

Caracterización de fotocatalizadores de CuO/TiO₂-P25 para la degradación de pesticidas

Photocatalysts characterization based on CuO/TiO₂-P25 for pesticide degradation

F. Zamora-Saldaña, A.M. Torres-Huerta , J.A. Andraca-Adame , A. López-Benítez 

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo. Instituto Politécnico Nacional, 42162, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, México.

Resumen

El uso de fotocatalizadores es una opción amigable con el medio ambiente que permite degradar pesticidas en agua. Sin embargo, el desarrollo de fotocatalizadores capaces de degradar estos compuestos altamente tóxicos, es un proceso que involucra varias etapas. La etapa de caracterización, es indispensable para entender el comportamiento y las propiedades fotocatalíticas. Es por ello, que la caracterización de los fotocatalizadores debe realizarse durante cada una de las fases de su preparación. En este trabajo, fotocatalizadores de Cu soportados en TiO₂-P25 se sintetizaron. Los fotocatalizadores obtenidos se caracterizaron por espectroscopías Raman y de reflectancia difusa UV-vis, después del secado (120 °C, 4h) y después de la calcinación (300 °C, 4h). Los resultados muestran que la fase anatasa de la TiO₂ se mantiene después de la calcinación. Además, se observa la formación de las especies Cu²⁺_(OH) y Cu²⁺_(OH) distorsionado. Adicionalmente, este fotocatalizador presenta un valor de “band gap” de 3.1 eV.

Palabras Clave: Fotocatalizador, TiO₂-P25, pesticidas, carbofurán, diclorvos.

Abstract

The use of photocatalysts is an environmentally friendly option that allows pesticides to be degraded in water. However, the development of photocatalysts able to degrade these highly toxic compounds, is a process that involves several steps. Characterization step is essential to understand the behavior and photocatalytic properties. In this respect, photocatalyst characterization needs to be carried out at each step of its preparation. In this work, Cu photocatalysts supported on TiO₂-P25 were synthesized. As-obtained photocatalyst were characterized using UV-vis diffuse reflectance and Raman spectroscopies after drying (120 °C, 4h) and calcination (300 °C, 4h) steps. The formation of Cu²⁺_(OH) and Cu²⁺_(OH) distorted species are noticed. Additionally, this photocatalyst shows a “band gap” value of 3.2 eV.

Keywords: Photocatalyst, TiO₂-P25, pesticides, carbofuran, dichlorvos.

1. Introducción

La zona Tula-Tepeji está catalogada como una Región de Emergencia Ambiental (REA) que necesita el desarrollo de tecnologías capaces de reducir o degradar los contaminantes en el aire, el agua y el suelo (Toledo *et al.*, 2020). El uso de pesticidas durante las actividades agrícolas es una de las principales causas de la contaminación del agua de los ríos (Ortiz-Espejel, 2020). Debido a la necesidad de asegurar la producción agrícola, el consumo total de pesticidas en México se incrementó entre el 57-65% en las últimas dos décadas (Moo-Muñoz *et al.*, 2020). Sin embargo, la exposición a estos compuestos tóxicos puede producir varias enfermedades, entre

las que destacan el cáncer, la diabetes e incluso la muerte (Kim *et al.*, 2016).

1.1. Clasificación de los pesticidas

De manera general los pesticidas pueden clasificarse de acuerdo a su estructura química en (Yadav y Devi, 2021):

- Pesticidas organoclorados: son altamente tóxicos y persistentes en el medio ambiente y presentan poca biodegradabilidad. Algunos pesticidas organoclorados son: el diclorodifeniltricloroetano (DDT), endrín y endosulfán (Bejarano-González, 2017).

*Autor para la correspondencia: aclopezb@ipn.mx

Correo electrónico: fzamor1900@alumno.ipn.mx (Francisco Zamora-Saldaña), atorresh@ipn.mx (Aidé Minerva Torres-Huerta), jandraca@ipn.mx (José Alberto Andraca-Adame), aclopezb@ipn.mx (Acela López-Benítez).

- Pesticidas organofosforados: son rápidamente absorbidos por inhalación o ingestión, algunos ejemplos comunes son el paratión, metamidofos y diclorvos.
- Piretroides: son insecticidas sintéticos parecidos a las piretrinas, como la permetrina, el fenvalerato y la cipermetrina.
- Carbamatos: son altamente solubles y químicamente inestables. Ejemplos: carbofurán, carbaril y metomil (Tien *et al.*, 2013).

Desde hace más de una década, la mayoría de los pesticidas mencionados anteriormente se encuentran restringidos en México. Sin embargo, la presencia de estos compuestos es aún detectada. Serrano *et al.*, 2017 reportan la presencia de 18 pesticidas organoclorados en el agua del río Tula. Lo anterior sugiere que a pesar de las restricciones impuestas en México, estos compuestos se emplean en actividades agrícolas y continúan contaminando el agua de los ríos.

La caracterización de la mayoría de estos compuestos es reportada en compuestos puros o bien usando técnicas complejas como la cromatografía de líquidos. Con el propósito de estudiar un pesticida perteneciente a cada clasificación, en este trabajo, los pesticidas: diclorvos, cipermetrina y carbofurán serán caracterizados fisicoquímicamente por una técnica amigable como la espectroscopía Raman. El diclorvos se eligió como compuesto representativo de los pesticidas organoclorados y organofosforados. La cipermetrina y el carbofurán serán usados como representantes de los piretroides y los carbamatos, respectivamente. Los plaguicidas seleccionados se caracterizarán en soluciones acuosas a concentraciones similares a las que se usan durante su aplicación.

La Figura 1 muestra la estructura química de estos compuestos.

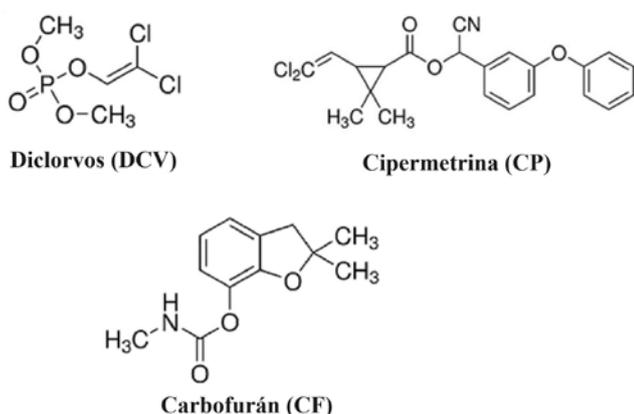


Figura 1: Estructura química de los pesticidas: diclorvos, cipermetrina y carbofurán.

1.2. Fotocatalizadores

Los procesos fotocatalíticos han demostrado ser una tecnología ecológica para la eliminación de contaminantes en agua debido a que los productos generados en la reacción son generalmente, dióxido de carbono y agua (Banerjee *et al.*, 2014). Los fotocatalizadores, usados en este tipo de procesos, incrementan la velocidad de una reacción de oxidación con la exposición a luz (Sang *et al.*, 2015). Estas reacciones pueden ser realizadas con semiconductores capaces de transferir electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, cuando luz de similar o mayor energía que su “band gap” es aplicada. De manera general, un fotocatalizador ideal debe presentar las siguientes características: 1) ser activo bajo luz visible, UV o energía solar, 2) debe mostrar propiedades químicas adecuadas, 3) no debe ser tóxico y 4) debe ser de bajo costo y de fácil accesibilidad (Zhang *et al.*, 2018).

El TiO₂ es el catalizador más común en reacciones fotocatalíticas debido a su alta actividad, bajo costo y nula toxicidad (Zhang *et al.*, 2018). La TiO₂-P25 consiste en una mezcla de 80% anatasa y 20% rutilo. Esta mezcla le permite presentar una mayor afinidad a los compuestos orgánicos que una anatasa pura (Rui *et al.*, 2014).

1.2.1. El proceso fotocatalítico

Un mecanismo detallado para todos los diferentes tipos de fotocatalizadores es complejo. Sin embargo, el principio básico del proceso fotocatalítico es el mismo para todos (Zhang *et al.*, 2018). En términos simples, una reacción fotocatalítica incluye cinco pasos principales: 1) la absorción de luz por el material semiconductor, 2) la formación de los pares electrón-hueco, 3) la migración y recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, 4) la adsorción de los reactantes y desorción de los productos y 5) la reacción redox con los contaminantes (Low *et al.*, 2017).

La formación del par electrón-hueco es clave para entender el proceso fotocatalítico. La Ecuación 2 describe la formación del par electrón-hueco en la TiO₂.



El proceso fotocatalítico puede explicarse considerando la “teoría de bandas”. Si la energía del fotón es suficientemente grande, los electrones de la banda de valencia (BV) pueden ser excitados a la banda de conducción (BC). De esta manera, los electrones (e⁻) son llevados a la BC y se crean huecos (h⁺) en la BV. La diferencia de energía entre la BC y la BV es conocida como “band gap”, Figura 2.

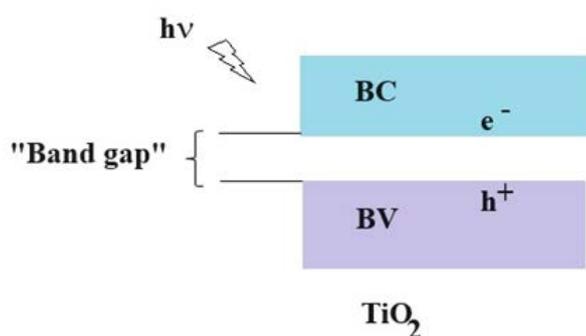


Figura 2: Proceso fotocatalítico en la superficie de la TiO_2 con irradiación.

Un fotocatalizador ideal debe tener suficiente energía “band gap” para transferir los electrones y crear huecos para que las reacciones redox con los contaminantes puedan llevarse a cabo (Ayyub y Rao, 2020). Debido a lo anterior, la “teoría de bandas” debe considerarse para el diseño de nuevos fotocatalizadores. La estructura de bandas de un fotocatalizador semiconductor puede ser alterada modificando el “band gap” o cambiando las posiciones de la BV y la BC. Algunas estrategias para lograr esto son: el uso de dopantes, la adición de otros metales y la introducción de heterouniones.

La adición de metales a la TiO_2 es una estrategia que merece ser estudiada. La adición de metales a la TiO_2 produce la introducción de nuevos estados electrónicos modificando la estructura de bandas. Si el diseño del fotocatalizador es adecuado desde su síntesis, esta modificación provoca un incremento en las propiedades de absorción, y por lo tanto, un aumento de la actividad fotocatalítica.

De acuerdo a la literatura, la incorporación de Cr y Cu a la TiO_2 permite la modificación de la estructura de bandas (Farah et al., 2019). Lee et al., 2019 mencionan que los fotocatalizadores de Cu/TiO_2 son más activos que los fotocatalizadores de TiO_2 en pruebas fotocatalíticas de generación de hidrógeno. Esto a pesar de que los catalizadores de Cu/TiO_2 presentan menores valores de “band-gap” que la TiO_2 pura. Los autores justifican esta actividad debido a la formación de bandas intermedias formadas entre la BC y la BV a las que nombraron “mid-gap”.

En base a lo anterior, el objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar fotocatalizadores de CuO soportados en TiO_2 -P25 que sean activos en reacciones de fotodegradación de pesticidas en agua.

2. Experimental

2.1. Soluciones de pesticidas en agua.

Los reactivos utilizados para la preparación de las soluciones de pesticida en agua fueron los siguientes:

- Diclorvos, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$ [(2,2-diclorovinil-dimetil fosfato), 76% de pureza]
- Cipermetrina, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ [(3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 1-ciano-1-(3-fenoxibencil) metilo), 21.29% de pureza]
- Carbofurán, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ [(2,3-Dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol N-metilcarbamato), 33.2% de pureza]

La concentración recomendada en agricultura es de 0.04% v/v de pesticida en agua. Por ello, se prepararon tres diferentes soluciones con concentraciones de 0.04 % v/v de cada pesticida (diclorvos, cipermetrina y carbofurán) en agua. Para ello, 0.002 mL de cada pesticida se disolvieron por separado en 500 mL de agua desionizada. Todas las soluciones fueron agitadas hasta su homogeneización.

2.2. Síntesis del catalizador de CuO soportado en TiO_2 -P25.

Los reactivos usados para la síntesis de los catalizadores son los siguientes: TiO_2 -P25 (Evonik Industries), nitrato de cobre trihidrato, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99+%), agua desionizada (18.2 M Ω cm).

El catalizador se sintetizó usando el método de impregnación incipiente con 14% p/p de CuO . Para ello, 0.5 g de nitrato de cobre trihidrato se disolvieron en 2 mL de agua desionizada. Posteriormente, 1 g de TiO_2 -P25 se agregó a la solución. El sólido se secó a 120 °C por 4 h y se calcinó a 300 °C (5°C/min) por 4 h. El catalizador se nombró como CuO/TiO_2 -P25.

2.3. Caracterización fisicoquímica.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-vis, BOECO S-220, equipado con una lámpara de tungsteno y un detector de fotodiodos de silicio. Las muestras se caracterizaron inmediatamente después de su síntesis.

Los datos son mostrados usando la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$):

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

En la Ecuación 2, R_∞ es la reflectancia al infinito.

Para determinar la energía “band gap” (E_g) del fotocatalizador, se empleó el método de Kubelka-Munk. El valor de E_g se obtuvo de la intersección de la línea recta de una gráfica de $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$ vs hv . Donde $n=0.5$ para la transición directa permitida y hv es la energía del fotón incidente

Los espectros Raman se obtuvieron usando un espectrómetro BW-TEK, equipado con un microscopio (50x), una excitación láser de 1064 nm y un detector HQE-CCD.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los pesticidas en agua por espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de los pesticidas en agua servirán de referencia para cuantificar la fotodegradación de los pesticidas en agua en un trabajo futuro. La Figura 3 muestra el espectro Raman de la solución 0.04% v/v de diclorvos (DCV) en agua. El espectro muestra dos bandas a 341 y 661 cm^{-1} características del estiramiento C-Cl. Además, se observa una banda intensa a 767 cm^{-1} asociada al estiramiento P-O. Adicionalmente, el espectro muestra bandas a 1304, 1467 y 1645 cm^{-1} relacionadas a P=O, -CH₃ y al enlace C=C, respectivamente (Augustine, 2021).

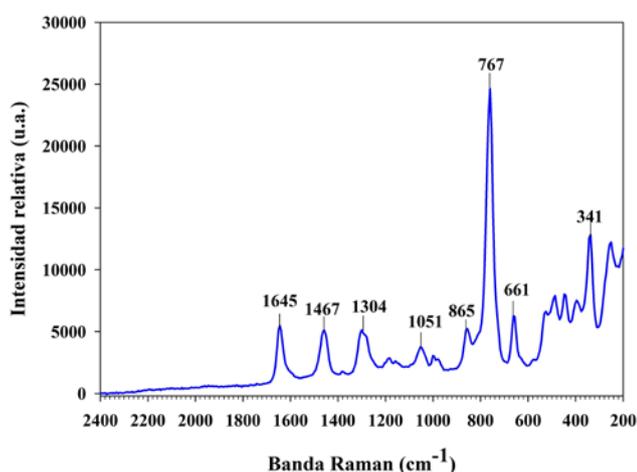


Figura 3: Espectro Raman de la solución 0.04% v/v de diclorvos (DCV) en agua

La Figura 4 muestra el espectro Raman de la solución 0.04% v/v de cipermetrina (CP) en agua. El espectro Raman de la CP muestra múltiples bandas, por lo que en este trabajo, únicamente se discutirán las más representativas.

El espectro Raman de la CP muestra una banda de poca intensidad a 773 cm^{-1} característica del enlace C-H fuera del plano del anillo. La banda a 826 cm^{-1} es asociada a la vibración del enlace C-Cl. Además, la banda de mayor intensidad a 1002 cm^{-1} es asociada a la vibración del anillo bencénico. Ambas bandas a 1454 y 1618 cm^{-1} pueden asociarse a los modos de flexión C-H. Finalmente, las bandas a 1729 y 2251 cm^{-1} se deben a la vibración de los enlaces C=O y C-N, respectivamente (Yao *et al.*, 2014).

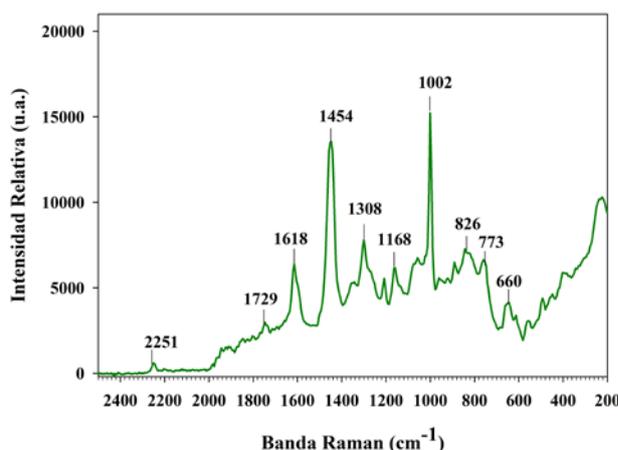


Figura 4: Espectro Raman de la solución 0.04% v/v de cipermetrina (CP) en agua.

La Figura 5 muestra el espectro Raman de la solución 0.04% v/v de carbofurán (CF) en agua. El espectro Raman del CF muestra una banda a 625 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento del anillo bencénico. Las bandas situadas a 1120 y 1295 cm^{-1} son características de la vibración de estiramiento del grupo -CH₃. Adicionalmente, la banda a 1450 cm^{-1} puede asociarse a los grupos CH₃ enlazados a la molécula de furano. Finalmente, la banda a 1571 cm^{-1} se debe al modo de flexión C-H del grupo fenólico (He *et al.*, 2019).

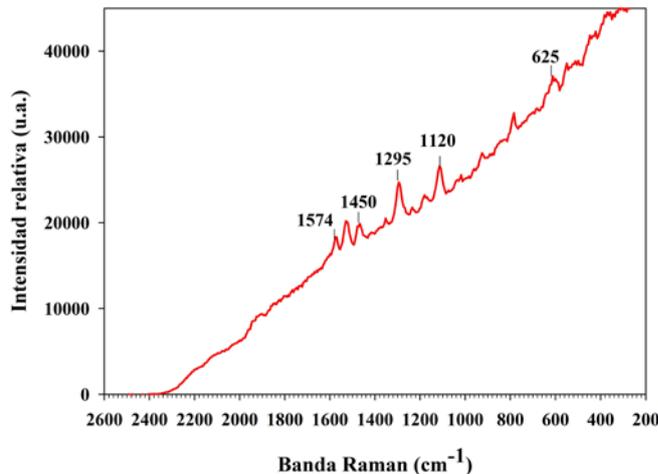


Figura 5: Espectro Raman de la solución 0.04% v/v de carbofurán (CF) en agua

3.2. Caracterización del fotocatalizador de CuO/TiO₂-P25.

3.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.

El tratamiento térmico de los fotocatalizadores es un parámetro importante que necesitan tomarse en cuenta para el diseño de fotocatalizadores. La formación de especies de Cu en la superficie de la TiO₂-P25 depende de las temperaturas de secado y calcinación (Riaz *et al.*, 2013). El secado permite eliminar el exceso de humedad, mientras que la calcinación proporciona estabilidad térmica al fotocatalizador (Cedillo-

González *et al.*, 2020). Además, la calcinación favorece la formación y la estabilización de los óxidos (Zeng *et al.*, 2017).

El catalizador de CuO/TiO₂-P25 se caracterizó por espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (ERD-UV-vis) después del secado a 120 °C y después de la calcinación a 400 °C. Los sufijos -S y -C indican que la muestra se encuentra seca o calcinada, respectivamente. Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de la TiO₂-P25, CuO/TiO₂-P25-S y CuO/TiO₂-P25-C se muestran en la Figura 6.

El espectro de RD-UV-vis del soporte TiO₂-P25 muestra una banda a 326 nm asociada a la transición O²⁻→Ti⁴⁺ (Jiao *et al.*, 2015). Después de la impregnación y el secado, las especies de Cu depositadas en el catalizador se presentan en la región de 320-250 nm, la banda del catalizador de CuO/TiO₂-P25-S se traslapa con la banda del soporte a 326 nm. Sin embargo, la contribución de Cu²⁺ a 350 nm no puede ser descartada. En el catalizador de CuO/TiO₂-P25 se observan además, dos bandas a 735 y 760 nm asociadas a Cu²⁺_(oh) y Cu²⁺_(oh) distorsionado, respectivamente (Čižmar *et al.*, 2021). La Figura 6 muestra el efecto de la calcinación sobre la formación de especies de cobre en la superficie del catalizador. El catalizador de CuO/TiO₂-P25-C muestra contribuciones en el rango de 350-760 nm, lo que sugiere que la calcinación favorece la formación de una combinación de especies de Cu²⁺-O²⁻-Cu²⁺, Cu²⁺_(oh) y Cu²⁺_(oh) distorsionado, en la superficie del catalizador (Čižmar *et al.*, 2021).

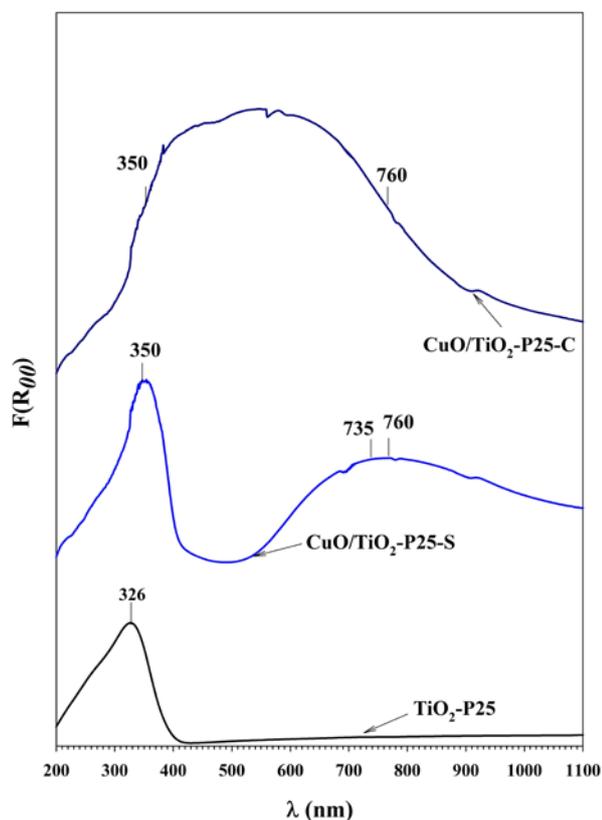


Figura 6: Espectro de reflectancia difusa UV-vis del soporte de TiO₂-P25, y del fotocatalizador de CuO/TiO₂-P25, seco (-S) a 120 °C y calcinado (-C) a 300 °C.

3.2.2. El gráfico de Tauc

La Figura 7 muestra el gráfico de Tauc empleado para obtener el valor de E_g del fotocatalizador CuO/TiO₂-P25.

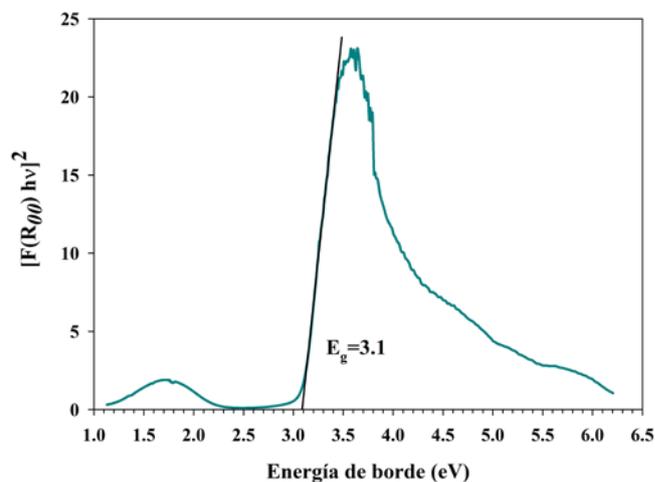


Figura 7: Gráfico de Tauc del catalizador CuO/TiO₂-P25.

De acuerdo al gráfico, el valor de E_g obtenido para el fotocatalizador de CuO/TiO₂-P25 es 3.1 eV. Este valor es menor al reportado para la TiO₂-P25 (3.2 eV). Este comportamiento es similar a lo reportado en la literatura para compuestos de Cu soportados en TiO₂ (Litke *et al.*, 2017) (Lee *et al.*, 2019).

3.2.3. Espectroscopía Raman

La Figura 8 muestra el espectro Raman del soporte de TiO₂-P25 y de los fotocatalizadores de CuO/TiO₂-P25, secos y calcinados. El espectro Raman del soporte de TiO₂-P25 muestra bandas intensas y bien definidas a 143, 397, 525 y 639 cm⁻¹ características de anatasa (Mathpal *et al.*, 2013).

El catalizador de CuO/TiO₂-P25 se caracterizó por espectroscopía Raman después del secado a 120 °C y después de la calcinación a 400 °C. El espectro del fotocatalizador seco, CuO/TiO₂-P25-S muestra las bandas provenientes del soporte además de una banda a 1045 cm⁻¹ proveniente del ion nitrato, el cual es el precursor utilizado para su síntesis (Hadjiivanoc *et al.*, 2020). Finalmente, en el espectro del catalizador calcinado (CuO/TiO₂-P25-C) se observan las bandas características de anatasa y un doblete en la banda alrededor de 143 cm⁻¹, la cual se debe probablemente a un traslape con una banda de cobre.

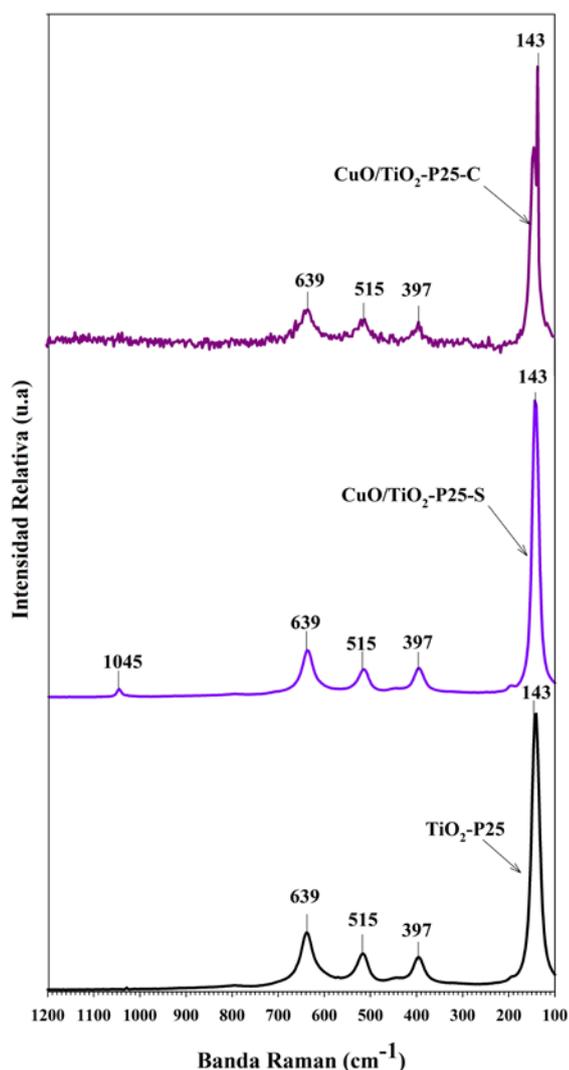


Figura 8: Espectro Raman del soporte $\text{TiO}_2\text{-P25}$, y del fotocatalizador de $\text{CuO/TiO}_2\text{-P25}$, seco (-S) a 120°C y calcinado (-C) a 300°C .

4. Conclusiones

El presente trabajo muestra el efecto de la adición de CuO a la superficie de la $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Los resultados muestran que el tipo de especies de Cu formadas en la superficie del fotocatalizador depende del secado y la calcinación. Mientras que el secado favorece la formación de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{Oh})}$ y $\text{Cu}^{2+}_{(\text{Oh})}$ distorsionado, la calcinación favorece la formación de especies más polimerizadas de Cu , como $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}$. Además, el secado y la calcinación a las condiciones empleadas en este trabajo, no modifican la estructura anatasa de la $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Por otro lado, el fotocatalizador de $\text{CuO/TiO}_2\text{-P25}$ presenta un valor de "band gap" menor a la $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Lo anterior, sugiere que la adición de Cu a la superficie de la TiO_2 permite la modificación de la estructura de bandas del fotocatalizador.

Este estudio muestra la importancia de la caracterización durante el proceso de síntesis de nuevos materiales fotocatalíticos.

Agradecimientos

Acela López Benítez agradece al programa de Estancias Posdoctorales por México 2022-CONAHCYT por la beca obtenida.

Referencias

- Augustine, S., Sooraj, K.P., Pachchigar, V., Krishna, C.M., Ranjan, M., (2021). SERS based detection of dichlorvos pesticide using silver nanoparticles arrays: Influence of array wavelength/amplitude. *Appl. Surf. Sci.* 544, 148878.
- Ayyub, M.M., Rao, C.N.R., (2020). 1-Design of efficient photocatalysts through band gap engineering. *Nanostructured photocatalysts: From materials to applications in solar fuels and environmental remediation.* Elsevier, England.
- Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., Oshea, K.E., Byrne, J. A., Dionysiou, D.D., (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *Phys Chem Lett* 5-15, 2543-2554.
- Behnajady, M.A., Eskandarloo, H., (2013). Silver and copper co-impregnated onto $\text{TiO}_2\text{-P25}$ nanoparticles and its photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 228, 1207-1213.
- Bejarano-González, F., (2017). Los plaguicidas altamente peligrosos en México, Impresos Gama, Estado de México, México, 23.
- Cedillo-González, E.I., Hernández-López, J.M., Ruiz-Valdés, J.J., Barbieri, V., Siligardi, C., (2020). Self-cleaning TiO_2 coatings for building materials: The influence of morphology and humidity in the stain removal performance. *Constr Build Mater.* 237, 117692.
- Chen, W.T., Chan, A., Sun-Waterhouse, D., Llorca, J., Idriss, H., Waterhouse, G., (2018). Performance comparison of Ni/TiO_2 and Au/TiO_2 photocatalysts for H_2 production in different alcohol-water mixtures. *J. Catal* 367, 27-42.
- Čižmar, T., Panžic, I., Capan, I., Gajovic, A., (2021). Nanostructured TiO_2 photocatalyst modified with Cu for improved imidacloprid degradation. *App. Surf. Sci.* 569, 151026.
- Farah, J., Ibdurrohman, M., Slamet., (2019) Synthesis of CuO-TiO_2 nanocomposite for formaldehyde degradation application. *AIP Conf. Proc.* 2175, 020044.
- Hadjiivanoc, K.I., Panayotov D.A., Mihaylov, M.Y., Ivanoca, E.Z., Chakarova, K., Andonova, S.M., Drenchev, N.L., (2020). Power of infrared and Raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules. *Chem. Rev* 121, 3, 1286-1424.
- He, Y., Xiao, S., Dong, T., Nie, P., (2019). Gold nanoparticles for qualitative detection of deltamethrin and carbofuran residues in soil by surface enhanced Raman scattering (SERS). *Int. J. Mol. Sci.* 20, 1731.
- Jiao, J., Wei, Y., Zhao, Z., Zhong, W., Liu, J., Li, J., Duan, A., Jiang, G., (2015). Synthesis of 3D ordered macroporous TiO_2 -supported Au nanoparticle photocatalysts and their photocatalytic performances for the reduction of CO_2 to methane. *Catal. Today* 258, 319-326.
- Kim, K. H., Kabir, E., Jahan, S.A., (2016). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ* 575, 525.
- Mathpal, M.C., Tripathi, A.K., Singh, M.K., Gairola, S.P., Pandey, S.N., Agarwal, A., (2013). Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO_2 nanoparticles. *Chem Phys Lett* 555, 182-186.
- Moo-Muñoz, A. J., Azorín-Vega E. P., Ramírez-Durán N., Moreno-Pérez, M. P., (2020). Estado de la producción y consumo de plaguicidas en México. *Trop. Subtrop. Agroecosystems* 23, 43.
- Lee, B.H., Park, S., Kim, M., Sinha, A.K., Chan, S., Junhg, E., Chand, W.J., Lee, K.S., Kim, J.H., Cho, S.P., Kim, H., Nam, K.T., Hyeon, T., (2019). Reversible and cooperative photoactivation of single-atom Cu/TiO_2 photocatalysts. *Nat. Mater.* 18, 620-629.
- Litke, A., Hense, E.J.M., Hofmann, J.P., (2017) Role of dissociatively adsorbed water on the formation of shallow trapped electrons in TiO photocatalyst. *J Phys. Chem. C.* 121, 18, 10153-10162.
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A., (2017). Heterojunction photocatalysts. *Adv. Mat.* 29, 1601694.
- Ortiz-Espejel, B., (2020). Región Atitlaquia-Tula-Apaxco: Hacia un modelo de restauración ecológica. *Diálogos ambientales, SEMARNAT*, 79-82.
- Riaz, N., Chong, F.K., Man, Z., Dutta, B.Y., Saqib, K., (2013). Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-Ni/TiO_2 :

- Influence of Cu:Ni mass composition, preparation and calcination temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 12, 4491-4503
- Rui, Z., Wu, S., Peng, C., Ji, H., (2014). Comparison of TiO₂ degussa P25 with anatase and rutile crystalline phases for methane combustion. *Chem. Eng J.* 243, 254-264.
- Sang, Y., Liu, H., Umar, A., (2015). Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: Towards full solar-light spectrum activity. *Chem. Cat. Chem* 7, 559-573.
- Serrano-Balderas, E.C., Grac, C., Berti-Equille, L., Armienta, M.A., Desconnets, J.C., (2017). Evaluation of heavy metals, pesticides and emergent pollutants content in the Tula River. Symposium for European Freshwater Sciences, Czech Republic.
- Tien, C.J., Lin, M.C., Chiu, W.H., Chen, C.S., (2013). Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure. *Environ. Pollut.* 179, 95-104.
- Toledo, V.M., Palacios-Cid, C.D., Moral-Prieto, M., (2020). Renovar el pacto entre ciudadanía e instituciones para atender la problemática ambiental de México, Diálogos ambientales. SEMARNAT, 8-43
- Yadav, I.C., Devi, N.L., (2017). Pesticides classification and its impact on human and environment. *Environ. Sci and Engg: Toxicology*, 7, 140-158.
- Yao, Q., You, B., Zhou, S., Chen, M., Wang, Y., Li, W., (2014). Inclusion complexes of cypermethrin and permethrin with monochlorotriazinyl-beta-cyclodextrin: A combined spectroscopy, TG/DSC and DFT study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* 117, 576-586
- Zeng, Y., Wang, T., Zhang, S., Wang, Y., Zhong, Q., (2017). Sol-gel synthesis of CuO-TiO₂ catalysts with high dispersion CuO species for selective catalytic oxidation of NO. *App Surf. Sci.* 411, 227-234
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., Lei, J., (2018). Photocatalysis: Fundamentals, materials and applications. Springer Nature, Singapore.