77 (2007) 157–165.
- [99] C.T. Chen, Y.C. Chen, Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanoparticles as affinity probes for the analysis of phosphopeptides using TiO₂ surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 77 (2005) 5912–5919.
- [100] S.M. Sawanta, A.B., Chirayath, N.B., Popatrao, P.S., Patil, Synthesis, characterization of hydrothermally grown MWCNT-TiO₂ photoelectrodes and their visible light absorption properties, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1 (2012) M15–M23.
- [101] K.M. Rahulan, S. Ganesan, P. Aruna, Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO₂ nanoparticles, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011).
- [102] N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes, *J. Mol. Catal. A – Chem.* 258 (2006) 124–132.
- [103] A.L. Costa, B. Ballarin, A. Spagni, F. Casoli, D. Gardini, Synthesis of nanostructured magnetic photocatalyst by colloidal approach and spray-drying technique, *J. Colloid Interface Sci.* 388 (2012) 31–39.
- [104] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Sillanpää, A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant, *Chemosphere* 107 (2014) 163–174.
- [105] M. Guo, J. Du, First-principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂, *Phys. B – Condens. Matter* 407 (2012).
- [106] N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes, *J. Mol. Catal. A – Chem.* 258 (2006) 124–132.
- [107] S. Chang, W. Liu, Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂, *Appl. Catal. B* 101 (2011) 333–342.
- [108] D.M. Tobaldi, A.S. Skapin, R.C. Pullar, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: phase composition, optical properties, and photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2619–2629.
- [109] T. Preocanin, N. Kallay, Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration, *Croat. Chem. Acta* 79 (2006) 95–106.
- [110] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments, *Desalination* 261 (2010) 3–18.
- [111] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂ – correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669–13679.
- [112] B.K. Min, J.E. Heo, N.K. Youn, O.S. Joo, H. Lee, J.H. Kim, H.S. Kim, Tuning of the photocatalytic 1,4-dioxane degradation with surface plasmon resonance of gold nanoparticles on titania, *Catal. Commun.* 10 (2009) 712–715.
- [113] B. Balamurugan, T. Maruyama, Evidence of an enhanced interband absorption in Au nanoparticles: size-dependent electronic structure and optical properties, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005). 143105-143105-143103.
- [114] J. Li, Suyouleme, W. Wang, Sarina, A study of photodegradation of sulforhodamine B on Au-TiO₂/bentonite under UV and visible light irradiation, *Solid State Sci.* 11 (2009) 2037–2043.
- [115] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [116] X. Wang, J.C. Yu, H.Y. Yip, L. Wu, P.K. Wong, S.Y. Lai, A. Mesoporous, Pt/TiO₂ nanoarchitecture with catalytic and photocatalytic functions, *Chem. – Eur. J.* 11 (2005) 2997–3004.
- [117] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Mesostructured Pt/TiO₂ nanocomposites as highly active photocatalysts for the photooxidation of dichloroacetic acid, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5784–5791.
- [118] M. Gattrell, D.W. Kirk, A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1534–1540.
- [119] F. Trabelsi, H. AitLyazidi, B. Ratsimba, A.M. Wilhelm, H. Delmas, P.L. Fabre, J. Berlan, Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1857–1865.
- [120] C. Minerio, E. Pelizzetti, P. Pichat, M. Segal, M. Vincenti, Formation of condensation products in advanced oxidation technologies – the photocatalytic degradation of dichlorophenols on TiO₂, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2226–2234.
- [121] I.M. Ganiev, E.S. Suvorkina, N.N. Kabal'nova, Reaction of chlorine dioxide with phenol, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 1123–1128.
- [122] I.M. Ganiev, K.K. Timergazin, V.V. Shereshevets, I.A. Grigor'ev, G.A. Tolstikov, Interaction of chlorine dioxide with nitroxyl radicals, *Russ. Chem. Bull.* 50 (2001) 614–619.
- [123] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [124] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [125] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [126] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley and Sons, NY, 1986.
- [127] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M.M. Hada, K.T. Ehara, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann,

- O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 09, Gaussian Inc., Wallingford, CT., 2004.
- [128] Z.F. Xu, M.C. Lin, Computational study on the mechanism and rate constant for the $C_6H_5 + C(6)H(5)NO$ reaction, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9054–9060.
- [129] Y.M. Choi, J. Park, M.C. Lin, Experimental and computational studies of the kinetics and mechanisms for C_6H_5 reactions with acetone-h(6) and -d(6), *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 7755–7761.
- [130] I.V. Tokmakov, M.C. Lin, Kinetics and mechanism of the $OH + C_6H_6$ reaction: a detailed analysis with first-principles calculations, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11309–11326.
- [131] J. Cerkovnik, E. Erzen, J. Koller, B. Plesnicar, Evidence for HOOO radicals in the formation of alkyl hydrotrioxides (ROOOH) and hydrogen trioxide (HOOOH) in the ozonation of C–H bonds in hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 404–409.

Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO₂: a combined experimental and computational study

Carlos Alberto Huerta Aguilar^a, Jayanthi Narayanan^b, Narinder Singh^{c*} and Pandiyan Thangarasu^{a**}

The oxidation of *para*-substituted anilines (X-C₆H₄NH₂, X = -CH₃, -H, -Cl, -NO₂) with chlorine dioxide was studied as a means of eliminating these pollutants. The oxidation rate decreases from that for 4-methylaniline to that for 4-nitroaniline in agreement with the Hammett plot; the oxidation kinetics is second order in aniline and first order in ClO₂, for which a possible mechanism is proposed. Liquid chromatography and gas chromatography mass spectrometry results show that benzoquinone is formed as the major intermediate in aniline/ClO₂ oxidation, and the reaction is pH-dependent as the rate constant increases with increasing pH. To further support our proposed mechanism, Density Functional Theory (DFT) computations at both B3LYP/6-311 + G(d,p) level with the polarizable continuum model with an integral equation formalism solvation model (i.e., with water) were carried out, showing that activation energy barriers predict the same reactivity trend as shown by the kinetics experiments. Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: activation barriers chlorine dioxide; aniline oxidation; DFT; kinetics rate law and mechanism

INTRODUCTION

Aromatic amines are generally employed in the synthesis of pesticides for agricultural applications and for the production of dyes used for textiles and leathers.^[1] These industrial effluents must be treated because of aromatic amine toxicity. Chlorine dioxide is a powerful oxidant for the disinfection of drinking water or wastewater because it produces chlorinated organic products less objectionable than trichloromethanes, tetrachloromethane, or haloacetic acids,^[2] which are cancer promoters in humans;^[3–5] moreover, unpleasant tastes and odors in water can be completely eliminated by using chlorine dioxide even in much smaller doses than other chlorinated oxidants.^[6] ClO₂ is a highly effective microbicide even at low concentrations (0.1 ppm) over a wide pH range, and its oxidation potential (0.954 V) and disinfection strength are not pH dependent,^[7] in contrast to the Fenton oxidation reaction or other photo-catalysts (TiO₂/UV). Besides, its preparation requires only low-toxic and harmless chemicals.^[8] It is freely soluble in aqueous solutions, does not ionize to form weak acids, and has high selectivity and reactivity with environmentally objectionable waste materials, such as phenols, sulfides, thiosulfates, mercaptans, and amines. It is highly effective in a wide range of pH (5.0–9.5),^[9,10] and its bacterial disinfection efficiency has been completely analyzed.^[11]

In the structure of ClO₂ (O=Cl-O < - > O-Cl=O), a double bond is on one side and a three-electron bond is on the other with the third electron being placed in an anti-bonding orbital so that the HOMO is incompletely filled.^[12–14] Aqueous ClO₂ has been used to treat wastewater,^[15–18] pharmaceutical wastes,^[19,20] foodborne microorganisms^[21–23], polycyclic aromatic compounds,^[24] phenols,^[25–28] antibiotics^[16,29] and micropollutants,^[30] amino acids,^[31] or pesticides.^[32] ClO₂ is effective in cyanide removal from industrial wastewater,^[26,33] fouling control in sea water,^[34] for the

purification of drinking water, and in various industrial processes.^[35–38] Nevertheless, in the literature, only a few reports deal with the oxidation of aniline by ClO₂, and there is no study reporting oxidations supported by theoretical prediction, hence, DFT computations were carefully explored to support our kinetics and the mechanism of aniline oxidation (Scheme 1). Herein, we attempted to predict the rate-limiting step of aniline oxidation and to compare the relative reactivity of anilines with experimental data. The rate law, the solvent effects, and the influence of pH are determined, and a possible mechanism is proposed. The *para*-substituted anilines were selected for the oxidation by ClO₂ because all are expected to exhibit similar behavior, whereas in *ortho*-nitroanilines and *meta*-nitroanilines, there would be an internal H-bonding that could affect reaction rates, but not in chloroaniline, so that these reaction rates would no longer be comparable in the sense of showing a trend.

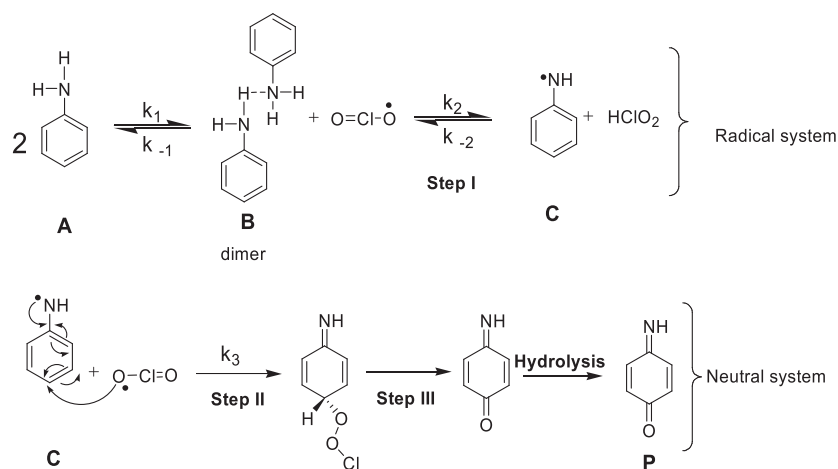
* Correspondence to: Narinder Singh, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Ropar, Rupnagar, Panjab 140001, India. E-mail: nsingh@iitrpr.ac.in

** Correspondence to: Pandiyan Thangarasu, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Mexico. E-mail: pandiyan@servidor.unam.mx

a C. A. H. Aguilar, P. Thangarasu
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Mexico

b J. Narayanan
División de Nanotecnología, Universidad Politécnica del Valle de México, Av. Mexiquense, C.P. 54910 Tultitlan, Estado de México, Mexico

c N. Singh
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Ropar, Rupnagar, Panjab 140001, India



Scheme 1. A proposed mechanism for aniline oxidation with chlorine dioxide

MATERIALS AND METHODS

Materials

The following chemicals and solvents were purchased commercially from Sigma-Aldrich and used without further purifications: aniline, 4-methylaniline, 4-chloroaniline, 4-nitroaniline, sodium chlorite, acetic anhydride. Reagent grade solvents, acetonitrile and methanol (Aldrich) were used as the reaction medium. Analytical grade potassium mono basic phosphate and potassium dibasic phosphate were used for the buffer solutions. The chlorine dioxide was freshly prepared by reacting sodium chlorite (NaClO₂) with acetic anhydride in aqueous medium and was then employed for the oxidation of substrates.

Physical measurements

The oxidation of different substituted aniline derivatives was monitored by measuring the absorbance decrease of the substrate by UV-vis spectroscopy (Lambda 2, Perkin-Elmer). High performance liquid chromatography (HPLC, Varian Model Varian Pro-Star) coupled with a UV detector (254 nm) was employed to analyze the product formed during the aniline oxidation with ClO₂. A C-18 reverse phase column and the mixture of solvents (CH₃CN and CH₃OH 50:50) as mobile phase were used in the HPLC experiment. The formation of benzoquinone as an intermediate was also studied by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) (8000 series, Fissions Instruments) having a GC capillary column (Agilent-Scientific DB-5).

EXPERIMENTAL SECTION

Chlorine dioxide preparation

Chlorine dioxide can be produced from acidic solutions of either sodium chlorite^[39–41] or sodium chlorate.^[42–44] Most of the small and medium scale generators use sodium chlorite as the starting material. For our purposes, chlorine dioxide was prepared by the reaction of sodium chlorite with acetic anhydride in an aqueous solution, as reported elsewhere.^[45] The ClO₂ concentrations were calculated assuming a molar absorptivity coefficient for its aqueous solution at 360 nm of 1225 cm⁻¹ M⁻¹; the absorbance values for the solutions typically varied less than 2.0% during the experiments. Average ClO₂ concentration was used for the calculation of oxidation rate constants.



Synthesis of chlorine dioxide

Reaction kinetics

The *para*-substituted anilines (1.0 mM) were oxidized by excess using chlorine dioxide (3.0–15.0 mM) in a closed vessel (25 mL). The substrate concentrations were fixed by adjusting the amount of methanol/water solvent at pH = 7.0, which was maintained by phosphate buffer solution (0.025 M) (K₂HPO₄ and KH₂PO₄). The kinetics behavior of the substrate was studied at large excess ClO₂. In the oxidation experiments, the colorless sample solution gradually changed to the characteristic brown color of benzoquinones after reaction with chlorine dioxide. The substrate concentration was measured as a function of time. The decay of chlorine dioxide (blank) in the solvent was determined and then incorporated for the calculation of the reaction rate.

Determination of the substrate concentration by colorimetry

To the aniline solution (1.0 mM, H₂O:MeOH 80:20), a mixture of distilled water (7.0 mL), HCl (0.6 mL, 1.0 N), and sodium nitrate (0.2 mL, 1.0%) was added and then stirred for 5.0 min; subsequently, sulfamic acid (0.2 mL, 3.0%) was added to the solution mixture. The resulting solution was stirred again for 10.0 min and then *N*-(1-naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride (75%) was added. The color of the final solution mixture turned to red or violet, depending on the aromatic amines; it was then used to measure the concentration of the substrate in the visible region. The various aniline concentrations were measured by UV-visible spectra. The anilines were reacted with *N*-(1-naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride to prepare their diazo derivatives, which absorb in the visible region. All the experiments were carried out three times for consistency of the results. The absorption of the amines was measured at 556 nm for 4-chloroaniline, 546 nm for 4-nitroaniline, 554 nm for aniline, and 566 nm for 4-methylaniline.

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidation of *para*-substituted anilines and their kinetics

The oxidation kinetics of *para*-substituted anilines (X-C₆H₄-NH₂; X=CH₃-, H-, -Cl-, -NO₂-, 1.0 mM) by chlorine dioxide (3.0–15.0 mM) were determined in methanol/water mixtures at different ratios as solvent. The concentration of PhNH₂ as a function of time was followed by UV-visible spectroscopy. Because intermediate oxidation products yield peaks that interfere with those of ClO₂, the concentration of the latter could not be followed in time. Hence, the reaction was carried out under large excess of ClO₂ at ratios [ClO₂]:[PhNH₂]=3:1,

5:1, 10:1, 15:1. The pseudo reaction rate constant was found to be of second order in the amine as a plot of $1/\text{concentration}$ of amine versus time (Fig. 1) was found to be linear for aniline, 4-methylaniline, 4-chloroaniline, and 4-nitroaniline (Fig. S2–S5). Each of these pseudo second-order rate constants was directly proportional to the large excess (hence constant) concentration of ClO_2 , so that full reaction is of second order in aniline, first order in ClO_2 and third order overall, (Fig. 2).

A previous kinetics study of the same reaction for aniline found it to be of first order in aniline and first order in ClO_2 and second order overall.^[46] Our test for pseudo first order in aniline definitely was negative (Fig. 1). In the published study,^[46] the authors determined the concentration of aniline by HPLC after extracting it with benzene, and we feel that the huge solvent peak would have partially overlapped with the aniline peak, making questionable the determination of the size of the latter (Fig. 1). In particular, a shoulder does not appear at base of the large solvent peak initially (at 2.8 min) as it does finally (at 3.3 min), whereas both shoulders are in evidence for other small peaks. This shoulder would have interfered with the aniline peak and hence made uncertain the determination of its concentration. In addition, the plot of $\ln[\text{ArNH}_2]_0 / [\text{ArNH}_2]$ versus time (Fig. 3) could be truly linear only if all of the aniline went into the benzene phase, that is, if the distribution coefficient was such as to make totally negligible the unextracted aniline left behind in the solvent. If not, (i) if only one extraction had been made, the plot would have been displaced vertically and no longer go through the origin; and (ii) with three extractions, the aniline

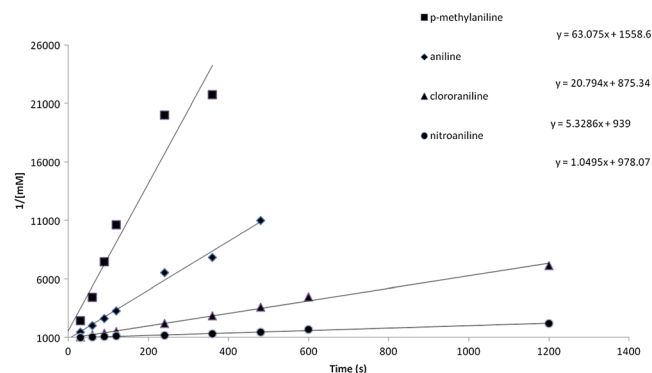


Figure 1. The oxidation of different anilines with ClO_2 (1:5)

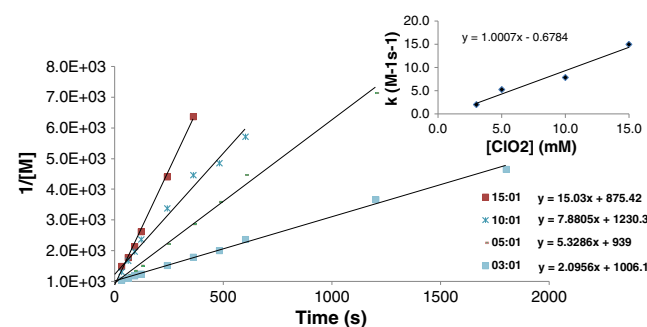


Figure 2. A plot of 4-chloroaniline (1.0 mM) oxidation with different concentration of chlorine dioxide: (substrate: $\text{ClO}_2 = 1:3; 1:5; 1:10; 1:15$)

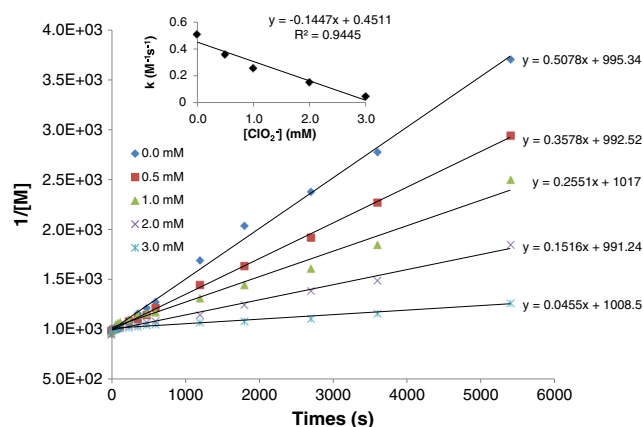


Figure 3. Effect of the chlorite ion over the reaction rate of aniline degradation with ClO_2

left behind on a changing initial amount would have caused the plot to no longer be linear. Moreover, on analyzing the reaction mixture by withdrawing aliquots, their combined volume would have had to be small so as not to affect the concentration of the reaction mixture, and there is no information whether this is satisfied. Finally, the proposed mechanism does not indicate the sequence of steps, nor is there any relation to their experimental kinetics, nor is there a comparison of the kinetics with that obtained by applying the steady-state approximation.

Mechanism and reaction rate law

We propose a mechanism where the ClO_2 radical reacts with the substrate to produce ClO_2^- ion and an amine radical which then reacts with another ClO_2 radical to form an adduct and HOCl. In the reaction to yield the product, two equivalents of ClO_2 are consumed. Under neutral (pH 7) or alkaline conditions, the adduct is not seen in the HPLC or GC because of a rapid pH-dependent base hydrolysis.

A short-lived aniline dimer forms that are held together by hydrogen bonding, is then stepwise oxidized by ClO_2 (A = aniline, B = dimer of aniline, P = products)



Applying the steady-state approximation to B yields

$$B = \frac{k_1 A^2 + k_{-2} C}{k_{-1} + k_2 \text{ClO}_2} \quad (3)$$

And then applying to C, after substituting the aforementioned value for B, yields

$$C = \frac{k_1 k_2 A^2 * \text{ClO}_2}{k_{-1} k_{-2} + k_{-2} k_3 \text{ClO}_2 + k_2 k_3 \text{ClO}_2^2} \quad (4)$$

Thus, $\frac{dP}{dt} = k_3 C * \text{ClO}_2$, and substituting the aforementioned value of C and further assuming that (i) the second reaction is irreversible, $k_{-2} = 0$, once the dimer has been decomposed

by reacting with ClO₂, it cannot be reformed by the reverse reaction; these results to

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 A^2 \text{ClO}_2}{k_{-1} k_3 + k_2 k_3 \text{ClO}_2} \quad (5)$$

Finally, (ii) if $k_{-1} \gg k_2$, it is much more likely for the dimer to break apart than to react with ClO₂, here results the observed kinetics

$$\frac{dP}{dt} = kA^2 \text{ClO}_2 \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (6)$$

It was found that the addition of chlorite ion to the reaction mixture inhibits the reaction rate significantly (Fig. 3), which is consistent with our proposed mechanism, in which the first step is an equilibrium that is displaced to the left on the addition of chlorite ion. Confirmatory evidence for the mechanism is that (i) the reaction rate was observed to decrease with an increase in temperature (Fig. S7), contrary to normal behavior, probably because the complex B dissociates more readily with increasing temperature and so is short lived and hence less likely to react with ClO₂; and (ii) the reaction rate also decreases with decreasing pH, presumably because in acid solution, the amines form analogs of the ammonium ion and are then blocked from coming together and forming the complex via H-bonding. The reaction rate constant increases as the pH of the solvent goes from 4 to 10 and does so such that log *k* increases linearly with pH (Fig. 4). The rate constant for organic degradation by ClO₂ has previously been shown to be pH-dependent if the organic compound is ionizable,^[47–50] as is the case for aniline, so the dependence of the rate on pH is as expected. It is also known that if the pH of the solution increases, the reduction potential of ClO₂ (–0.954 V) increases, whereas the hydrogen bond between the nitrogen and water molecules is weakened.

Solvent effect on *k*

We found that the oxidation rate of aniline by ClO₂ in methanol–water solution increases with methanol content, being maximum in pure methanol, (Fig. 5), indicating that the rate constant of aniline oxidation decreases with an increase in the polarity of the medium, because the affinity of aniline for the polar molecule is higher in the more polar medium,

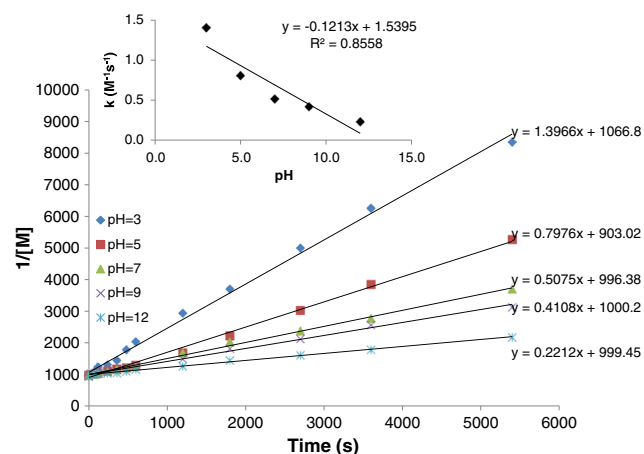


Figure 4. pH effect over aniline oxidation by ClO₂

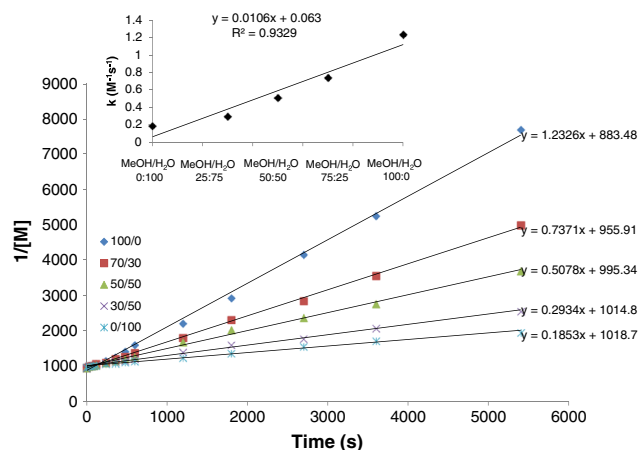


Figure 5. Effect of the solvent on the reaction rate of aniline degradation by ClO₂

where the formation of hydrogen bonds has a substantial effect on its reactivity. As the water to methanol ratio increases, so does the polarity of the medium and the H-bond formation, and hence, the N–H bond of aniline is shielded and its reaction rate is retarded, that is, the formation of the aniline radical decreases with increasing polarity of the solvents.

Hammett plot and ΔG values descriptions

The free energy data for the *para*-substituted anilines are related to the oxidation rate via Equation 7 (Table 1)

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k) \quad (7)$$

The reaction rate is seen to increase with increasing Gibbs free energy, being the most negative for 4-methylaniline among the compounds, so that a greater rate constant is obtained when the electron-donating CH₃-group in the aromatic amine increases the electron density in the ring, facilitating the attack of ClO₂ radical on the amines; particularly, the abstraction of H from NH₂ by ClO₂ becomes easier, being a maximum for 4-methylamine. On the other hand, for 4-nitroaniline, the NO₂ group removes the electron density from the aromatic ring, there is an electron deficiency in the ring-current, causing the ring to become harder to oxidize, especially by H-abstraction from NH₂ by ClO₂. Thus, the following order resulted for the oxidation: 4-methylaniline aniline > 4-chloroaniline > 4-nitroaniline.

The linear free energy relationship among reaction rates, that is, the Hammett plot, was used to understand the quantitative relationships between structure and activity.

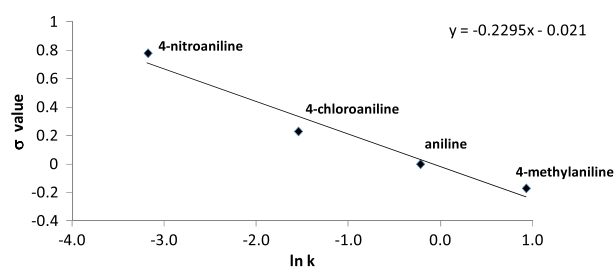
$$\ln k = \ln k_0 + \rho \sigma \quad (8)$$

$$\rho = \ln(k_{\text{aniline}}/k_x) / \sigma \quad (9)$$

The rate constants employed in the Hammett plot exhibit a good correlation between log *k* and substituent σ values (Fig. 6). The correlation reaction constant value (ρ) was –0.2295, where the sign of the slope indicates whether a reaction rate is accelerated or suppressed by electron-donating or withdrawing substituents. The present negative slope ($\rho = -0.2295$) indicates that

Table 1. Kinetic and thermodynamic data of aniline compounds oxidation by ClO₂ (substrate: ClO₂; 5:1) at room temperature

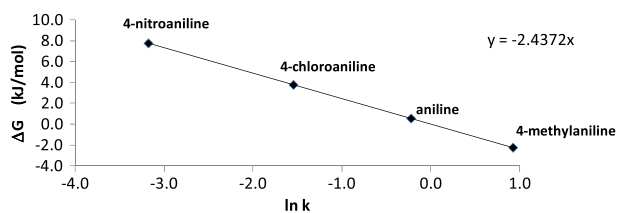
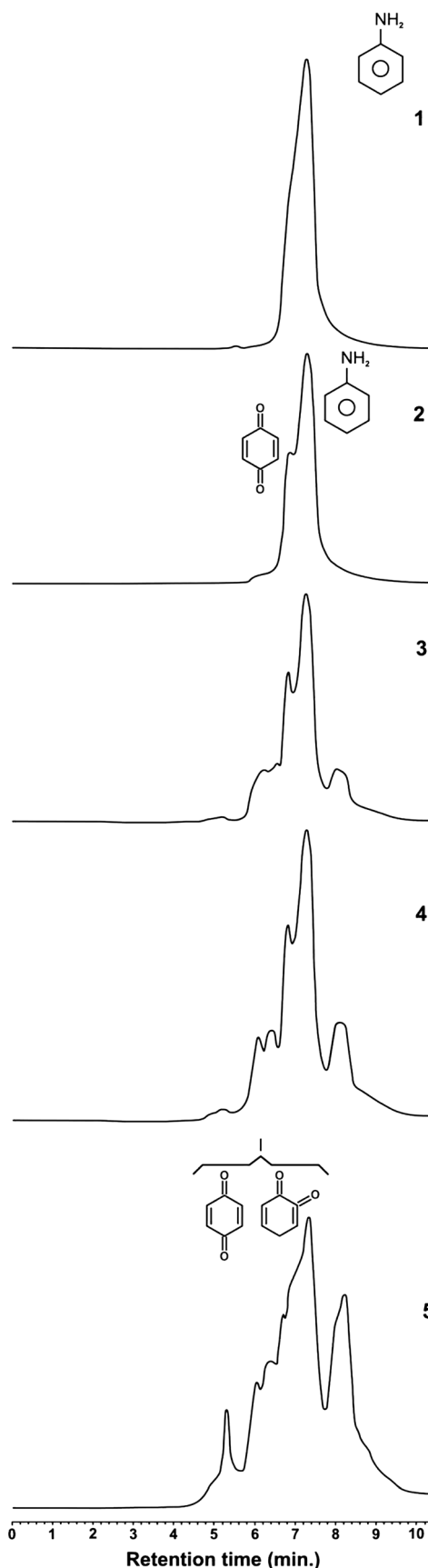
Compounds	Substituent constant (σ)	k M ⁻² s ⁻¹	ln k	ΔG (kJ/mol)
<i>p</i> -methylaniline	-0.17	2.52	0.92	-2.25
Aniline	0	0.80	-0.22	0.54
<i>p</i> -chloroaniline	0.23	0.21	-1.55	3.77
<i>p</i> -nitroaniline	0.78	0.04	-3.18	7.75

**Figure 6.** Hammett plot: correlation between substituent constant (σ) versus log k for the aromatic amines compounds (substrate: ClO₂; 1:5)

there is a positive charge at the reaction center in the transition state (TS) of the rate-limiting step, so the rate of the reaction is suppressed by electron-withdrawing substituents; in contrast, the introduction of electron-releasing substituents at the *para*-position of the aryl structure (X-C₆H₄NH₂; X = -CH₃, -H, -Cl, -NO₂) enhances the electron density on the reaction center and increases the reactivity. The magnitude of ρ is a measure of the susceptibility of the reaction to the electronic characteristics of the substituent. The reaction constant was correlated with Gibbs free energy data (Fig. 7).

Liquid chromatography (LC) analysis

In the LC study, we focused on the formation of benzoquinone by the aniline oxidation with ClO₂. LC was used at the reversed-phase elution mode on a Nucleosil C18 column; to achieve a suitable retention time for the intermediates, isocratic conditions were employed. It is generally known that at low pH, the appearance of peaks corresponding to the ionized compounds is better resolved in the chromatogram than at high pHs. Therefore, LC was recorded for the aniline solution at a low pH (pH 3.5), which was maintained by a phosphate buffer (0.01 mol L⁻¹) in CH₃CN/MeOH (80:20 v/v). For the pH adjust-

**Figure 7.** Correlation between ΔG versus ln k for the aniline compounds (substrate: ClO₂; 1:3)**Figure 8.** Liquid chromatogram of aniline oxidation with ClO₂ (substrate: ClO₂; 4:1); mobile phase: CH₃CN/MeOH (80:20), flow rate: 1.0 mL min⁻¹; 1 = 0 min; 2 = 5.0 min; 3 = 10.0 min; 4 = 15.0 min; 5 = 30.0 min

ment of the solution, phosphoric acid was employed. Furthermore, although a wide range of mobile phases were studied such as acetonitrile, Tetrahydrofuran (THF), and methanol, it was found that appropriate selectivity and retention factors were suitable when the mobile phase was CH₃CN/MeOH (80:20) at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹ in the phosphate buffer (0.01 mol L⁻¹). The solutions were filtered through a 0.45- μ m nylon filter unit before LC analysis. The LC (Fig. 8) indicates that the peak height of aniline decreases with the increase of new signals at 7.35 min (RT); in addition, the new signal grew at the expense of the reduction of the aniline peak (7.27 min). The signal at RT 7.35 min matches the retention time of benzoquinone. Because aniline and benzoquinone appear almost at the same RT in the chromatogram, the peak variation of aniline could not clearly be detected. An attempt to characterize this product using IR spectroscopy indicates the presence of a C=O group. Benzoquinones are intermediate products of the oxidation of aromatic anilines and can further be oxidized to maleic acid, oxalic acid, and other small molecules as end products; in addition, the complete biodegradation of benzoquinone is also reported.^[51] Benzoquinones are present in nature in various forms such as ubiquinones, blattellaquinone, and hydroquinones.^[52] It is also reported that 1,4-benzoquinone and its derivatives can be removed from the environment via biological processes such as upflow anaerobic sludge bed, expanded granular sludge bed and submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR), and they also act as mediators (reducing agent) in the redox reactions.^[53–55]

Gas chromatography–mass spectrometry analysis

Gas chromatography–mass spectrometry was used to analyze the formation of benzoquinone from the aniline oxidation; GC with a capillary column (30 m, 0.25 mm I.D.) having 0.5- μ m film thickness Rtx-5 ms (5.0% phenyl-95% dimethylarylenesiloxane) was employed. For the column, oven temperature was programmed as follows: 100 °C for 1.0 min, increased to 160 °C at 30 °C/min, then 15 °C/min to 210 °C; finally, the temperature was set at 270 °C at 3.5 °C/min. After injecting the sample (0.5 μ L), a delay time of 150 s was set to avoid the solvent peak in the GC. A splitless mode was used for the injection with the purge valve closed for 3.0 min. In the column, the flow rate of helium was at 1.0 mL/min.

The sample solution, which changes from colorless to the characteristic brown color of benzoquinone after ClO₂ (5.0 mM) oxidation with aniline (1.0 mM) in methanol/water (70:30) at pH 7.0, was filtered through a 0.45- μ m nylon filter unit before the GC–MS injection; the sample was separated by using a temperature-controlled gas chromatogram, and then the mass spectrum for the GC component was obtained. For example, in the chromatogram (Fig. 9), two peaks (GC retention times: 0.34 min,

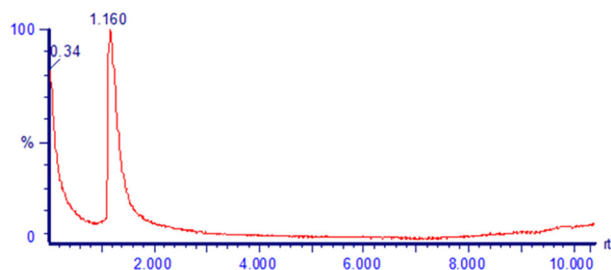


Figure 9. Gas chromatography of aniline oxidation with ClO₂

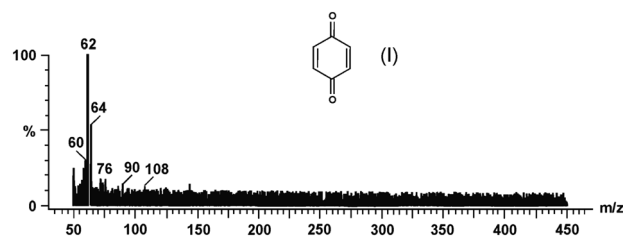


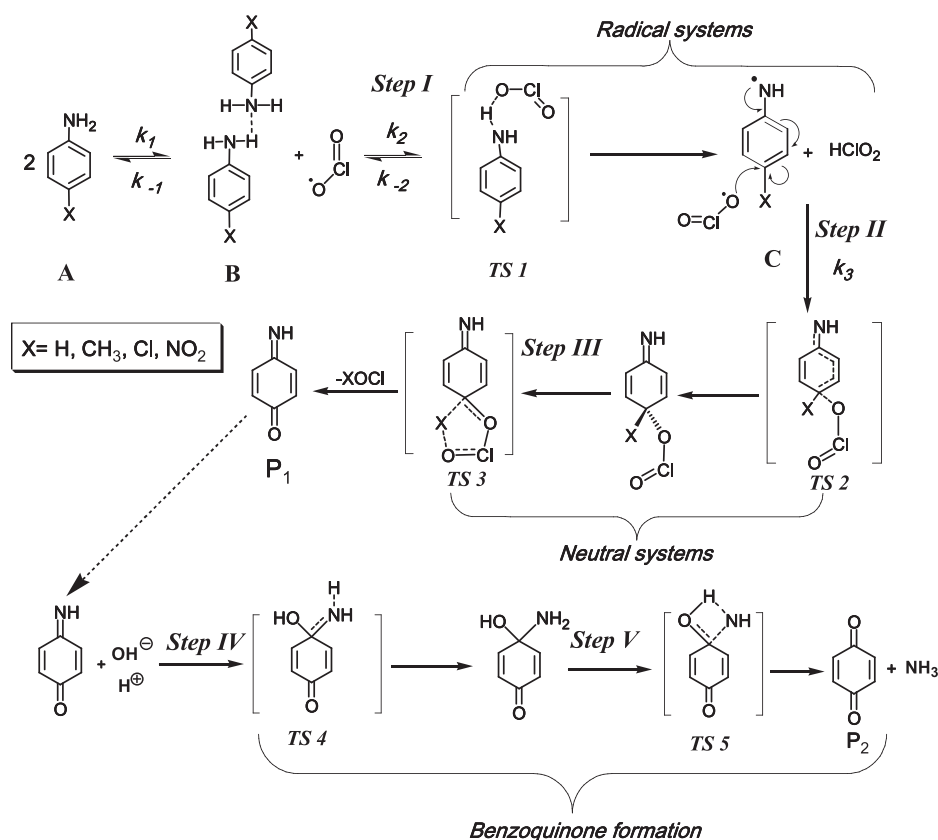
Figure 10. Mass spectra of gas chromatography peak at 1.16 min in the aniline oxidation with ClO₂

1.16 min) appeared of which the prominent signal (1.16 min) corresponds to the retention times of benzoquinone; the GC peak with its mass spectrum shows that molecular masses 108 m/z (benzoquinone) and their fragmentation patterns coincide with that of benzoquinone (Fig. 10), confirming that benzoquinone is the major product from the aniline oxidation by ClO₂. Although we were unable to detect the unstable product (benzoquinoneoxime) at step 3 in the GC–MS analysis recorded after the reaction time of 30 min, it probably is a crucial component in the formation of benzoquinone. The possibility of formation of high molecular weight compounds cannot be ruled out in the reaction, as in phenol oxidation, where there is formation of high molecular weight compounds by the coupling of different free radicals.^[56–58]

Our mechanism indicates that two equivalents of ClO₂ are consumed in the reaction. Because of the one-electron acceptor characteristic of chlorine dioxide, the expected reaction mechanism could involve a radical formation. In the reaction of ClO₂ with anilines,^[59,60] the formation of an unstable intermediate can be expected that will later be converted to hydroquinone and hypochlorous acid. The formation of HOCl in the ClO₂ oxidation of organic substrate is consistent with previously published results.^[61–63] Although there is a possibility that HOCl may also react with ClO₂, it is unlikely to change the reaction rate. In acid solutions (<pH 4), there is another key reaction in which chlorite is “recycled” into the ClO₂ pool via the disproportionation of its acid form. In the oxidation, the approximate number of electron equivalents per ClO₂ is 5, as compared with 2 in the peroxide-based oxidations, showing that chlorine dioxide oxidations of aniline are much more electron efficient than peroxide oxidations.

Computational analysis

On the basis of the proposed mechanism (Scheme 2), the theoretical calculations for the oxidations of different anilines by ClO₂ were performed using Gaussian 09 software.^[64,65] All stationary geometries were optimized by using the hybrid functional B3LYP^[65] along with 6-311+G(d,p) basis set.^[66–68] A polarizable continuum model with an integral equation formalism system was performed for water as solvent in order to attain results closer to the real values.^[37] For reaction steps that involve radical systems, unrestricted spin calculations were employed. In all the calculations, a single diffuse function was utilized, whereas for the polarization functions, *d* and *p* orbitals were taken into account. The progress of the reaction of anilines/ClO₂ for four different anilines was analyzed, and unrestricted spin calculations were performed when the reaction involved radical reactant/products (Steps I and II).^[66–71] The frequency calculations confirm the equilibrium geometries that were formed in all real frequencies, whereas the TS geometries have only one imaginary frequency (Fig. S12). The frontier



Scheme 2. Oxidation of anilines with chlorine dioxide radical illustrates five different steps (I–V), which also have to be used for DFT (B3LYP/6-311 + G(d,p) computations

molecular orbitals calculated at the DFT/6-311 + G(d,p) level reveal that the energy gap between HOMO and LUMO decreases (Supplementary Information) from compounds **1–4** in a direct relationship with its ΔG energy value.

In addition, the effect of different substituents in the aromatic ring of aniline upon oxidation by chlorine dioxide was analyzed by calculating the activation free energies (Table 2 and Figs. 11 and 12), illustrating that the substituent injects electron density, for the case of methylaniline, into the aromatic ring; consequently, the activation barrier decreases, whereas for the electron-withdrawing substituents (chloroanilines or nitroaniline), the activation energy barrier increases with decreasing reaction rate as the electron density decreases in the aromatic ring. We find it interesting that the trend of the DFT calculation data agrees well with the experimental results in all cases (Table 2).

In the reaction pathway, on the basis of its energies and geometries, it is possible to understand the reaction mechanism

through the molecular interactions. Step 1 involves the H-abstraction by ClO₂ radical, and no major changes in the bond lengths of the TS1 were seen for the different compounds analyzed. The bond distance of N–H–O bond formed between the *para*-substituted anilines and ClO₂ was around 1.44 Å for all compounds. However, the activation energy barrier of the anilines was influenced by the substituents; for aniline, the activation energy barrier was 11.77 kJ/mol and can decrease or increase depending on the substituent (electron donation or the electron withdraw) attached to the aromatic ring; for example, for 4-methylaniline, the calculated activation energy was decreased to 9.15 kJ/mol by the electron donating CH₃ group and increased to 11.91 kJ/mol for 4-chloroaniline and to 13.10 kJ/mol for 4-nitroaniline. In Step 1, the radical molecule is slightly stabilized by the aromatic ring, and in Step 2, the TS geometries show that the second ClO₂ molecule forms a perpendicular bond with respect to the substituent at the *para*-position

Table 2. The activation free energies (kinetics) and reaction enthalpy (thermodynamics), in kilojoule per mole, calculated at the IEFIEF-PCM-B3LYP/6-311 + G(d,p) level (in water) for a series of different aniline/ClO₂ oxidations producing 1,4-benzoquinone derivatives (Scheme 1)

Compounds	I		II		III		IV		V	
	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r	ΔG^\ddagger	ΔH_r
4-methylaniline	9.158	-21.309	12.207	-5.435	6.901	-0.062	1.748	-0.299	4.394	-0.205
Aniline	11.775	-20.361	11.782	-5.878	5.075	-0.065	1.748	-0.299	4.394	-0.205
4-chloroaniline	11.910	-18.501	12.415	-4.773	7.662	-0.061	1.748	-0.299	4.394	-0.205
4-nitroaniline	13.104	-17.276	13.973	-4.195	8.779	-0.059	1.748	-0.299	4.394	-0.205

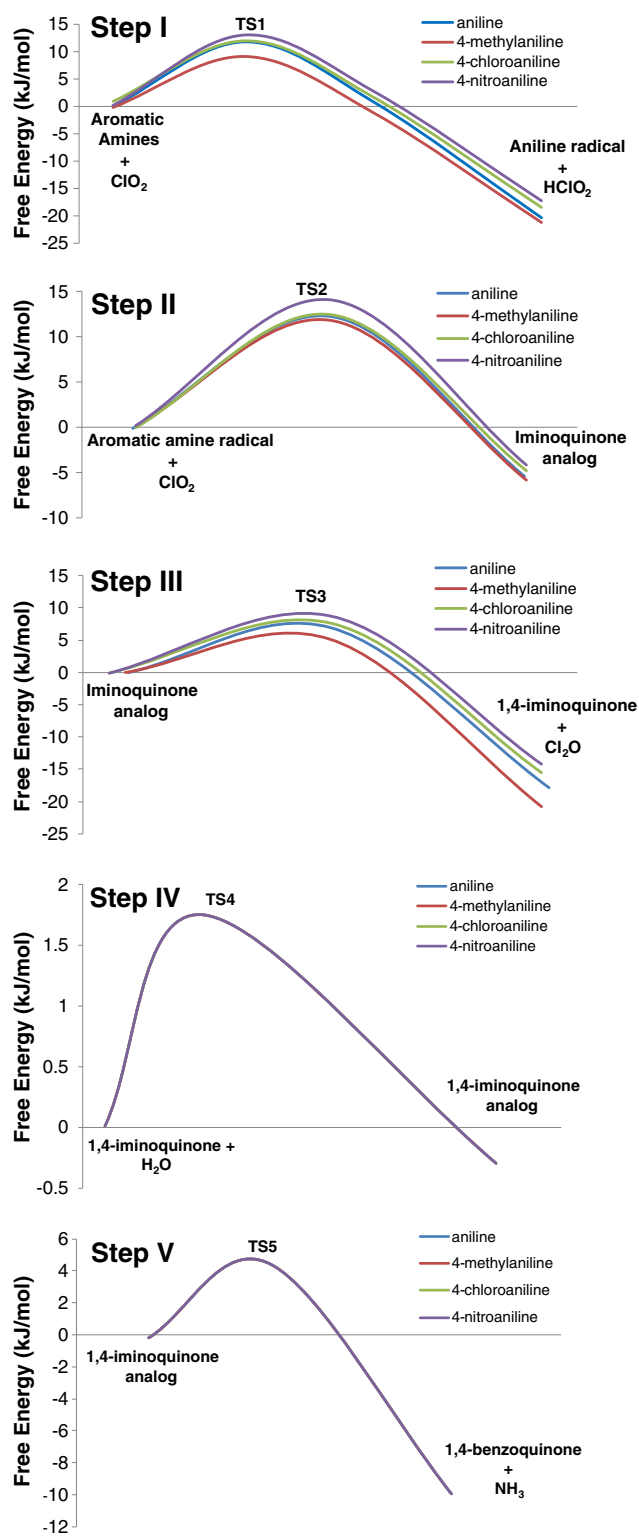


Figure 11. The potential energy diagram (kinetic and thermodynamic energies) for a series of different aniline/ ClO_2 reactions forming 1,4-benzoquinone derivatives (Scheme 1) obtained from IEFIEF-PCM-B3LYP/6-311 + G(d,p) computations. See Table 1 for a clear trend in the reaction barriers and energies

of aniline, minimizing the steric hindering (Fig. 13); the distance of the C–O bond between the chlorine dioxide and the benzene ring is around 2.14 Å for all compounds, showing that this bond

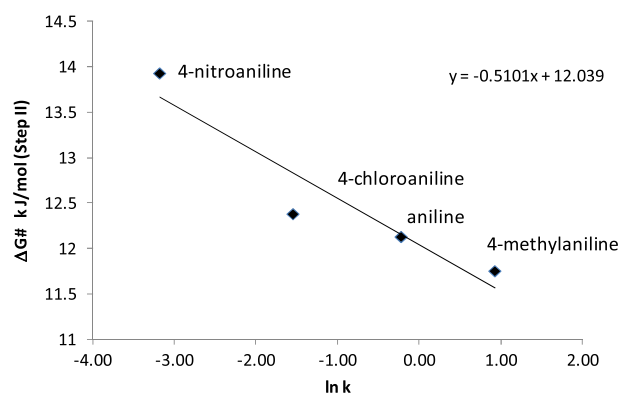


Figure 12. A correlation of $\ln k$ (experimental) with the predicted activation energies (B3LYP/6-311 + G(d,p)) for the rate-limiting step obtained for different *para*-substituted anilines oxidation by ClO_2

formation is not interfered directly by the X-substituent (X=H, CH_3 , Cl, NO_2). The energy needed for this bond is thus directly related to the electron density in the ring, and then the activation barrier calculated follows a trend that accords with the donor behavior of the substituent (Figs. 11 and 12). In this crucial step, the methyl substituent injects the electron density into the aromatic ring that affects the activation energy barrier, agreeing with kinetic and mechanistic analyses, where Step 2 was found to be rate determining. The activation energy trend of 4-methylaniline (11.78 kJ/mol), aniline (12.20 kJ/mol), and 4-chloroaniline (12.41 kJ/mol) somewhat agrees with the trend of the kinetic oxidation rate of the compounds; however, for 4-nitroaniline, the activation energy increased to 13.97 kJ/mol because of the high electron-withdrawing character of NO_2 . Furthermore, the aromaticity is destabilized in this step due to the formation of the new C–O bond, disrupting the delocalization of the π -electrons in the benzene ring.

In case of TS3, the bond lengths of the species are greatly influenced by the substituent by forming an unstable intramolecular ring, which beaks readily to form iminoquinone. In the TS4 geometry, the conformation of the ring plays an important role because “wrecked” ring geometries will be more unstable, and thus, the reaction will be accelerated. For 4-methylaniline, the observed ring is not regular, and its activation energy was 5.07 kJ/mol, but the energy increased to 7.66 kJ/mol for chloroaniline and 8.77 kJ/mol for nitroaniline because the “wrecked” ring geometry is partially stabilized by the electron-withdrawing group, hence, the required energy is increased. The product iminoquinone (benzoquinone oxime) is unstable and will undergo hydrolysis to give an intermediate product 1,4-benzoquinone. In the final steps of the reaction (Step 4/TS4 and 5/TS5), the calculated energy data show negligible changes among all compounds even though the parent species were a different one (Scheme 2). Steps 4 and 5 consist of a simple hydrolysis whose energies are much smaller than those of the oxidation by chlorine dioxide. Step 4 implies the conversion of an imine to an aldehyde or ketone type of compounds through hydrolysis. The energy of this calculated step was 1.74 kJ/mol. In this step, OH^- present in the aqueous media will bond to the $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_2)$ atom of the iminoquinone whose length was found to be 2.14 Å. The nitrogen atom of the iminoquinone also reacts with aqueous media and gets protonated with a $\text{C}=\text{NH}-\text{H}$ bond at 1.50 Å length.

For Step 5, the activation energy barrier increased to 4.39 kJ/mol with respect to Step 4; this is due to the formation of the ring that requires more energy compared with the bond

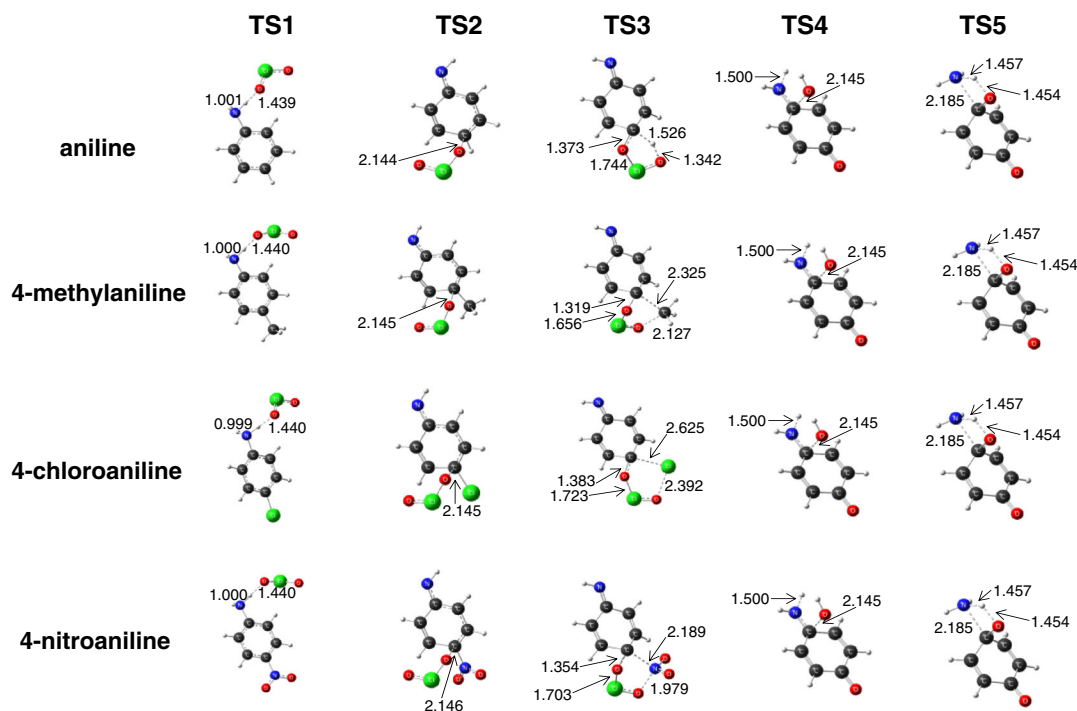


Figure 13. Optimized transition state geometries (**TS1**, **TS2**, **TS3**, **TS4** and **TS5**) in five successive steps for aromatic amines oxidations by ClO_2 (Scheme 1) computed at the IEFIEF-PCM-B3LYP/6-311+G(d,p) level along with some selected bond distances (\AA).

formation in Step 4. An intramolecular reagrupation of atoms was found in the TS5 geometry, and also, there is a new N–H bond (1.45 Å) formation. At the final stage, the N atom takes the electron density from the OH group attached in Step 4, and thus, the oxygen injects its electron density to the carbon atom to form the quinone structure and NH_3 .

CONCLUSIONS

For the oxidation of *para*-substituted anilines, chlorine dioxide has been shown to be an effective oxidant; the oxidation rate constants obey the linear Hammett plot, exhibiting a good correlation between $\log k$ and substituent σ values, that is, there is a greater oxidation rate constant for 4-methylaniline because of the electron donating methyl group and lower oxidation rate for 4-nitroaniline due to the nitro group at the *para*-position. The aniline/ ClO_2 oxidation is found to be of second order in aniline and first order in ClO_2 and an oxidation mechanism is proposed. The oxidation of aniline with ClO_2 is pH-dependent, where the reaction rate constant increases with increasing pH. The oxidation rate is also considerably enhanced with increasing methanol content in water–methanol medium. The formation of benzoquinone as a major product from aniline oxidation was detected by LC and GC/MS. Predictions based on DFT computations (B3LYP/6-311+G(d,p)) provided strong support to our proposed mechanisms because the reactivity trend shown by kinetics is in excellent agreement with the predicted activation barriers.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Dirección General de Asuntos del Personal Académico (Project PAPIIT No IN217813; PASPA) and

Mexico-India-Joint Research Project [CONACYT/MEX -DST/INT] for economic support. NJ acknowledges PROMEP (IDCA 10375) for the partial financial support. The authors thank Dr. Ernest Zeller for his valuable comments and suggestions on the paper.

REFERENCES

- [1] M. G. Ott, R. R. Langner, *J Occup Environ Med* **1983**, 25, 763.
- [2] S. Sorlini, C. Collivignarelli, *Desalination* **2005**, 176, 103.
- [3] C. Ravacha, A. Serri, E. G. Choshen, B. Limoni, *Water Sci Technol* **1985**, 17, 611.
- [4] B. Limoni, B. Teltsch, *Water Res* **1985**, 19, 1489.
- [5] J. E. Wajon, D. H. Rosenblatt, E. P. Burrows, *Environ Sci Technol* **1982**, 16, 396.
- [6] J. F. Wallwork, R. T. Heslop, N. L. Redshaw, *Prog. Water Technol.* **1978**, 9, 215.
- [7] M. A. Benarde, B. M. Israel, V. P. Olivieri, M. I. Granstro, *Appl Microbiol* **1965**, 13, 776.
- [8] Q. S. Sussman, U. Ward. *Engineering Aspects of Chlorine Dioxide. Proc. of a Seminar on Control of Organic Chemical Contamination in Drinking Water*, EPA, Washington, DC, **1981**.
- [9] G. Hua, D. A. Reckhow, *Water Res* **2007**, 41, 1667.
- [10] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Water Res* **2008**, 42, 1935.
- [11] O. Ayyildiz, S. Sanik, B. Ileri, *Ultrasonics Sonochem* **2011**, 18, 683.
- [12] L. O. Brockway, *Proc Natl Acad Sci U S A* **1933**, 19, 303.
- [13] L. Pauling, *General Chemistry*, Dover Publications, Mineola, NY, **1988**.
- [14] R. Flesch, J. Plenge, E. Ruhl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 249, 68.
- [15] G. M. Abushakhmina, A. F. Khalizov, S. S. Zlotskii, V. V. Shereshevets, U. B. Imashev, *React Kinet Catal Let* **2000**, 70, 177.
- [16] P. Wang, Y.-L. He, C.-H. Huang, *Water Res* **2011**, 45, 1838.
- [17] I. V. Loginova, K. S. Rodygin, S. A. Rubtsova, P. A. Slepukhin, A. V. Kuchin, V. A. Polukeev, *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 124.
- [18] X. Cao, J. Huang, C. Cui, S. Li, *J. Soc. Leather Technol. Chem.* **2007**, 91, 145.
- [19] M. M. Huber, S. Korhonen, T. A. Ternes, U. von Gunten, *Water Res* **2005**, 39, 3607.
- [20] V. K. Sharma, *Chemosphere* **2008**, 73, 1379.
- [21] I. Vandekinderen, F. Devlieghere, J. Van Camp, B. Kerkaert, T. Cucu, P. Ragaert, et al., *Int J Food Microbiol* **2009**, 131, 138.

- [22] A. Ter Beek, L. M. Hornstra, R. Pandey, W. W. Kallemeijn, J. P. P. M. Smelt, E. M. M. Manders, et al., *Food Microbiol* **2011**, *28*, 678.
- [23] J. P. Vicuna-Reyes, J. Luh, B. J. Marinas, *Water Res* **2008**, *42*, 1531.
- [24] O. A. Ali, S. J. Tarek, *Desalination Water Treat.* **2009**, *1*, 289.
- [25] P. Kumar, H. Nikakhtari, M. Nemati, G. Hill, J. Headley, *J Chem Technol Biotechnol* **2010**, *85*, 720.
- [26] H.-L. Wang, J. Dong, W.-F. Jiang, *J Hazard Mater* **2010**, *183*, 347.
- [27] L. Shi, N. Li, C. Wang, C. Wang, *J Hazard Mater* **2010**, *178*, 1137.
- [28] C. A. Huerta Aguilar, J. Narayanan, M. Manoharan, N. Singh, P. Thangarasu, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 814.
- [29] P. Wang, Y.-L. He, C.-H. Huang, *Water Res* **2010**, *44*, 5989.
- [30] Y. Lee, U. von Gunten, *Water Res* **2007**, *41*, 3381.
- [31] V. K. Sharma, M. Sohn, *Environ. Chem. Lett.* **2012**, *10*, 255.
- [32] F. Tian, Z. Qiang, C. Liu, T. Zhang, B. Dong, *Chemosphere* **2010**, *79*, 646.
- [33] E. Rodriguez, G. D. Onstad, T. P. J. Kull, J. S. Metcalf, J. L. Acero, U. von Gunten, *Water Res* **2007**, *41*, 3381.
- [34] G. Petrucci, M. Rosellini, *Desalination* **2005**, *182*, 283.
- [35] H. Bergmann, S. Koparal, *Electrochim Acta* **2005**, *50*, 5218.
- [36] B. V. Pepich, T. A. Dattilio, P. S. Fair, D. J. Munch, G. Gordon, Z. Koertvelyesi, *Anal Chim Acta* **2007**, *596*, 37.
- [37] Z. Zhang, J. E. Stout, V. L. Yu, R. Vidic, *Water Res* **2008**, *42*, 129.
- [38] R.-y. Jin, S.-q. Hu, Y.-g. Zhang, T. Bo, *J Hazard Mater* **2009**, *166*, 842.
- [39] B. R. Deshwal, H. D. Jo, H. K. Lee, *Can. J. Chem. Eng.* **2004**, *82*, 619.
- [40] T. F. Tang, G. Gordon, *Environ Sci Technol* **1984**, *18*, 212.
- [41] J. F. White, M. C. Taylor, G. P. Vincent, *Ind Eng Chem* **1942**, *34*, 782.
- [42] J. Tenney, M. Shoaie, T. Obijeski, W. R. Ernst, R. Lindstroem, B. Sunblad, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 912.
- [43] M. Burke, J. Tenney, B. Indu, M. F. Hoq, S. Carr, W. R. Ernst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1449.
- [44] B. R. Deshwal, H. K. Lee, *J Hazard Mater* **2004**, *108*, 173.
- [45] B. R. Deshwal, H. K. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2005**, *11*, 125.
- [46] Z. Y. Fan, J. L. Huang, P. Wang, L. Q. Su, Y. J. Zheng, Y. J. Li, *J Environ Sci* **2004**, *16*, 238.
- [47] J. Hoigne, H. Bader, *Water Res* **1994**, *28*, 45.
- [48] M. J. Napolitano, D. J. Stewart, D. W. Margerum, *Chem Res Toxicol* **2006**, *19*, 1451.
- [49] D. J. Stewart, M. J. Napolitano, E. V. Bakhmutova-Albert, D. W. Margerum, *Inorg Chem* **2008**, *47*, 1639.
- [50] C. Lee, C. Schmidt, J. Yoon, U. von Gunten, *Environ Sci Technol* **2007**, *41*, 2056.
- [51] P. Kumar, M. Nemati, G. A. Hill, *Biodegradation* **2011**, *22*, 1087.
- [52] P. Landa, Z. Kutil, V. Temml, A. Vuorinen, J. Malik, M. Dvorakova, P. Marsik, L. Kokoska, M. Pribylova, D. Schuster, T. Vanek, *Planta Med* **2012**, *78*, 326.
- [53] B. E. L. Baêta, H. J. Luna, A. L. Sanson, S. Q. Silva, S. F. Aquino, *J. Environ. Management* **2013**, *128*, 462.
- [54] J. Wang, L. Li, J. Zhou, H. Lu, G. Liu, R. Jin, F. Yang, *J Hazard Mater* **2009**, *168*, 1098.
- [55] N. Klammerth, S. Malato, A. Agüera, A. Fernández-Alba, G. Mailhot, *Environ Sci Technol* **2012**, *46*, 2885.
- [56] M. Gattrell, D. W. Kirk, *J Electrochem Soc* **1993**, *140*, 1534.
- [57] F. Trabelsi, H. AitLyazidi, B. Ratsimba, A. M. Wilhelm, H. Delmas, P. L. Fabre, et al., *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 1857.
- [58] C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, M. Sega, M. Vincenti, *Environ Sci Technol* **1995**, *29*, 2226.
- [59] I. M. Ganiev, E. S. Suvorkina, N. N. Kabal'nova, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1123.
- [60] I. M. Ganiev, K. K. Timergazin, V. V. Shereshevovs, I. A. Grigor'ev, G. A. Tolstikov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 614.
- [61] A. Jangam, D. E. Richardson, *Tetrahedron Lett* **2010**, *51*, 6481.
- [62] J. J. Kolar, B. O. Lindgren, *Acta Chem Scand* **1982**, *36*, 599.
- [63] J. J. Kolar, B. O. Lindgren, B. Pettersson, *Wood Sci. Technol.* **1983**, *17*, 117.
- [64] M. J. T. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Ed. I Gaussian*, Gaussian '09 software for theoretical calculations, Wallingford CT, **2009**.
- [65] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, John Wiley and Sons, NY, **1986**.
- [66] A. D. Becke, *J Chem Phys* **1993**, *98*, 5648.
- [67] A. D. Becke, *Phys Rev A* **1988**, *38*, 3098.
- [68] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [69] J. Cerkovnik, E. Erzen, J. Koller, B. Plesnicar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 404.
- [70] K. Gilmore, M. Manoharan, J. I. C. Wu, P. V. R. Schleyer, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10584.
- [71] I. V. Alabugin, K. Gilmore, M. Manoharan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12608.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's website.

Synthesis, structural and spectral properties of Au complexes: luminescence properties and their non-covalent DNA binding studies

Carlos Huerta-Aguilar^a, Jose M. Talamantes Gómez^a, Pandiyan Thangarasu^{a*}, Ignacio Camacho-Arroyo^a, Aliesha González-Arenas^a, Jayanthi Narayanan^b and Rajendra Srivastava^{c*}

Gold complexes of 1,3-bis-pyridylimidazolium chloride (**L**¹), 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride (**L**²) and 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride (**L**³) were synthesized and characterized by analytical methods. For the complexes, electronic spectral results show that there is a marked difference in the band feature observed in the spectra, ascribed to the greater relativistic effect of gold. In fluorescence studies, the complexes develop emission bands in the visible region (400–600 nm) after excitation at around 350 nm. Au complex–DNA binding was studied, and it was observed that genomic DNA isolated from the U373-GB cell line was fragmented and in some cases degraded by the Au complexes. Furthermore, the intensity of the DNA band increased when concentration of the metal complex was augmented. This study shows that the DNA cleavage is mediated by the Au complex. Copyright © 2013 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: gold complexes; DNA binding; DFT

Introduction

Development of metal-based drugs has prospered consistently since the discovery of cisplatin, *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], as basic chemotherapeutics^[1,2] because the adduct formation of cisplatin with DNA triggers apoptosis (therapeutic effect).^[3] Along with cisplatin, other platinum(II) drugs, such as carboplatin and oxaliplatin, also continue to play a central role in the treatment of cancer and are used in chemotherapeutic regimes of around half of all cancer patients.^[4] Despite tremendous efforts to improve therapy and recent advances, the spectrum of available effective drugs is comparatively limited and there is a considerable need for the development of new drugs and treatment alternatives. Although cisplatin is one of the most active anticancer drugs and is curative in some tumor types, it causes a severe problem in clinical treatment because of its side effects and acquired cellular resistance.^[5,6] These drawbacks motivate the search for alternative chemotherapeutic strategies that can eliminate tumors without side effects and this is now a challenging task, requiring an understanding of the mechanisms by which tumors and cells distribute and process metal-based drugs. For clinical use, anticancer agents have to be proved by showing that they damage DNA or block DNA synthesis. Thus the development of new anticancer drugs based on non-platinum metal complexes is growing rapidly so as to develop new agents with a mode of action and clinical profile different from the established platinum metallodrugs.^[7–9] Among the new non-platinum drugs, gold species have gained particular attention because of their generally strong tumor cell growth-inhibiting effects and the observation that many of these compounds inhibit the enzyme thioredoxin reductase (TrxR), a key enzyme for cell growth and survival, with high potency and specificity.^[10]

In the literature, gold complexes have been studied for potential antitumor properties,^[11–15] and it was shown that complexes of the type [(R₃P)Au(thiolate)] exhibit antitumor properties,^[16–18] furthermore, gold(I) phosphane derivatives or gold(I) complexes of bisphosphanes have also shown significant activity in murine tumor.^[16,19] In addition, although gold(I) complexes like [(dppe)₂Au]⁺ (dppe = 1,2-bis-(diphenylphosphino)ethane) exhibit promising cytotoxicity in preclinical studies,^[20–22] they produce other severe adverse effects (cardiac, hepatic and vascular toxicity).^[23,24] Therefore, considerable effort has now been focused on the development of new anticancer drugs based on Au complexes of different ligands. In this work we studied the structural, spectral and DNA binding properties of a series of gold complexes with 1,3-bis-pyridylimidazolium chloride (**L**¹), 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride (**L**²) and 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride (**L**³) (Fig. 1). The ligands are used to

* Correspondence to: Pandiyan Thangarasu, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México DF, México. E-mail: pandiyan@unam.mx;

Rajendra Srivastava, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Ropar, Rupnagar, Panjab 140001, India. E-mail: rsrivastava@ku.edu

a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México DF, México

b Ingeniería en Nanotecnología, Universidad Politécnica del Valle de México, CP 54910, Tultitlán, Estado de México

c Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Ropar, Rupnagar, Panjab 140001, India

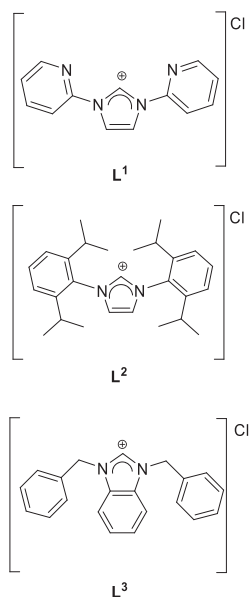


Figure 1. Structures of ligands: **L¹** = 1,3-bis(aminopyridyl-2-yl)imidazolium chloride; **L²** = 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride; **L³** = 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride.

tune the solubility and lipophilicity of the gold complexes, which, in turn, have a marked influence on their binding properties against the cancer cell lines. The structural and electronic parameters of the Au complexes were described by density functional theory (DFT).

Experimental/Computational Details

Physical Measurements

Elemental analyses for the compounds were carried out on a Fisons (Model EA 1108 CHNSO) element analyzer. ¹H NMR spectra were recorded for the compounds on a Varian Gemini (300 MHz) spectrometer using tetramethylsilane as an internal standard. A mass spectrometer (FAB-MS) (model Thermo-Electron) equipped with double focus sector was used to analyze the mass fragments of the compounds. For the complex, the electronic spectrum was measured in methanol by a PerkinElmer Lambda-25 double beam UV–visible/NIR spectrophotometer. A fluorescence spectrophotometer (Varian Eclipse) was employed to analyze the luminescence properties of the compounds.

Computational Procedure

The DFT calculations were performed by means of Gaussian-09 software^[25] for 1,3-bis-pyridylimidazolium chloride (**L¹**), 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride (**L²**) and 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride (**L³**). For the ligands, calculations were carried out at B3LYP with base set 6-311G,^[26,27] while for the complexes [Au(**L¹**)]⁺, [Au(**L²**)]⁺ and [Au(**L³**)]⁺ B3LYP with unrestricted spin method LANL2DZ^[28] was used. The exchange correlation was treated and the choice of this method was based on results obtained from the previous calculation used for C, N, Cl and H atoms. For Au⁺, pseudo-potential was used. The structures of **L¹**, **L²** and **L³** were fully optimized and the data were then used as the input for the optimization of gold complexes.

Materials

All commercially available reagents employed were: formaldehyde 99%, 2-aminopyridine, 2,6-diisopropylphenylamine, benzylamine, aqueous glyoxal, tetrahydrothiophene, HAuCl₄·4H₂O (Aldrich); all solvents MeOH, EtOH, ethylic ether and CH₂Cl₂ (Baker) were utilized without any further purification.

Preparation of 1,3-bis(aminopyridyl-2-yl)imidazolium chloride (**L¹**)

Ligand **L¹** was prepared following the reported procedure.^[29] To a stirred solution of 2-aminopyridine (10.0 mmol) in MeOH (40.0 ml) was added aqueous glyoxal (5.0 mmol) and paraformaldehyde (5.0 mmol), followed by dropwise addition of HCl (5.0 mmol). The resulting mixture was refluxed for 36 h with stirring and then cooled to room temperature. The brown oily compound was obtained by evaporating the solvent in a rotary evaporator. The compound was recrystallized by dissolving with a minimum amount of methanol and ether solvent (yield 53.0%). Elemental analysis for C₁₃H₁₁N₄Cl. Calcd: C, 60.34; H 4.25; N 21.66. Found: C 60.45; H 4.29; N 21.76. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 8.73 (s, 1H, —N—CH=N—, imidazole H); 8.21 (d, 2H, —C=N—CH=CH—, pyridyl H); 7.82 (d-d, 2H, —N=C—CH=CH—CH, pyridyl H); 7.32 (d, 2H, —N—CH=CH—N, imidazole H); 6.86 (t, 2H, —N=C—CH=CH—CH=CH, pyridyl H); 6.89 (d, 2H, —N=C—CH=CH—, pyridyl H).

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium chloride (**L²**)

Synthesis and structural characterization of gold(I)^[30] and silver (I)^[31] complexes using the ligand **L²**, which was then prepared by the published method,^[32,33] although these complexes were synthesized from NHC (*N*-heterocyclic carbene) rather than the imidazolium chloride, for the present work ligand **L²** was prepared following the reported procedure.^[34] A mixture of glyoxal (5.0 mmol) and formaldehyde (5.0 mmol) was added to a solution of 2,6-diisopropylphenylamine (10.0 mmol) and methanol (40.0 ml), followed by dropwise addition of HCl (5.0 mmol). The reaction mixture was refluxed for 36 h and then cooled to room temperature. An oily compound was obtained by evaporating the solvent in a rotary evaporator. The compound was recrystallized by dissolving in a minimum amount of methanol and ether solvent (yield 84.6%). Elemental analysis for C₂₇H₃₇N₂Cl. Calcd: C, 76.32; H, 8.71; N, 6.59. Found: C, 75.30; H, 8.49; N, 6.79. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 10.07 (s, 1H, —N—CH=N—, imidazole H); 8.39 (d, 2H, N—CH=CH—N, imidazole H); 7.69 (t, 2H, —C=C—CH=CH—, phenyl H); 7.52 (d, 8H, —C=C—CH=CH—, phenyl H); 2.84 (m, 4H, —CH—(CH₃)₂, isopropyl H); 1.29 (d, 24H, —CH₃—CH—, isopropyl H).

1,3-Bis(benzyl)benzimidazolium chloride (**L³**)

Even though a different synthesis of ligand **L³** was reported in the literature,^[35] the compound was prepared as cited for **L¹**. To a stirred solution of benzylamine (10.0 mmol) in MeOH (40.0 ml), aqueous glyoxal (5.0 mmol) and paraformaldehyde (5.0 mmol) were added, followed by the dropwise addition of HCl (5.0 mmol). This mixture was refluxed for 36 h under continuous stirring and then left to cool to room temperature. The yellow oily compound was obtained after the evaporation of solvent in a rotary evaporator. Recrystallization was achieved by dissolving the product with a minimum amount of methanol and ether (yield 64.0%).

Elemental analysis for $C_{21}H_{19}N_2Cl$. Calcd: C, 75.33; H, 5.72; N, 8.37. Found: C, 75.84; H, 5.96; N, 8.12; 1H NMR (300 MHz CD_3OD) 8.08 (s, 1H, —N—CH=N—, imidazole H); 7.70 (d, 2H, —C—CH=CH, benzimidazole H); 7.26 (m, 2H, C—CH—CH=CH, benzimidazole H); 7.14–7.18 (m, 4H, CH—CH=CH, phenyl H); 7.06 (m, 6H, C=C—CH=CH, phenyl H); 4.99 (s, 4H, N—CH₂—C(phenyl)).

Synthesis of Au(I) Complexes

Preparation of chloro(tetrahydrothiophene)gold(I) [Au(tht)]Cl

[Au(tht)]Cl was prepared by following the reported procedure.^[36] To a solution of $HAuCl_4$ (15.0 mmol) dissolved in solvent mixture (water:ethanol, 1:5), tetrahydrothiophene (31.75 mmol) was added slowly with stirring in dark conditions. In the initial stage of the reaction, a yellow-colored precipitate of $AuCl_3(SC_4H_8)$ was formed and it then changed to colorless product after the addition of tetrahydrothiophene was completed. The resulting mixture was stirred for 30 min at room

temperature. The colorless product obtained was filtered, washed with ethanol (30 ml) and dried under vacuum. Yield 92.4%. The analytical and spectral data of the product were in good agreement with the reported values.

Preparation of gold complexes ([Au(L¹)₂])Cl·3EtOH, [Au(L²)₂])Cl·2H₂O and [Au(L³)₂])Cl·H₂O

The preparation of gold complexes was made through a modification of techniques previously reported.^[29,37–39] Gold(I) complexes were prepared by the reaction of imidazole/benzimidazole ring-based ligands with [Au(tht)]Cl in CH_2Cl_2 .

([Au(L¹)₂])Cl·3EtOH. To a solution of [Au(tht)]Cl (0.75 mmol) in CH_2Cl_2 (10.0 ml), a solution of ligand (L¹, 1.5 mmol) in CH_2Cl_2 (20.0 ml) was added slowly under stirring. The resulting solution was stirred for 25 min at 308 K in the absence of light and the resulting oily product was obtained after evaporation; the product was recrystallized with a mixture of acetonitrile–ethanol and finally washed with ether. Pale-yellow solid; yield 76.4%. Anal.

Table 1. Optimized geometrical structural data of ligands and the complexes

	B3LYP/6-31G**			B3LYP/LANL2DZ		
	L ¹	L ²	L ³	[AuL ¹ ₂] ⁺	[AuL ² ₂] ⁺	[AuL ³ ₂] ⁺
<i>Bond distance (Å)</i>						
C1—N1	1.357	1.354	1.352	1.378	1.374	1.374
C1—N2	1.357	1.353	1.352	1.381	1.338	1.374
N1—C2	1.406	1.401	1.414	1.400	1.404	1.412
N2—C3	1.406	1.401	1.414	1.399	1.344	1.412
C2—C3	1.371	1.376	1.418	1.375	1.352	1.412
N1—C4	1.451	1.467	1.491	1.447	1.611	1.478
N2—C4'	1.451	1.465	1.491	1.445	1.436	1.478
N3—C4	1.342	—	—	1.346	—	—
N3'—C4'	1.342	—	—	1.345	—	—
C4—C5	—	1.419	1.522	—	1.407	1.524
C4—C6	—	1.422	—	—	1.452	—
C4'—C5'	—	1.418	1.522	—	1.409	1.524
C4'—C6'	—	1.418	—	—	1.370	—
Au1—C1	—	—	—	2.054	1.955	2.056
Au1—C1'	—	—	—	2.069	2.086	2.056
<i>Angle (°)</i>						
N1—C1—N2	108.17	108.90	110.67	105.18	107.03	106.66
C1—N1—C4	127.65	125.64	125.39	127.67	136.03	125.15
C1—N2—C4'	127.65	125.62	125.39	120.71	126.43	125.15
C1—N2—C3	108.81	108.44	108.11	110.62	108.40	110.38
C1—N1—C2	108.81	108.32	108.11	110.61	102.19	110.38
C4—N1—C2	123.53	125.79	126.48	121.69	120.65	124.43
N1—C4—N3	113.54	—	—	122.25	—	—
C4'—N2—C3	123.53	—	—	128.64	—	—
N1—C2—C3	107.10	107.23	106.55	107.24	107.20	106.28
N2—C3—C2	107.10	107.09	106.55	106.32	106.91	106.28
N3—C4—N1	113.54	—	—	113.64	—	—
N3'—C4'—N2	113.54	—	—	114.57	—	—
C5—C4—C6	—	123.35	—	—	116.70	—
C5'—C4'—C6'	—	123.65	—	—	120.25	—
N1—C4—C5	—	—	113.50	—	—	113.98
N2—C4'—C5'	—	—	113.50	—	—	113.97
C1—Au1—C1'	—	—	—	177.27	169.61	179.82
N1—C1—Au1	—	—	—	138.34	135.86	126.78
N2—C1—Au1	—	—	—	116.36	116.98	126.55

Calcd for $[C_{26}H_{20}N_8Au]Cl \cdot 3CH_3CH_2OH$: C, 47.15; H, 4.70; N, 13.75. Found: C, 47.90; H, 4.35; N, 14.96; IR (KBr, cm^{-1}): 3300 (O—H), 3061–2866 (C—H, py), 1715 (C=N, py), 1468–1434 (C=C; C=N, im), 768 (C—H). 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ (ppm) = 8.36–8.40 (d, 4H, —N=CH—CH—, pyridyl H); 8.11–8.22 (d, d, 4H, —N=C—CH=CH—CH—, pyridyl H); 7.84 (d, 4H, —N=CH—CH—N—imidazole H); 7.22 (d, d, 4H, —CH—CH—CH—N=C—, pyridyl H); 6.88 (d, 4H, —N=C—CH=CH—, pyridyl H). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 150.1, 142.4, 115.2, 108.9 (20C, pyridyl C); 129.9 (2C, —N=C=N—, imidazole C); 115.2 (4C, —N—CH=CH—N—, imidazole C); FAB-MS (m/z %): 815 [M^+ , $C_{32}H_{38}AuClN_8O_3$] $^+$, 663 (6.0%) [$C_{26}H_{26}AuN_8O$] $^+$, 309 (12.0%) [$C_4H_8AuN_4$] $^+$, 153 (100%) [$C_7H_{13}N_4$] $^+$, 136 (90.0%) [$C_6H_9N_4$] $^+$, 107 (54.0%) [$C_6H_7N_2$] $^+$, 57 (66.0%) [C_3H_7N] $^+$.

Au(L²)Cl₂H₂O. To a stirred solution of [Au(tht)]Cl (0.75 mmol) in CH_2Cl_2 (10.0 ml), the solution of ligand **L²** (1.5 mmol) in 20.0 ml CH_2Cl_2 was added dropwise in the absence of light. The reaction was heated to 308 K and left for 30 min to react; the resulting yellow precipitate was filtered and finally recrystallized in a mixture of acetonitrile–ethanol and washed with ether. Colorless solid; yield 89.3%; Anal. Calcd for $[C_{54}H_{72}N_4Au]Cl_2 \cdot H_2O$: C, 62.03; H, 7.33; N, 5.36. Found: C, 60.95; H, 6.41; N, 5.23; IR (KBr, cm^{-1}): 3281 (O—H), 2967 (C—H, bz), 2931 (C—H), 1544 (C=C; C=N, im). 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ (ppm) = 8.24 (d, 4H, N—CH=CH—N, imidazole H); 7.66–7.62 (t, 4H, —C=C—CH=CH—CH—, phenyl H); 7.51 (d, 8H, —C=C—CH=CH— phenyl H); 2.46 (m, 8H, —CH(CH₃)₂, isopropyl H); 1.33 (d, 48H, —CH(CH₃)₂, isopropyl). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 149.9, 136.8, 135.1, 129.4 (24C, phenyl C); 144.5 (2C, —N=C=N—, imidazole C); 131 (4C, —N—CH=CH—N—, imidazole C); FAB-MS (m/z %): 1042 [M^{2+} , $C_{54}H_{76}AuClN_4O_2$] $^{2+}$, 389 (100%) [$C_{27}H_{36}N_2$] $^+$, 186 (10.0%) [$C_{12}H_{14}N_2$] $^+$, 91 (3.0%) [C_6H_5N] $^+$.

[Au(L³)Cl₂H₂O. To a stirred solution of [Au(tht)]Cl (0.75 mmol) in CH_2Cl_2 (10.0 ml), a solution of **L³** (1.5 mmol) in CH_2Cl_2 (20.0 ml) was added dropwise under continuous stirring. The resulting solution was left to react for 30 min at 308 K and in the absence of light. The resulting pale-brown oil was obtained by evaporation of solvents and recrystallized in acetonitrile–ethanol. Finally, the product was washed with ether and the precipitate was filtered. Pale solid; yield 85.5%. Anal. Calcd for $C_{42}H_{38}N_4Au]Cl_2 \cdot H_2O$: C, 59.54; H, 4.52; N, 6.61. Found: C, 60.95; H, 4.41; N, 6.23; IR (KBr, cm^{-1}): 3650 (O—H), 3086–3023 (C—H), 1522 (C=C; C=N, im), 728 (C—H). 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ (ppm) = 7.66 (d, 4H, —C—CH=CH—, benzimidazol H); 7.46–7.52 (t, 4H, —C—CH=CH—CH—, benzimidazol H); 7.33 (d, d, 8H, —C=CH—CH=CH—, phenyl H); 7.21–7.31 (m, 12H, —C—CH=CH— phenyl H); 5.55 (s, 8H, —N—CH₂—C(phenyl)). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 132.8 (2C, N—C=N, imidazole C); 132.0, 119.3, 111.2 (12C, benzimidazole C); 129.6, 127.8, 125.8, 125.0 (24C, phenyl C); 50.2 (4C, —N—CH₂—C(phenyl)); FAB-MS (m/z %): 846 [M^+ , $C_{42}H_{37}N_4AuCl$] $^+$, 663 (38.0%) [$C_{20}H_{30}N_2$] $^+$, 613 (62.0%) [$C_{15}H_{21}N_2$] $^+$, 299 (25.0%) [$C_9H_{18}N_2$] $^+$, 154 (100%) [$C_9H_{15}N$] $^+$, 136 (88.0%) [$C_9H_{15}N$] $^+$, 91 (54.0%) [C_6H_5] $^+$.

Note: Although we tried to grow single crystals of the complexes for X-ray structure analysis under different conditions in different solvents, we were unsuccessful, in that the crystals obtained were not suitable for structural analysis.

Cell culture. The U373-GB cell line derived from human astrocytomas grade III (ATCC, Manassas, VA, USA) was employed to analyze the binding properties of the complexes. The culture experiments were performed as described elsewhere.^[40,41] The

cells (300 000) were incubated on six tissue culture plates (10 cm dishes) and maintained in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM), then supplemented with fetal bovine serum (10%), pyruvate (1.0 mM), glutamine (2.0 mM) and non-essential amino acids (0.1 mM) (GIBCO, NY, UDA). The experiment was carried out at 37 °C for 24 h under an atmosphere of 95% air and 5% CO₂. The cells were treated with each complex (1 μ M) at different concentrations (500 nM to 10.0 μ M). DMSO (10%) in water was used as vehicle. After treatment, the cells were lysed and processed with Spin Micro DNA Kit (Invisorb) to isolate and purify the DNA.

DNA binding studies with Au complex. The interaction of Au complexes with genomic DNA isolated from the U373-GB cell line (1.0 μ g) was studied and analyzed on 1.0% agarose gel and stained with gel red (Biotium, CA, USA); in the experiment, a loading buffer, i.e. a mixture of bromophenol blue (25%), xylene cyanol (0.25%) and glycerol (3.0 μ l, 30%) was added.

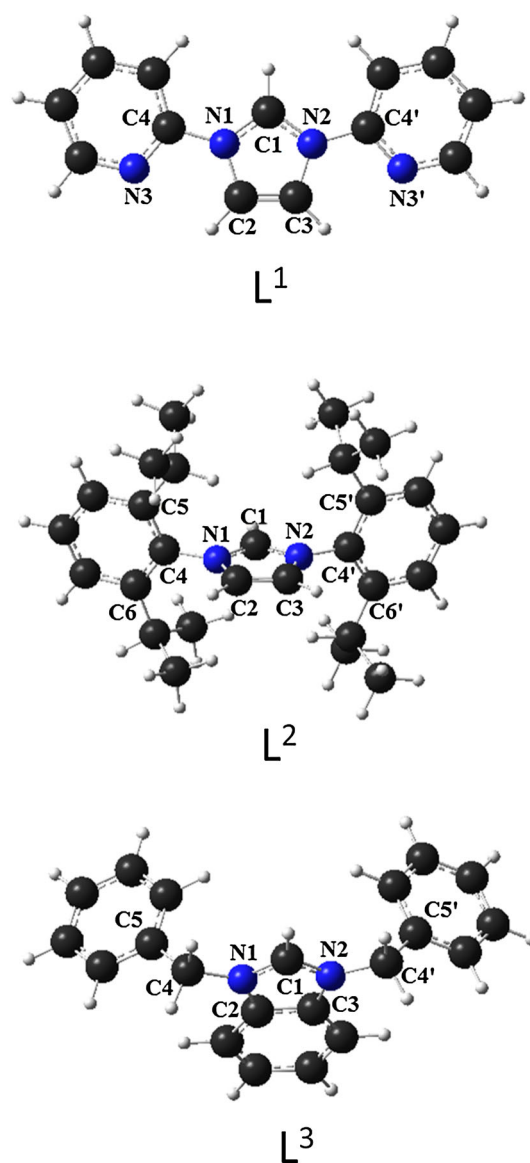


Figure 2. Optimized structures of ligands: **L¹** = 1,3-bis(aminopyridyl-2-yl)imidazolium chloride; **L²** = 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride; **L³** = 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride.

Electrophoresis was performed at 70 V for 2.0 hours in Tris–acetate–ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) buffer (40 mM Tris base, 20 mM acetic acid, 1.0 mM EDTA). The image was captured under a UV transilluminator using a Canon SD1400IS camera.

Results and Discussion

Geometrical Analysis of Ligand and Gold Complexes

For 1,3-bis-pyridylimidazolium chloride (**L**¹), 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride (**L**²) and 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride (**L**³), the ground state geometrical data (Table 1 and Fig. 2) show that for all the ligand structures the bond distance of C–N was around 1.34–1.45 Å. The charge distribution over the ligands, particularly on imidazolium centers, was analyzed (Table 2). The results indicate that there is present an excess electron density over the imidazolium ring that can facilitate bond formation with the metal. Besides, the hardness of the ligand, determined by (LUMO–HOMO)/2,^[42,43] shows that the ligand can coordinate efficiently with Au⁺. In the molecular orbital analysis, since the energy difference between HOMO (–6.14 eV),

and HOMO-1 (–6.28 eV) is very small, both orbitals can be involved cooperatively in bonding with the metal (Table 3). Thus, in the ligand, the orbitals HOMO and HOMO-1 are localized over N1–C1=N3 of the imidazole ring (see supporting information, Fig. S7), which favors the formation of bonds with Au(I). This is consistent with the Mulliken charge densities.

The structures of [Au(L₂)¹]⁺, [Au(L₂)²]⁺ and [Au(L₂)³]⁺ were optimized and the results show (Fig. 3) that two ligands **L**¹ are coordinated with Au(I) ion in such a way that the metal ion exhibits a linear geometry. In the structure, Au(I) is bonded with two C_{carb} (imidazolium ring), forming a linear structure consisting of C(1), C'(1) atoms and their distances with the metal ion are 2.054, 2.069 Å ([AuL₂¹]⁺); 1.955, 2.086 Å [AuL₂²]⁺; 2.056, 2.056 Å ([AuL₂³]⁺) (Table 2); the bond lengths calculated are agreed with the published bond lengths.^[30,44] The resulting bond angles for *trans* bonded atoms around the metal center are: 177.27° for C(1)–Au(1)–C'(1) ([AuL₂¹]⁺); 169.61° for [AuL₂²]⁺, 179.82° for [AuL₂³]⁺, showing that the metal presents a distorted linear structure. This is consistent with reported results that a two-coordinate gold(I) linear structure presents a twofold axis.^[30,45] For the case of [AuL₂²]⁺ and [AuL₂³]⁺, a similar observation was found and the bond distance

Table 2. Charge density data of ligands and complexes

Mulliken charge	B3LYP/6-31G**			B3LYP/LANL2DZ		
	L ¹	L ²	L ³	[AuL ₂ ¹] ⁺	[AuL ₂ ²] ⁺	[AuL ₂ ³] ⁺
C1	–0.042	–0.109	–0.085	–0.159	–0.182	–0.235
C2	–0.143	–0.172	0.250	–0.152	–0.201	0.202
C3	–0.157	–0.190	0.250	–0.138	–0.205	0.204
C4	0.249	–0.057	–0.519	0.134	–0.001	–0.508
C5	—	0.525	0.504	—	–0.037	0.496
C6	—	0.529	—	—	–0.032	—
C4'	0.249	–0.113	–0.519	0.158	–0.014	–0.508
C5'	—	0.481	0.504	—	–0.037	0.496
C6'	—	0.519	—	—	–0.033	—
N1	–0.157	–0.236	–0.150	–0.207	–0.237	–0.198
N2	–0.157	–0.243	–0.150	–0.200	–0.266	–0.197
N3	–0.080	—	—	–0.034	—	—
N3'	–0.080	—	—	–0.041	—	—
Au1	—	—	—	0.877	1.637	0.677

Table 3. Molecular orbital energy data of ligands and data

Molecular Orbital (eV)	B3LYP/6-31G**			B3LYP/LANL2DZ		
	L ¹	L ²	L ³	[AuL ₂ ¹] ⁺	[AuL ₂ ²] ⁺	[AuL ₂ ³] ⁺
LUMO + 3	–4.51686	–3.42846	–3.401	–6.802	–5.550	–2.802
LUMO + 2	–4.6257	–3.59172	–3.564	–7.237	–5.578	–2.938
LUMO + 1	–4.76175	–3.70056	–3.646	–7.482	–5.850	–3.809
LUMO	–5.82294	–4.65291	–5.197	–8.326	–6.965	–4.108
Delta	4.84338	4.92501	4.598	4.163	1.659	4.952
HOMO	–10.66632	–9.57792	–9.795	–12.489	–8.625	–9.060
Delta	0.2721	0.08163	0.027	0.680	0.707	0
HOMO-1	–10.93842	–9.65955	–9.822	–12.598	–9.333	–9.060
HOMO-2	–11.07447	–10.09491	–9.850	–12.652	–9.387	–9.088
HOMO-3	–11.26494	–10.17654	–9.850	–12.652	–9.795	–9.115
Hardness	2.421	2.462	2.299	2.272	0.83	2.476
Softness	0.412	0.406	0.434	0.440	1.204	0.403

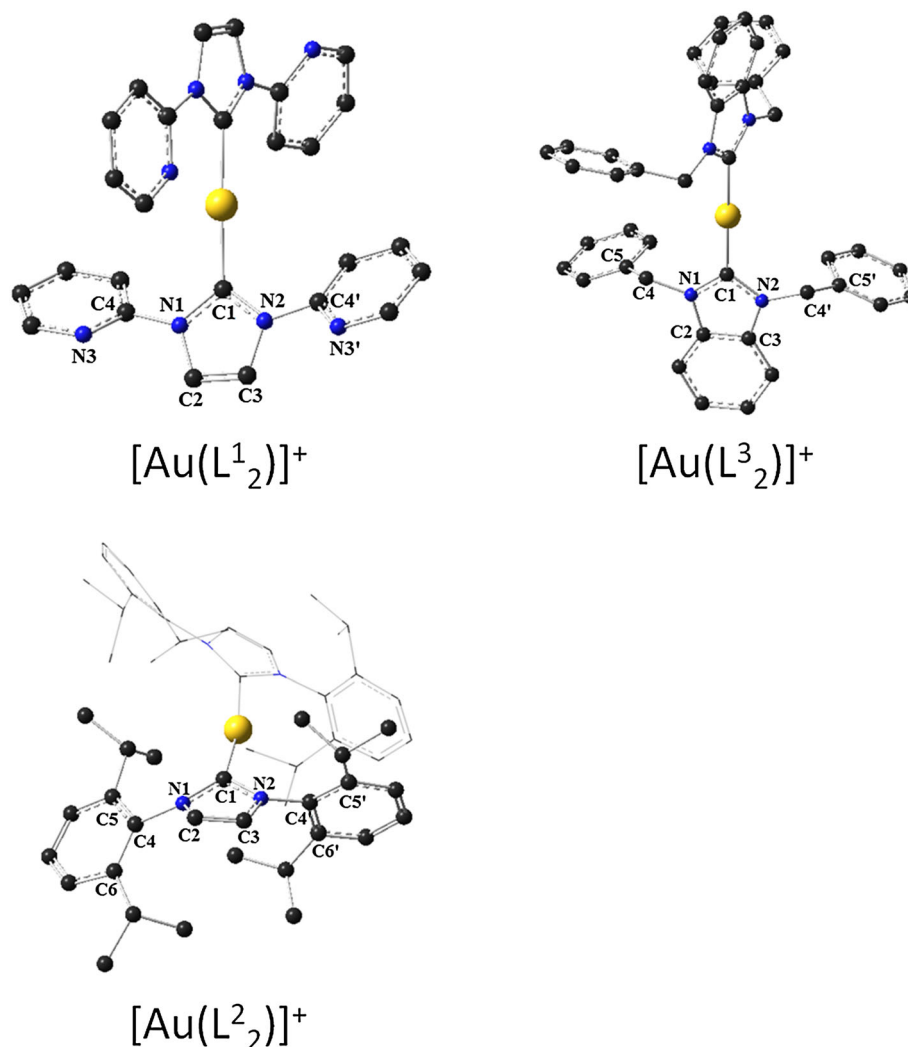


Figure 3. Structures of Au complexes.

and dihedral angles obtained for the complex are almost equal to the angles resulting for $[\text{AuL}^1_2]^+$. Among the ligands, the formation of complexes using L^2 with other metals (iron(II),^[46] In(III),^[47] Ga(II),^[48] Cu(I),^[49] Ge(II)^[50]) is well established.

Furthermore, molecular orbital (MO) analysis (Fig. 4) establishes the formation of bonds through the mixing of the orbitals of Au(I) with those of the ligands; all low-lying HOMOs resulted from the overlap of metal and ligand orbitals. For instance, for $[\text{AuL}^1_2]^+$, the HOMO orbitals were obtained through combinations of d [Au(I)] and p orbitals of L^1 ; the orbitals (HOMO to HOMO- X ; $X=1-8$) (Fig. 4a, b, c) resulted from the mixing of the d orbital (metal) with π/p of the ligand, where L^1 contributes considerably to the π/p character of Au(II), the LUMO being derived through the combination of the π^* type [C(1), C(1')] of ligands with d (Au⁺). The LUMO is generated because of the d_{z^2} (Au) mixture with the orbitals of atoms, thus confirming the existence of an Au(I)—C bond in the geometry. Moreover, the π -character of the ligand moiety presented in the complex was corroborated: the HOMO, and other low-lying orbitals (HOMO- x ($x=1-8$)) for $[\text{AuL}]^+$ were observed. Similarly, the HOMO orbitals were obtained through the combinations of d [Au(I)] with the p orbitals of L^2 or L^3 for $[\text{AuL}^2_2]^+$ or $[\text{AuL}^3_2]^+$.

Electronic Absorption and Emission Spectra

The absorption spectra of the Au complexes recorded (Fig. 5 and Table 4) in MeOH and CH_2Cl_2 show that there are peaks in the high-energy region (192–216 nm); it was seen that all the compounds exhibit similar spectral features and the substituent groups present in the ligand produce negligible variation in the spectra. This is consistent with reports^[51,52] that substituents hardly present a variation in the electronic spectra of Au complexes. However, a low-energy band appears at 392 nm for $[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$ that is blue shifted to 282 nm for $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ due to the inductive effect of *N*-substituted diisopropyl phenyl of the imidazolium ring (L^2). But the spectral behaviors of $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Au}(\text{L}^3_2)]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ were similar. This observation is consistent with reported results^[30,31] that the alkyl-substituted NHCs are expected to be better donors than their aryl counterparts; however, the aryl-substituted NHC ligands are slightly more donating when they are bound to gold. The analysis of the Au—C (NHC) bond lengths as determined in structural studies^[30] suggests that no major electronic differences between the various NHC ligands examined on coordination with the gold center. In the spectra, the intense bands have been assigned to

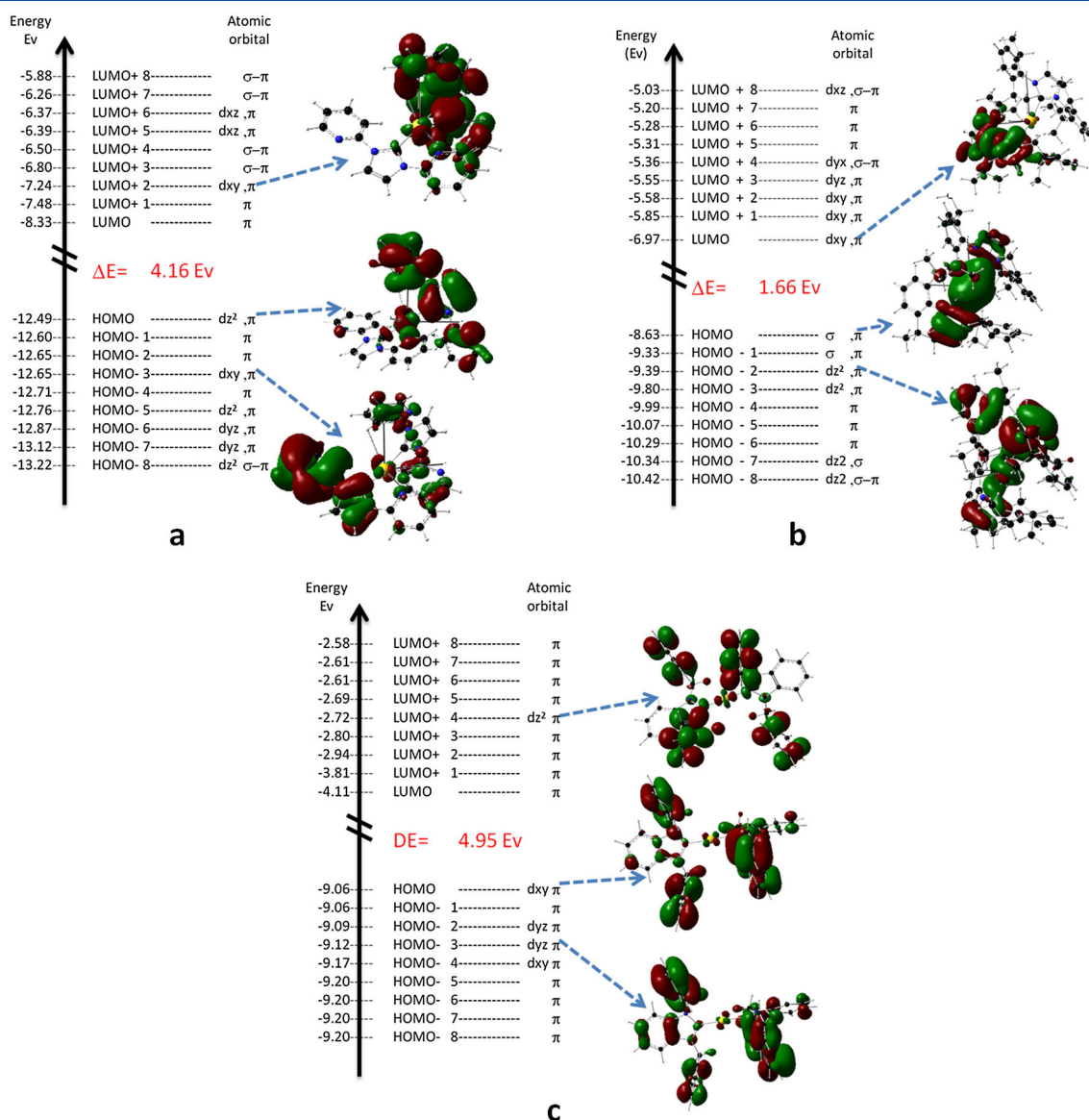


Figure 4. Molecular orbital energy diagram of Au complexes : (a) [Au(L₁)]⁺; (b) [Au(L₂)]⁺; (c) [Au(L₃)]⁺.

metal-to-ligand charge transfer (MLCT) from the filled gold d-orbitals.^[53] Furthermore, it was noted that the intensity of the bands increased when the spectra were recorded at low temperature, due to the fact that interaction of the metal ion with the ligand became stronger at low temperature.

Additionally, for the complexes, luminescence properties were analyzed. The emission and excitation spectra of the complexes are shown in Fig. 6 and Table 5.

As seen in the electronic spectra, the low-energy emission band (428 nm) was observed for [Au(L₁)]Cl₃EtOH; however, for [Au(L₂)]Cl₂H₂O, the emission band appeared at higher energy (350 nm) than that for [Au(L₁)]Cl₃EtOH (428 nm) due to the structural inductive effect caused by the *N*-substituted diisopropyl phenyl of the imidazolium ring (L₂), and for [Au(L₃)]Cl₂H₂O there is no resonating current between the methylpyridyl group and the imidazolium ring, thus no significant change was seen in the spectra. The excitation profile (black line) shown was obtained while the emission was monitored in the fluorescence spectra (red and blue lines). It was seen that the emission spectra were dependent on the excitation

wavelength because the change in the emission bands occurred when the excitation wavelength was changed. Although the excitation was carried out at different wavelengths, only at a specific excitation wavelength (see Table 5) was a considerable intense emission band observed. For example, for ([Au(L₁)]Cl₃EtOH (Fig. 6a), the excitation at 373 nm yields an intense emission band at 430 nm in the visible region; furthermore, the intensity of the emission band increased when the temperature of the compound solution was lowered from 25 to 2.0 °C, which is attributed to the increase of auriphilic interactions at the low temperature. For the fluorescence spectra, the excitation maximum was present at lower energies than the MLCT absorption band. The differences in the excitation profiles and the absorption spectra of these complexes reinforce the notion that the luminescence arises from the unique intermolecular interactions present in solution. Although the UV-visible spectra of the complexes are nearly identical, the luminescent features (λ_{max} excitation and λ_{max} emission) of each compound exhibit different behaviors at different temperatures. The auriphilic attractions in the compounds allow overlap of the occupied gold 5d orbitals

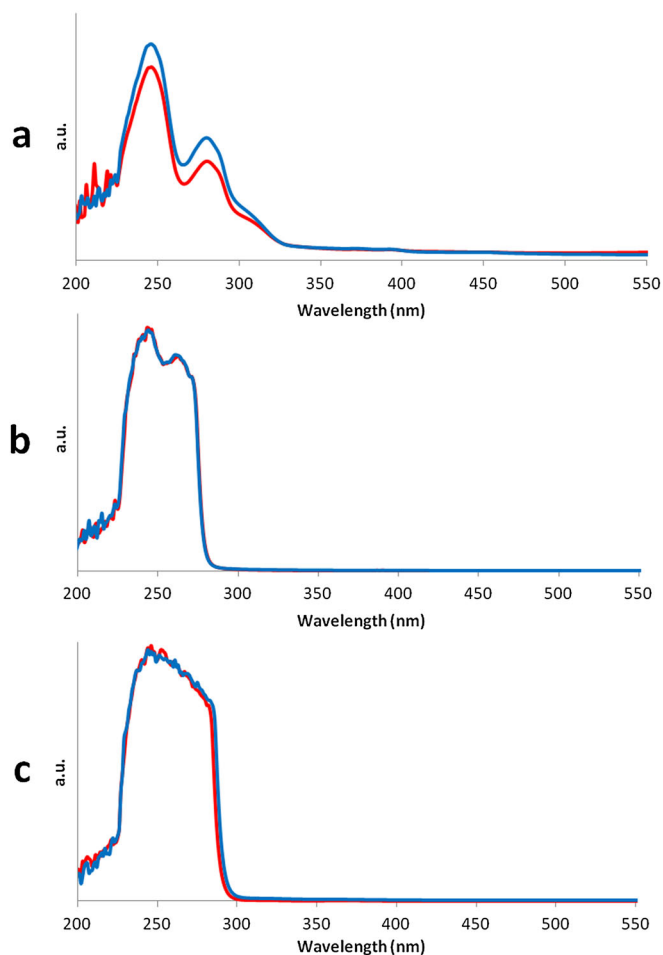


Figure 5. UV-visible absorption spectra (red: absorption at 20 °C; blue: absorption at 2 °C): (a) $[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$; (b) $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) $[\text{Au}(\text{L}^3_2)]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Table 4. UV-visible absorption data of Au complexes		
Compound	Solvent	Electronic absorption bands (nm)
$[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$	MeOH	244, 282, 392
	CH_2Cl_2	241, 282
$[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MeOH	248, 262
	CH_2Cl_2	242, 262
$[\text{Au}(\text{L}^3_2)]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$	MeOH	258, 325
	CH_2Cl_2	245

to produce a filled orbital band, while overlap of the empty gold 6p orbitals produces a corresponding band of unoccupied orbitals. The excitation of an electron from the filled 5d band to the empty 6p band strengthens the bonding along these chains by removing what is effectively an antibonding electron from the 5d band and transferring that electron to the bond 6p band. The emission results from the reverse process transfer of an excited electron from the 6p band back to the 5d band. In addition, luminescence of the complexes has been attributed to self-association of the cation through aurophilic interactions, involving a pair of such d^{10} complexes to form a fully occupied set of $\sigma(d_z^2)$ and $\sigma^*(d_z^2)$ molecular orbitals involving the interaction of the filled d_z^2 orbitals. Generally, in the gold(I) complexes, it is observed that $\text{C}_{(\text{imidazole})} \leftarrow \text{M}$ (M–L) back bonding character,

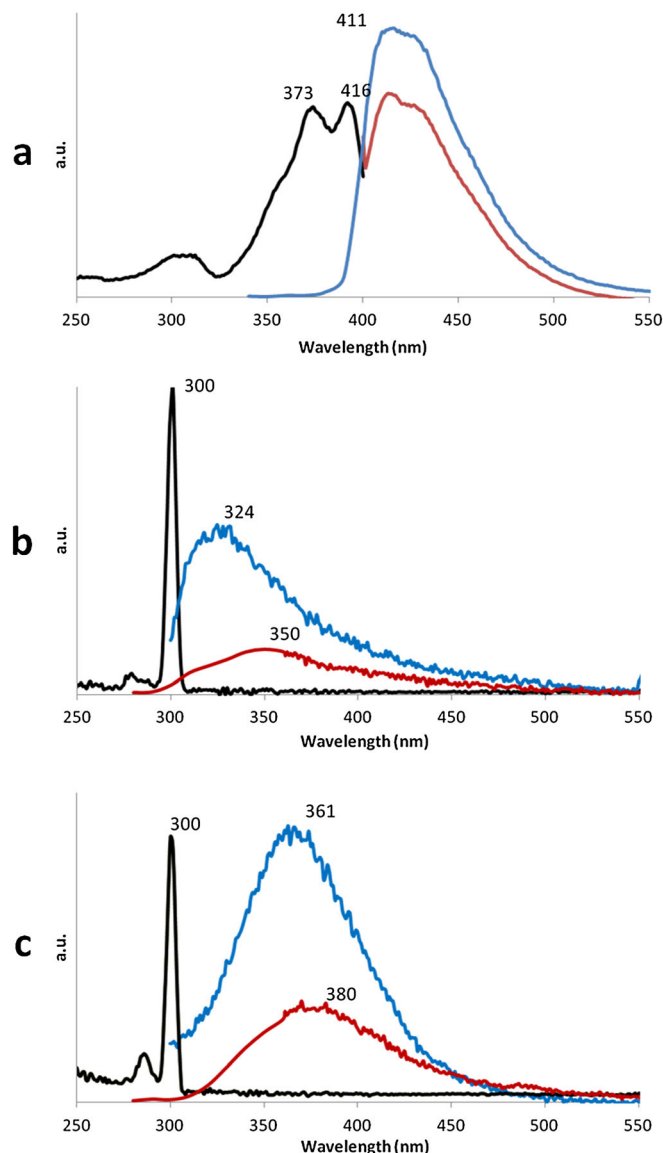


Figure 6. Excitation/emission spectra (black: excitation; red: emission at 20 °C; blue: emission at 2 °C) for Au complexes: (a) $[\text{Au}(\text{L}^1_2)]\text{Cl}\cdot 3\text{EtOH}$; (b) $[\text{Au}(\text{L}^2_2)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) $[\text{Au}(\text{L}^3_2)]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

ascribed to the greater relativistic effect of gold resulting from contraction of s and p orbitals, while the d and f orbitals remain diffuse. Specifically, the $\text{C}_{\text{carb}} \rightarrow \text{M}$ donation occurs at multiple MOs of gold(I) complexes (L^1 , L^2 and L^3), thus a larger L–M interaction is expected, i.e. there is interaction of the carbene lone pair of the NHC ligand fragment with the unfilled s orbital of the metal ion. Furthermore, in the complexes, a simultaneous donation from an unfilled p orbital to a π^* anti-bonding orbital of the ligand takes place. Since the ligand L has σ -donor orbitals localized on N and π -donor and π^* -acceptor orbitals delocalized on imidazole rings, the back-donation between the ligand and the Au(I) orbitals is significant. The strongest absorption in the UV region can be assigned as an intraligand π – π^* transition.

DNA Binding Studies

Among the non-platinum-based antitumor agents, gold complexes have recently gained attention because of their strong

Table 5. Fluorescence data of Au complexes

Compound	Fluorescence, λ_{\max} (nm), 2 °C		Fluorescence, λ_{\max} (nm), 2 °C	
	Excitation	Emission	Excitation	Emission
[Au(L ¹) ₂].Cl.3EtOH	373	430	390	428
[Au(L ²) ₂].Cl.2H ₂ O	300	324	300	350
[Au(L ³) ₂].Cl.H ₂ O	300	361	300	370

antiproliferative effects.^[20,22,54–57] The successful use of auranofin (triethylphosphinegold(I) tetraacetyl thioglucose) in oral administration for the treatment of rheumatoid arthritis has gained much attention;^[10,58] furthermore, auranofin and its chloro analogue Et₃PAuCl exhibit their antitumor activities due to inhibition of the enzyme thioredoxin reductase (TrxR);^[54,59] in particular, auranofin has been tested for anticancer activity in *in vivo* studies of P388 leukemia in mice.^[16] This means that both gold(I or III) compounds exhibit outstanding cytotoxic properties;^[60–62] for example, Au(Phen)Cl₂PF₆, [Au(DPQ)Cl₂]PF₆, [Au(DPPZ)Cl₂]PF₆ and [Au(DPQC)Cl₂]PF₆ (Phen = 1,10-phenanthroline, DPQ = dipyrido[3,2-*d*:2',3'-*f*]quinoxaline, DPPZ = dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine, DPQC = dipyrido[3,2-*d*:2',3'-*f*]cyclohexyl quinoxaline) exhibited anticancer activity in both cisplatin-sensitive and cisplatin-resistant ovarian cancer cells.^[63,64] In previous studies, it was shown that the phosphine ligand is more important for biological potency than halide or thioglucose because exchange of the carbohydrate ligand of auranofin (or the chlorine ligand of Et₃PAuCl) does not lead to a loss of antitumor activity.^[18,45,55,59] Therefore, there is considerable interest in *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) as alternatives to phosphines as ligands for the soft gold(I) ion. The relative ease of systematic modification of the NHC substituents and the comparable donor properties of NHCs to phosphines render NHCs attractive ligands.

In the present work, DNA extracted from the U373-GB cell line derived from human astrocytoma grade III (ATCC) was used for binding studies with Au complexes. The U373-GB cell line was cultured with Au complexes as described elsewhere.^[40,41] We observed that the DNA was fragmented after treatment with Au complexes (Fig. 7). As shown in Fig. 7, the results reveal that in contrast to the control (lane 1) Au complexes (lanes 2–13) induced different degrees of DNA fragmentation, showing that the complexes trigger DNA fragmentation ([Au(L¹)₂].Cl.3EtOH and [Au(L²)₂].Cl.2H₂O (10–100 μ M) but not degraded DNA

(lanes 2–9); meanwhile, after treatment with [Au(L³)₂].Cl.H₂O, both DNA fragmentation and degradation (lanes 10–13) were noted; this is probably because the presence of the benzyl ring at C3–C4 of the imidazolium ring, i.e. the substitution at C3 and C4 of the imidazolium ring could facilitate DNA degradation due to its higher DNA affinity than the *N*-imidazole-substituted compounds; this observation is consistent with reported studies.^[45] At a concentration of 500 nM, [Au(L³)₂].Cl.H₂O induced DNA fragmentation (lane 10); but at 10 μ M both fragmentation and degradation were clearly observed (lanes 11–13); especially in lane 13, where complete degradation of DNA was observed. Besides, DNA fragmentation and degradation increased when the concentration of the complexes was augmented. We also observed an increase in band intensity that could be related to DNA aggregation produced by the complexes as the result of its binding with DNA.

Conclusion

Gold(I) complexes of 1,3-bis-pyridylimidazolium chloride (L¹), 1,3-bis-[2,6-diisopropylphenyl]imidazolium chloride (L²) and 1,3-bis-[benzyl]benzimidazolium chloride (L³) were prepared and their spectral properties studied. A considerable intense emission band was observed for the compounds due to strong aurophilic interactions; for example, for [Au(L¹)₂]⁺ excitation at 373 nm, an intense emission band was observed at 430 nm in the visible region. The intensity of the emission was further increased when the temperature of the compound solution was decreased because of the increasing aurophilic interactions at the low temperature. Furthermore, the binding nature of the gold complexes with DNA isolated from the U373-GB cell line shows that the complexes, particularly [Au(L³)₂].Cl.H₂O, fragment and degrade genomic DNA at high concentrations. Furthermore, the intensities of the fragmented bands increased when the concentration of the metal complex augmented; this increase in band intensity could be related to DNA aggregation produced by the Au complex as the result of its DNA binding.

Supporting information

Supporting information may be found in the online version of this article.

Acknowledgments

The authors acknowledge Dirección General de Asuntos del Personal Académico (Project PAPIIT No. IN226310) for economic support and the bilateral project Consejo Nacional Ciencia y Tecnología (CONACYT), Department of Science and Technology (DST), for travel expenses to India. The authors also thank DGSCA-UNAM for computation facilities.

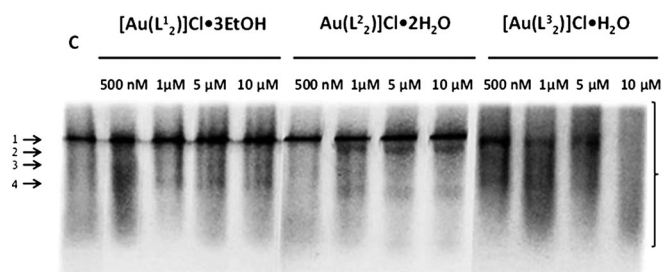


Figure 7. Effects of Au complexes on DNA aggregation, fragmentation and degradation. U373-GB cell line was treated or not (10% DMSO in water was used as vehicle) with Au complexes at different concentrations. DNA was isolated and 1 μ g was separated and analyzed on 1% agarose gel and stained with gel red. The image was captured under a UV transilluminator. Arrow 1 indicates DNA free and arrows 2–4 indicate fragmented DNA. The bracket indicates degraded DNA.

References

- [1] A. V. Klein, T. W. Hambley, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4911.
- [2] O. Rixe, W. Ortuzar, M. Alvarez, R. Parker, E. Reed, K. Paull, T. Fojo, *Biochem. Pharmacol.* **1996**, *52*, 1855.
- [3] B. Spingler, D. A. Whittington, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5596.
- [4] M. Galanski, M. A. Jakupcic, B. K. Keppler, *Curr. Med. Chem.* **2005**, *12*, 2075.
- [5] E. Wong, C. M. Giandomenico, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2451.
- [6] J. Reedijk, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2499.
- [7] I. Ott, R. Gust, *Arch. Pharm.* **2007**, *340*, 117.
- [8] L. Ronconi, P. J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1633.
- [9] P. C. A. Bruijninx, P. J. Sadler, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 197.
- [10] I. Ott, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1670.
- [11] E. A. Pacheco, E. R. T. Tiekink, M. W. Whitehouse, *Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [12] S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Metallotherapeutic Drugs and Metalbased Agents: The Use of Metals in Medicine*, Wiley, Chichester, **2005**.
- [13] S. Josch, C. Wetzel, P. Boehler, S. Havermann, M. Schmuck, K. Dach, P. C. Kunz, W. Waetjen, *Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.* **2011**, *383*, 100.
- [14] S. Lisowsky, S. Josch, S. Havermann, G. Fritz, P. C. Kunz, C. Wetzel, W. Waetjen, *Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.* **2012**, *385*, 53.
- [15] A. Nakhla, D. Ackermann, S. Havermann, P. C. Kunz, M. Braun, G. Fritz, W. Waetjen, *Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.* **2012**, *385*, 62.
- [16] V. Gandin, A. P. Fernandes, M. P. Rigobello, B. Dani, F. Sorrentino, F. Tisato, M. Bjornstedt, A. Bindoli, A. Sturaro, R. Rella, C. Marzano, *Biochem. Pharmacol.* **2010**, *79*, 90.
- [17] S. J. Berners-Price, C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, M. R. Mattern, F. L. McCabe, L. F. Faucette, C. M. Sung, S. M. Mong, P. J. Sadler, S. T. Crooke, *Cancer Res.* **1986**, *46*, 5486.
- [18] C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, D. T. Hill, L. F. Faucette, G. R. Girard, G. Y. Kuo, C. M. Sung, S. T. Crooke, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 218.
- [19] C. Wetzel, P. C. Kunz, M. U. Kassack, A. Hamacher, P. Boehler, W. Waetjen, I. Ott, R. Rubbiani, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9212.
- [20] P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1889.
- [21] P. J. Barnard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 1038.
- [22] S. J. Berners-Price, A. Filipovska, *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 661.
- [23] G. D. Hoke, R. A. Macia, P. C. Meunier, P. J. Bugelski, C. K. Mirabelli, G. F. Rush, W. D. Matthews, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1989**, *100*, 293.
- [24] G. D. Hoke, G. F. Rush, G. E. Bossard, J. V. McArdle, B. D. Jensen, C. K. Mirabelli, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 11203.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, A. N. C. Y. Peng, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, revision D 01 edn, Gaussian, Wallingford, CT, **2004**.
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [27] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [28] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [29] V. J. Catalano, A. O. Etogo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5608.
- [30] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411.
- [31] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.
- [32] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [33] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis – Stuttgart* **1993**, 561.
- [34] L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2007**, 4546.
- [35] M. J. Ping, *Adv. Mater. Res.* **2012**, *554–556*, 1686.
- [36] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85.
- [37] P. C. Kunz, M. U. Kassack, A. Hamacher, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2009**, 7741.
- [38] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, A. O. Etogo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714.
- [39] D. Rios, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5279.
- [40] G. Gonzalez-Agueero, A. A. Gutierrez, D. Gonzalez-Espinosa, J. D. Solano, R. Morales, A. Gonzalez-Arenas, E. Cabrera-Munoz, I. Camacho-Arroyo, *Endocrine* **2007**, *32*, 129.
- [41] E. Cabrera-Munoz, A. Gonzalez-Arenas, M. Saqui-Salces, J. Camacho, F. Larrea, R. Garcia-Becerra, I. Camacho-Arroyo, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **2009**, *113*, 80.
- [42] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 252.
- [43] R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 267.
- [44] D. Mishra, A. Barbieri, C. Sabatini, M. G. B. Drew, H. M. Figgie, W. S. Sheldrick, S. K. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2231.
- [45] W. Liu, K. Bendsdorf, M. Proetto, U. Abram, A. Hagenbach, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8605.
- [46] H.-h. Gao, C.-h. Yan, X.-P. Tao, Y. Xia, H.-M. Sun, Q. Shen, Y. Zhang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4189.
- [47] R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 203.
- [48] R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2446.
- [49] E. D. Blue, T. B. Gunnoe, J. L. Petersen, P. D. Boyle, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5988.
- [50] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701.
- [51] S. K. Chastain, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3717.
- [52] R. L. White-Morris, M. Stender, D. S. Tinti, A. L. Balch, D. Rios, S. Attar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3237.
- [53] T. E. Muller, S. W. K. Choi, D. M. P. Mingos, D. Murphy, D. J. Williams, V. W. W. Yam, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 209.
- [54] G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3.
- [55] S. J. Berners-Price, A. Filipovska, *Metallomics* **2011**, *3*, 863.
- [56] S. Nobili, E. Mini, I. Landini, C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori, *Med. Res. Rev.* **2010**, *30*, 550.
- [57] A. Bindoli, M. P. Rigobello, G. Scutari, C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1692.
- [58] K. C. Dash, H. Schmidbauer, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York, **1982**.
- [59] I. Ott, X. Qian, Y. Xu, D. H. W. Vlecken, I. J. Marques, D. Kubutat, J. Will, W. S. Sheldrick, P. Jesse, A. Prokop, C. P. Bagowski, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 763.
- [60] M. A. Calvo-Garcia, B. M. Kline-Fath, M. A. Levitt, F.-Y. Lim, L. E. Linam, M. N. Patel, S. Kraus, T. M. Crombleholme, A. Pena, *Pediatr. Radiol.* **2011**, *41*, 1117.
- [61] J. A. Lessa, J. C. Guerra, L. F. de Miranda, C. F. D. Romeiro, J. G. Da Silva, I. C. Mendes, N. L. Speziali, E. M. Souza-Fagundes, H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 1729.
- [62] M. Arsenijevic, M. Milovanovic, V. Volarevic, A. Djekovic, T. Kanjevac, N. Arsenijevic, S. Dukic, Z. D. Bugarcic, *Med. Chem.* **2012**, *8*, 2.
- [63] K. Palanichamy, N. Sreejayan, A. C. Ontko, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *106*, 32.
- [64] K. Palanichamy, A. C. Ontko, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 44.