UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS
Región Poza Rica - Tuxpan

Maestría en Ciencias del Ambiente

TRABAJO DE INTERVENCION

“Sintesis y caracterización de fotocatalizadores para uso potencial en la degradación de contaminantes atmosféricos”

P R E S E N T A

I. A. Idalia Araceli Mata Gallardo

Directora

Dra. Carolina Solis Maldonado

Co- Director

Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez

Tuxpan, Veracruz Octubre, 2019

Universidad Veracruzana
Facultad de Ciencias Biologicas y Agropecuarias
Región Poza Rica-Tuxpan

Maestría en Ciencias del Ambiente

P R E S E N T E

Asunto: Tesis revisada y aprobada

Universidad Veracruzana
Facultad de Ciencias Biologicas y Agropecuarias
Poza Rica-Tuxpan

Teléfono:
01 (782) 822 7363
Ext 42118

Correo Electrónico
casolis@uv.mx

Por este medio se le comunica que la estudiante del posgrado de la Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, **IDALIA ARACELI MATA GALLARDO** con matricula S16017175, quien presenta el trabajo de intervensión titulado "Sintesis y caracterización de fotocatalizadores para uso potencial en la degradación de contaminantes atmosféricos" bajo la dirección de Dra. Carolina Solis Maldonado y co-dirección del Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez, ha sido revisado y aprobado como requisito parcial para obtener el grado de **Maestra en Ciencias del Ambiente.**

Sin otro particular, le agradezco.

A T E N T A M E N T E
"LIS DE VERACRUZ: ARTE, CIENCIA, LUZ"
Poza Rica, Veracruz a 7 de octubre de 2019

Dra. Carolina Solis Maldonado
Director de Tesis

Universidad Veracruzana

UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

Revisión del Trabajo de Intervención de la alumna: **Ing. Idalia Araceli Mata Gallardo**

JURADO EXAMINADOR

NOMBRE	FECHA	DICTAMEN	FIRMA
Nayeli Ortiz Silos	13/NOV/2019	Aprobado	
Miguel A. Lozano R.	14/11/2019	Aprobado	
Celina Naval Anla	14/11/2019	Aprobado	Celina Naval

En la presente revisión se acordó que el Trabajo de Intervención denominado "**Sintesis y caracterización de fotocatalizadores para uso potencial en la degradación de contaminantes atmosféricos**" que presenta la sustentante para obtener el Grado de Maestra, está terminado por lo que puede proceder a su inmediata impresión.

RESUMEN

El aumento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera en las últimas décadas ha provocado un deterioro de la capa de ozono, dentro de los COV que más se emiten en México, se encuentran las emisiones del benceno, xileno y tolueno, este último contribuyendo con un 23% del total de emisiones. Una alternativa para la eliminacion de los COV es la fotocatálisis heterogénea, este es un método aplicado para su eliminación y uno de los fotocatalizadores más utilizados para este tipo de reacciones es el TiO_2, dado que posee excelentes propiedades fotocatalíticas (alta estabilidad y actividad en la degradación mediante la generación de radicales $OH^{\cdot}$). Con el fin de reducir el ancho de banda del TiO_2 este ha sido modificado con distintos elementos, los lantánidos como el Europio (Eu) pueden disminuir el ancho de banda del TiO_2, permitiéndole ser activo en presencia de luz visible, incluso con muy poca iluminación. En este trabajo se sintetizo TiO_2 puro y dopado con Eu al 0.1 y 0.5% mediante el método sol-gel y se caracterizó por Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Diferencial de Temperatura DTA) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, para su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos volátiles y con ello desarrollar procesos que con energías limpias generen un desarrollo ambiental en el país.

ABSTRACT

Increased emissions of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere in the last decades has led to a deterioration of the ozone layer, within the compounds more broadcast in Mexico City, are benzene, xylene and toluene, the latter contributing 23% of total emissions. An alternative for the removal of VOCs is heterogeneous photocatalysis, this is a method used for the removal of VOCs and one of the most used for this type of reactions photocatalysts is TiO_2, is which has excellent photocatalytic properties (high stability and degradation activity by generating OH radicals). In order to reduce the bandwidth of TiO_2 this has been modified with various elements, lanthanides such as Eu can decrease the bandwidth of TiO_2, allowing it to be active in the presence of visible light, even very low-light. In this work we were synthesized TiO_2 and TiO_2 doped with Eu 0.1 and 0.5% by the sol-gel method and characterized by TGA/DTA and FTIR for application in the degradation of volatile organic compounds by the industry and thus develop processes that allow environmental clean energy development in the country.

AGRADECIMIENTOS

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias de la Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica- Tuxpan, por la oportunidad de seguirme preparando en esta Institución.

Al CONACYT por la beca otorgada por la realización de este trabajo.

A mis asesores:

Dra. Carolina Solis Maldonado

Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez

Por sus consejos, regaños, apoyo, comprensión y guía para la realización de este trabajo.

A la comisión lectora, Mtra. Nayeli, Dra. Celina y Mtro. Miguel por sus acertadas contribuciones a la mejora de este trabajo.

A todos mis compañeros del grupo de tesistas que en cada seminario realizado aportaron sus conocimientos con respeto y confianza.

DEDICATORIA

A mi madre, que siempre contesto el teléfono en los momentos más difíciles y supo darme las fuerzas para seguir adelante.

A mis hermanos Dalia y Jaime, que todos los días con su entusiasmo me alegraron los días a pesar de la distancia.

A mi esposo Fernando que siempre estuvo a pesar de las dificultades.

A mi hermosa hija Sofia, con tu sonrisa me hacías olvidar las horas de sueño y hambre, gracias corazón.

Y en especial al Sr. Jaime Mata (+), mi padre, que me enseñó a ser fuerte en todo momento, eres mi más triste recuerdo en esta travesía de dos años, pero el hombre más importante en esta travesía llamada vida.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN 16
2. ANTECEDENTES 18
3. OBJETIVOS 25
OBJETIVO GENERAL 25
OBJETIVOS ESPECÍFICOS 25
4. MATERIALES Y MÉTODOS 26
4.1 Síntesis del catalizador TiO_2 (TiO_{2puro}) 26
4.2 Síntesis del catalizador TiO_2 dopado con Eu ($TiO_{2\text{-}Eu0.1\%}$) 26
4.3. Caracterización 28
4.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA) 28
4.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 28
5. RESULTADOS 29
5.1 Caracterización de los semiconductores 29
5.1.1 Análisis termogravimétrico 29
5.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 31
6. DISCUSIÓN 32
6.1. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial 32
6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 34
7. CONCLUSIÓN Y APLICACIÓN DEL TRABAJO 36
7.1. Conclusión 36
7.2. Aplicación del trabajo 36
8. BIBLIOGRAFÍA 38

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales compuestos tóxicos. 18
Figura 2. Emisiones de COV por estado, INECC, 2017. 19
Figura 3. Análisis TGA de los xerogeles, TiO_{2puro}, TiO_{2}-$_{Eu0.1\%}$ 29
Figura 4. Análisis DTA de los xerogeles donde TiO_{2puro} (línea negra), TiO_{2}-$_{Eu0.1\%}$ (línea azul). 30
Figura 5. Espectro de los fotocatalizadores de TiO_{2puro} (línea negra) y $Tio_{2Eu0.1\%}$ (línea azul) 31

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Porcentaje de degradación de COV 21
Cuadro 2. Relación de pérdida de peso de los xerogeles. 33

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son compuestos químicos que se utilizan ampliamente en la industria, estos se transfieren rápidamente a la atmósfera y al combinarse con otros compuestos promueven la formación de ozono troposférico considerado como un contaminante secundario que promueve el efecto invernadero. La principal fuente de emisiones de COV provienen de la quema de combustibles como la gasolina y el gas natural. De acuerdo datos presentados por SEMARNAT en 2014 en la Zona Metropolitana del Valle de México se emiten 532,168 toneladas de COV a la atmósfera (SEMARNAT 2014). Dentro de los principales compuestos orgánicos volátiles se encuentran a los denominados benceno, tolueno y xileno (BTX) derivados del petróleo y de mayor uso como materia prima en la industria (Ortiz *et al*., 2011).

El tolueno es el principal compuesto orgánico que más se emite en la Zona Metropolitana del Valle de México contribuyendo con un 23% de las emisiones totales de COV, debido a los usos que tiene en la industria como solvente de pinturas, adhesivo plástico, resinas, aceites, explosivos, detergentes y su producción en la industria petroquímica (Bravo *et al*., 2002, Cerón-Betrón *et al*., 2015).

Para minimizar la presencia de los COV en la atmósfera se han propuesto y estudiado diversas técnicas, tales como la biofiltración (Cheng *et al*., 2016), oxidación térmica (Sihaib *et al*., 2017), oxidación catalítica (Brunet *et al*., 2015, Rokicinska *et al*., 2017) y la fotocatálisis heterogénea (Lin *et al*., 2004, Hernandéz *et al*., 2017), esta última ha demostrado ser un método viable, que permite llegar a

la mineralización completa de los contaminantes (Martínez *et al*., 2010, Ho-Hwan *et al*., 2013) y debido a que su fuente de energía es la radiación solar la hace una técnica viable para el desarrollo de procesos amigables con el medio ambiente.

Los catalizadores y soportes catalíticos más utilizados en la fotocatálisis son Dióxido de azufre (SO_2), Dióxido de titanio (TiO_2), Zirconia y en algunos casos algunos casos se agregan metales como el Platino (Pt), Cobre (Cu) y Hierro (Fe) para aumentar la velocidad de la reacción, elevan las velocidades de oxidación y requieren menor energía de activación. Existen otros materiales como las llamadas tierras raras o lantánidos que poseen propiedades luminiscentes y fotocatalíticas, entre ellos se encuentra el Europio (Eu) y una de sus principales características es que confiere al dióxido de titanio una energía de activación en el rango de la luz visible, lo que disminuye el tiempo de activación del catalizador.

Con la finalidad de cumplir con los estándares nacionales e internacionales de calidad ambiental en la industria, en este trabajo se propone el diseño de un fotocatalizador de Dióxido de titanio con Europio que pueda ser activo en el rango de luz visible para degradar las moléculas de las emisiones de COV, aprovechando la luz solar como fuente de energía.

2. ANTECEDENTES

La Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es la entidad que constituye la política ambiental de protección ambiental en México, en la NOM-165-SEMARNAT-2013 establece que sustancias deben estar sujetas a reporte por las industrias para su emisión en el caso del tolueno por ejemplo esta indica que no se deben emitir más de 1000 kg/año

En el 2014, se realizó el inventario de emisiones en la Ciudad de México y en él se señala la importancia de disminuir las emisiones de los precursores de ozono, tales como los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles (NO_x y COV), solo en ese año se emitieron a la atmósfera 360,123 t/año de COV, siendo el tolueno uno de los COV más emitidos en la Zona Metropolitana del Valle de México con un 23% de las emisiones totales junto con el xileno (12%) y metanol (9.5%), (**¡Error!**

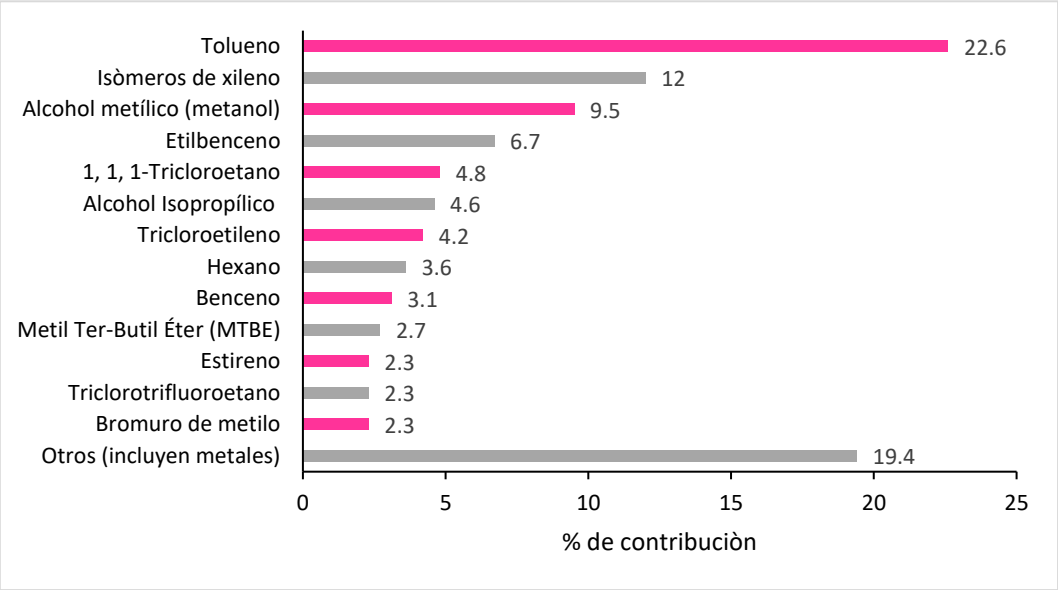

Figura 1. Principales compuestos tóxicos.

Fuente Inventario de emisiones de la CDMX 2014

La autoreferencia al marcador no es válida.).

Si bien los estudios más puntuales con respecto a los COV se llevan a cabo en la Ciudad de México, en el Inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos del 2008 se da a conocer para el estado de Veracruz una emisión de 26,426.52 t/año de COV en fuentes fijas. De acuerdo con un informe más reciente presentado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) el estado de Veracruz es uno de los estados con mayores emisiones antropogénicas de COV con niveles de emisión de 71,760.70 – 94,726.60 t/año (INECC, 2017), (**¡Error! No se**

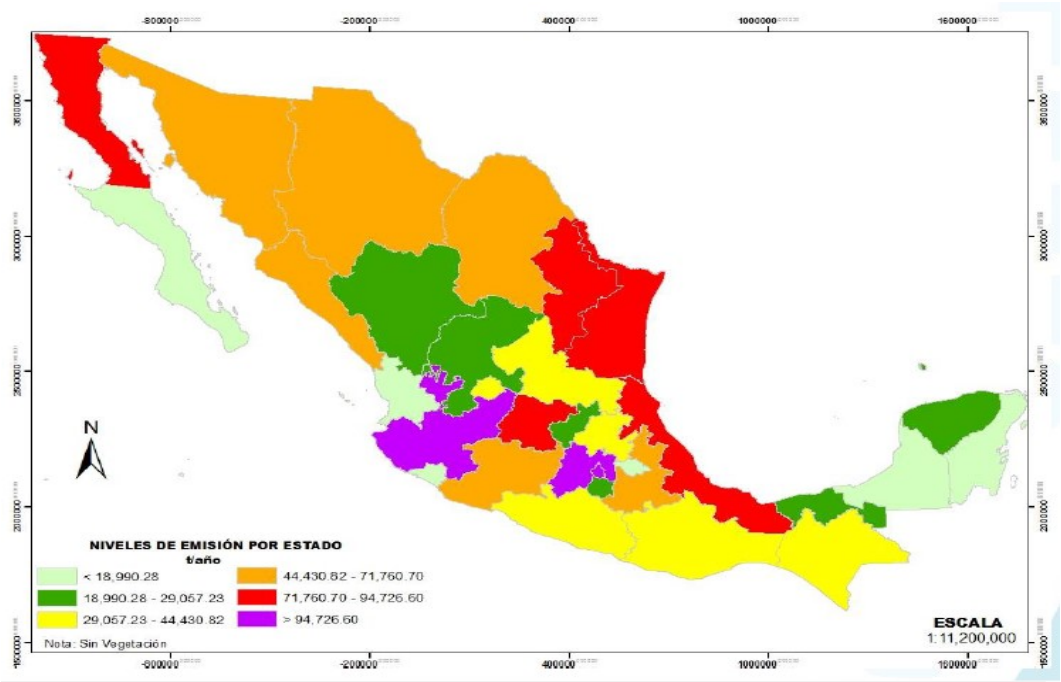

Figura 2. Emisiones de COV por estado, INECC, 2017.

Donde < 18,990.28, 18,990.28 – 29,067.23, 29,067.23 – 44,430.82, 44.430.82 – 71,760.70, 71,760.70 – 94,726.60, > 94,726.60

encuentra el origen de la referencia.).

A pesar de los estudios e inventarios realizados por las organizaciones gubernamentales como SEMARNAT e INECC, México cuenta con normatividad insuficiente para regular, mitigar y controlar las emisiones de COV por parte de la industria de la pintura, adhesivos, solventes y petroquímica, además de que no da alternativas para la mejora de los procesos industriales que minimicen las emisiones de COV a la atmósfera.

Por este motivo, la comunidad científica ha llevado a cabo diversos estudios para la minimización de las emisiones de COV como lo son la biofiltración (Hima *et al.,* 2007, Lebrero *et al*., 2016), oxidación térmica (Drozdek *et al*., 2017), combustión catalítica (Nakahara *et* al., 2017, Zhang *et al*., 2017) y la degradación fotocatalítica, esta última ha demostrado ser un método viable, ya que permite llegar a la mineralización completa de los contaminantes, es decir, la formación de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). La fotocatálisis es un método que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y la activación del fotocatalizador se lleva a cabo mediante radiación solar lo que minimiza el consumo energético (Filho *et al.,* 2017, Marinho *et al*., 2017).

Para llevar a cabo la degradación de los COV por fotocatálisis se ha reportado el uso de distintos catalizadores que se activan con la presencia de la luz UV. Uno de los semiconductores más reportado es el dióxido de titanio (TiO_2), muy utilizado en procesos fotocatalíticos, especialmente para la degradación de compuestos orgánicos como los COV, es químicamente estable y posee baja toxicidad. El dióxido de titanio posee excelentes propiedades fotocatalíticas cuando se utiliza

como soporte catalítico y se ha aplicado en la modificación con otros elementos químicos como los metales (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Cuadro 1. Porcentaje de degradación de COV

Catalizador	Contaminante	% de degradación	Referencia bibliográfica
Dióxido de titanio (TiO_2) Dióxido de titanio/platino (TiO_2-Pt)	Tolueno Benceno Xileno Tolueno Benceno Xileno	59% 83% 69% 59% 88% 74%	González-Paredes *et al.,* 2009
Dióxido de titanio/Hierro (TiO_2-Fe) Dióxido de titanio/Hierro/Azufre (TiO_2-S-Fe)	Tolueno Tolueno	69% 85%	Christoforidis *et al., 2012*
Dióxido de titanio/Hierro (TiO_2-Fe)	Tolueno	70%	Song *et al., 2012*
Dióxido de titanio/Óxido de Hierro (TiO_2-FeO)	Tolueno	90%	Sharma y Lee 2016
Dióxido de titanio Degussa P25 Dióxido de titanio/Dióxido de azufre (TiO_2/SO_2)	Tolueno	69.6% 80 - 90%	Zhan *et al.,* 2014

El dopaje del dióxido de titanio con distintos materiales como lo son los metales ha tenido buena respuesta en la degradación de compuestos orgánicos como el tolueno. González-Paredes *et al.* (2009), Song *et al*. (2012), y Sharma y Byeong-Kyu (2016), llevaron a cabo la degradación de tolueno empleando TiO_2 y TiO_2 dopado con Fe, los catalizadores fueron sintetizados por el método sol-gel con el cual se pueden obtener áreas específicas aumentando la velocidad de la reacción

y los sitios de adsorción, obteniendo porcentajes de degradación de los BTX en presencia de catalizador dopado con Fe obteniendo porcentajes arriba de los 70%.

Los metales como el Pt (Martínez *et al*., 2009), Fe, Ag, Au (Wu *et al*., 2015) y Cu son de los compuestos más utilizados en el dopaje de TiO_2 para la reacción de degradación de los COV ya que disminuyen el ancho de banda del dióxido de titanio disminuyendo así la energía de activación del catalizador (Huijun *et al.,* 2017).

En las últimas décadas el dopaje de TiO_2 con elementos del grupo de lantánidos ha sido objeto de distintos estudios. Se ha reportado que el dopaje con La, Ce, Pr, Nd, Gd y Eu puede disminuir el ancho de banda prohibida del dióxido de titanio permitiéndole ser activo en presencia de luz visible incluso con muy poca iluminación (Stengl *et al*., 2009; Reszczynska *et al*., 2014). El dopaje de TiO_2 con tierras raras se ha incrementado debido a su fabricación por métodos químicos como el sol-gel, utilizado para la síntesis de catalizadores ya que es un proceso amigable con el medio ambiente.

El desarrollo de catalizadores en forma de películas, la estructura soporte donde se va a adherir el catalizador debe poseer una fuerte adhesión entre el soporte y el catalizador. Por ello se ha estudiado la inmovilización de catalizadores en polvo sobre diferentes sustratos preparados, ya sea en forma de lámina con el objetivo de conseguir una iluminación del área total de la superficie. Los sustratos o soportes aplicados pueden ser vidrio, cuarzo y metales. Los soportes en vidrio presentan una alta resistencia a altas temperaturas y son altamente transparentes. Gelover *et al.* (2004), llevaron a cabo la degradación de 4-clorofenol utilizando anillos de vidrio pyrex reportando una exposición optima de la radiación solar en un sistema

circundante dentro de un fotorreactor, concluyendo que la degradación de contaminantes mediante la suspensión del catalizador tiene la misma foto-eficiencia. Yang *et al*., (2009) realizaron el mismo estudio en placas de vidrio y concluyeron que la suspensión del catalizador en un sustrato o soporte ejerce mejor contacto con el contaminante.

Otro de los materiales que ha llamado la atención de los investigadores es el cuarzo, aunque es utilizado pocas veces como soporte pero que ha tenido buenos resultados. Sintillo *et al*., (2016) soportaron dióxido de titanio P25 en anillos de cuarzo concluyendo que debido a las propiedades de repulsión electrostáticas del cuarzo y el TiO_2 existe una buena dispersión del catalizador en el soporte. Martyanov y Klabunde, (2004) realizaron un estudio comparativo entre partículas de TiO_2 y SiO_2 en función de la temperatura soportando los materiales sobre películas de cuarzo.

Para llevar a cabo la inmovilización del catalizador en el soporte se han estudiado diferentes métodos, tales como la coprecipitación (García-Pérez *et al*., 2012; Su *et al*., 2014), deposición de vapor químico (Ao *et* al., 2007; Nolan *et al*., 2007), electroforesis (Djosic *et al*., 2006) y método sol-gel (Abou-Gamra y Ahmed, 2016). Este último es un método flexible en su aplicabilidad y sus principales características es que se lleva a temperatura ambiente y que se tiene fuerte adhesión entre el soporte y el catalizador (Mohd *et al*., 2016).

La inmovilización del catalizador se puede llevar a cabo por métodos como el *spread coating* y *dip coating* en el que la estructura soporte es sumergida en una solución, este método es muy utilizado para llevar a cabo la inmovilización de dióxido de

titanio y el tiempo de inmersión dependerá de la viscosidad de la solución (Shan *et al*., 2010).

En este trabajo se llevará a cabo la sintesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO_2 y TiO_2 dopado con Eu, con el fin de que sea conviertan en una alternativa para la minimización de compuestos orgánicos volátiles por la industria química y petroquímica.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Diseñar un fotocatalizador de TiO_2 dopado con Eu que pueda ser usado en la degradación de COV y que sea activo en el rango de la luz UV.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar por el método sol-gel los fotocatalizadores de TiO_2 y TiO_2 dopado con Eu.
- Determinar la estabilidad térmica de los xerogeles TiO_{2puro} y $TiO_{20.1\%Eu}$ por análisis térmicos TGA/DTA.
- Identificar los grupos funcionales de los catalizadores TiO_{2puro} y $TiO_{20.1\%Eu}$ mediante FTIR.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Síntesis del catalizador TiO_2 (TiO_{2puro})

Se utilizó una relación molar de butóxido de titanio: H_2O de (1:1.76) y butóxido de titanio: n-butanol de (1:32.3). En un matraz de tres bocas se añadió el n-butanol (Sigma Aldrich 99%) y se calentó a una temperatura de 80°C, durante 2 horas, luego se añadió el butóxido de titanio (Sigma Aldrich 97%) y se mantuvo en agitación por 1 hora, posteriormente se ajustó el pH a 4 con ácido acético (0.1 N) y se mantuvo en agitación por 30 minutos para dar inicio a la hidrolisis, después se añadió el resto del n-butanol con el agua (0.5 y 28 ml), se mantuvo en agitación constante por 24 horas, luego este se secó a una temperatura de 80°C hasta la obtención xerogel. Este se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 500°C con una rampa de calentamiento a 10°C/min (Martínez Vargas *et al.,* 2009). El catalizador fue etiquetado como (TiO_{2puro}).

4.2 Síntesis del catalizador TiO_2 dopado con Eu ($TiO_{2\text{-}Eu0.1\%}$)

En un matraz de tres bocas se añadió el n-butanol (Sigma Aldrich 99%) y se calentó a una temperatura de 80°C, durante 2 horas, luego se añadió el butóxido de titanio (Sigma Aldrich 97%) y se mantuvo en agitación por 1 hora, posteriormente se ajustó el pH a 4 con ácido acético (0.1 N) y se mantuvo en agitación por 30 minutos para dar inicio a la hidrolisis, después se añadió el resto del n-butanol con el agua (0.5 y 28 ml), inmediatamente se añadio el acetato de europio (Sigma Aldrich 99%) disuelto en un mililitro de agua y se mantuvo en agitación constante por 24 horas y

posteriormente en añejamiento por 45 días a temperatura ambiente hasta la formación del gel, luego este se secó a una temperatura de 80°C hasta la obtención xerogel. Este se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 500°C con una rampa de calentamiento a 10°C/. El catalizador fue etiquetado como (TiO_2-Eu $_{0.1\%}$).

4.3. Caracterización

4.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se analizaron los xerogeles en un analizador térmico diferencial/termogravimétrico; Tipo TGA, Q50, Marca TA Instruments (Thermal Analysis) con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1000°C con un flujo de aire de 100ml/min. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos.

4.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales fueron analizados en un espectrofotómetro de IR, modelo Frontier, marca Perkin Elmer, (Universal) ATR Sampling Accesory. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterización de los semiconductores

5.1.1 Análisis termogravimétrico

En la figura 3 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico para los xerogeles de TiO_{2puro} y TiO_2-$Eu_{0.1\%}$. En el termográma se pueden observar que los tres xerogeles presentan eventos importantes en el rango de 25-100°C, 110-255°C y 350-700°C.

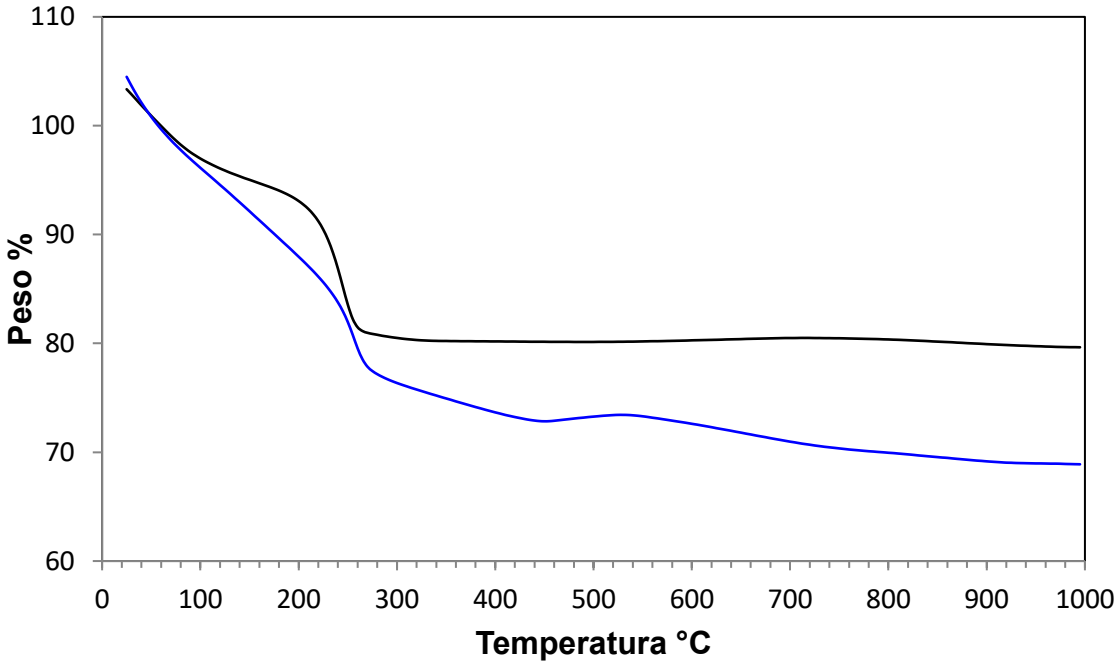

Figura 3. Análisis TGA de los xerogeles, TiO_{2puro}, TiO_2-$Eu_{0.1\%}$
Donde: TiO_{2puro} (línea negra) y TiO_2-$Eu_{0.1\%}$ (línea azul)

En la figura 4 se muestra el análisis térmico diferencial, donde entre 50-100°C se pueden observar para el TiO_{2puro} un pico exotérmico mientras que para el $TiO_{2\ Eu0.1\%}$ se observa uno menos pronunciado. De igual manera podemos encontrar picos exotérmicos para ambos xerogeles en el rango de 200-300°C, entre los 400 y 550°C se puede ver un evento endotérmico para el $TiO_{2EuO0.1\%}$, mientras que para el TiO_{2puro} la diferencia de temperatura se mantiene constante.

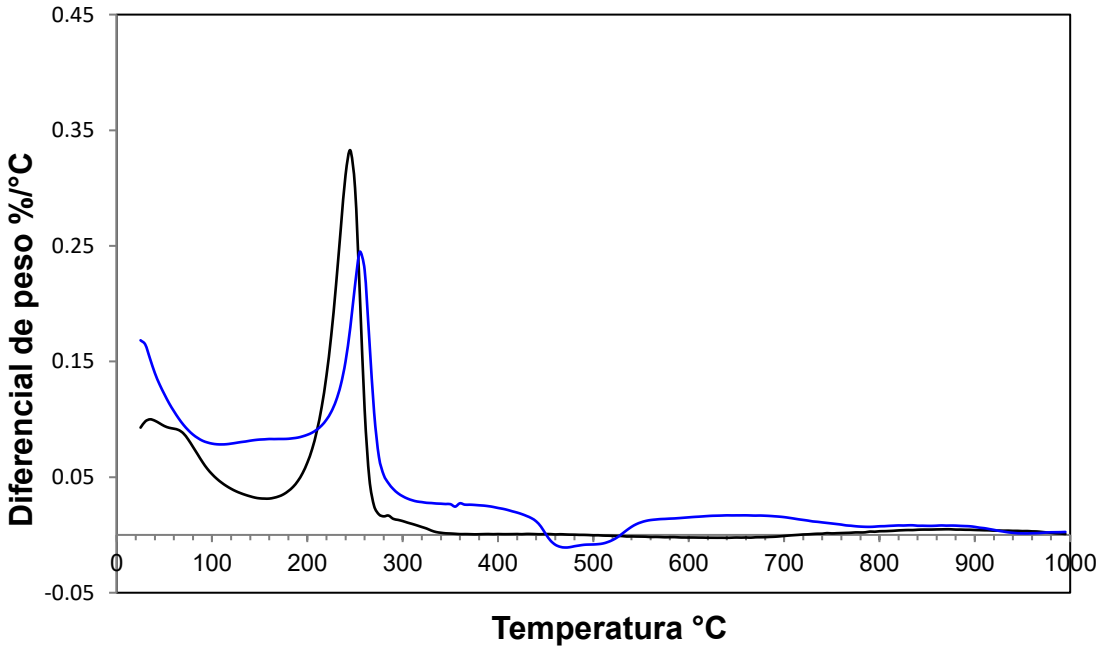

Figura 4. Análisis DTA de los xerogeles donde TiO_{2puro} (línea negra), TiO_{2}-$_{Eu0.1\%}$ (línea azul).

5.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 5 se presentan los espectros de los fotocatalizadores calcinados a 500°C de TiO_{2puro}, y TiO_2-$Eu_{0.1\%}$. Para los dos catalizadores se presentan las señales características para los enlaces Ti-O-Ti, Ti-O y Ti-OH entre los 400-550 cm^{-1}.

De igual manera se muestran los rangos de 600-2000 cm^{-1}, 2000-2500 cm^{-1} y 2500-4000 cm^{-1}, figuras 5b, 5c y 5d respectivamente, en ellos se presentan las señales características entre 2100 – 3000 cm^{-1}, de los enlaces C-O, C-C, C-H y grupos hidroxilo OH.

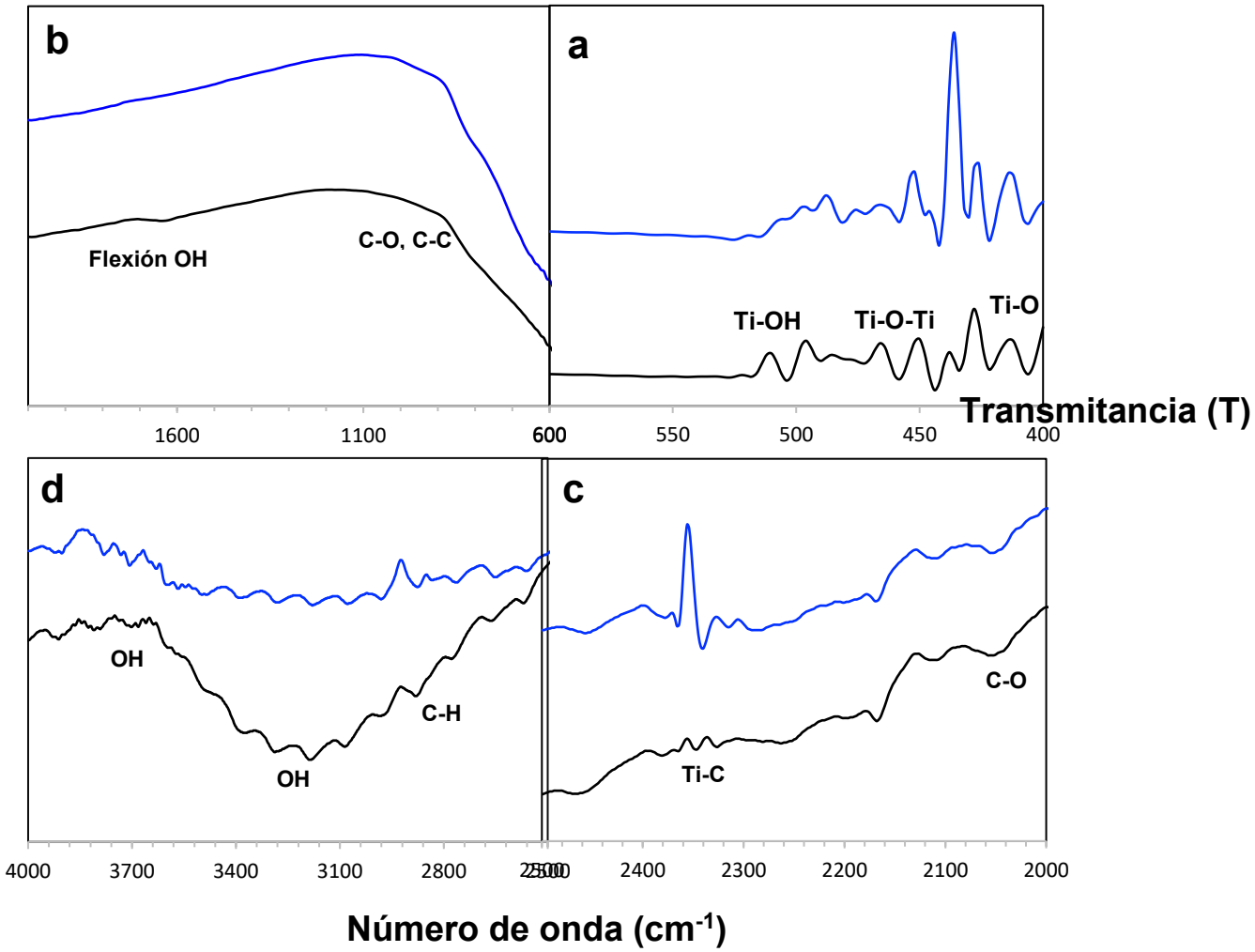

Figura 5. Espectro de los fotocatalizadores de TiO_{2puro} (línea negra) y $Tio_{2Eu0.1\%}$ (línea azul)

6. DISCUSIÓN

6.1. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

En la figura 3 se presentan los termográmas de los xerogeles del TiO_{2puro} y el modificado con Eu, ambos sintetizados por el método sol-gel. Se puede observar que hay tres eventos importantes, el primero de ellos ocurre entre los 25-150°C con una pérdida de peso de 35% (TiO_{2puro}) y 25% ($TiO_{2Eu0.1\%}$) de peso, que se asocian con la evaporización de las moléculas de agua fisicoabsorbidas durante la sintesis (González-Paredes *et al*., 2009), de igual manera puede relacionarse con la evaporización de los solventes que no alcanzaron a reaccionar durante la sintesis de estos materiales.

La segunda etapa, que ocurre entre los 150-260°C se observa un evento exotérmico para los dos xerogeles (figura 4), estos se presentan a 245 y 253°C para TiO_{2puro} y TiO_2-$_{Eu0.1\%}$ respectivamente, los cuales pueden ser mejor apreciados en el DTA (figura 5), estos eventos son característicos de la descomposición de compuestos orgánicos añadidos durante el proceso de sintesis y a los grupos acetato ligados al metal (Reyes, 2003), esta reportado que los compuestos orgánicos residuales son expulsados entre 200-250°C al igual que el agua quimisorbida (Tang *et* al., 2012; Zhan *et al*., 2014). Las pérdidas de peso correspondientes para los xerogeles son de TiO_{2puro} y TiO_2-$_{Eu0.1\%}$ son de 57% y 34% respectivamente. Es posible que para el xerogel de TiO_2-$_{Eu0.1\%}$ los precursores de los materiales (butóxido de titanio y acetato de europio) hayan reaccionado mejor durante la sintesis y es por ello por lo que se tiene menos pérdida de compuestos orgánicos.

La tercera etapa es de 300-800°C, para el xerogel de TiO_{2puro} se observa en los análisis TGA y DTA que la pérdida de peso se mantiene constante después de los 300°C, esto puede deberse a que no existe un cambio de masa involucrado en la transformación de anatasa-rutilo, ya que ambas fases tienen la misma composición química, esto se confirma con la pérdida de peso que es solo del 3% después de los 300°C (González, 2009). Para el xerogel de TiO_2-$Eu_{0.1\%}$ se aprecia tanto en el TGA y DTA un evento endotérmico que se lleva a cabo entre 450-540°C y que puede ser apreciado claramente en el análisis DTA a 525°C, este evento puede estar relacionado a la pérdida de OH estructurales que transforman el hidróxido de titanio a oxido de titanio y a las impurezas adsorbidas durante la sintesis (Kumar *et al*., 2011), es probable que a esta temperatura se dé la formación de acetato a oxido de europio (Aragó, 2012).

Cuadro 2. Relación de pérdida de peso de los xerogeles.

Rango Temperatura °C	**TiO_{2puro}**		**TiO_2-$Eu_{0.1\%}$**		**Tipo de evento**
	%p/p	°C	**%p/p**	°C	TiO_{2puro} TiO_2-$Eu_{0.1\%}$
25-150	35%	50	25%	40	Perdida de H_2O físico-absorbida y evaporización de solventes que no reaccionaron.
150-260	57%	245	34%	253	Descomposición de compuestos orgánicos.
400-800	3%	440	9.7%	525	Perdida de OH estructurales y transformación a acetato de europio.

6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En los espectros FTIR se pueden observar los modos vibracionales característicos de los enlaces Ti-O correspondientes a la fase anatasa del dióxido de titanio (406, 422, 444, 458, 482 y 490 cm^{-1}) para ambos catalizadores. La banda a 430 y 434 cm^{-1} para TiO_{2puro} y $TiO2\text{-}_{Eu0.1\%}$ respectivamente, se atribuye a la elongación simétrica Ti-O-Ti, esta reportado que los enlaces más fuertes asociados al TiO_2 se encuentran entre los 400-600 cm^{-1} (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007).

Para el catalizador de $TiO_2\text{-}Eu_{0.1\%}$ se presenta una señal a los 502 cm^{-1}, esta presenta un mayor corrimiento para el catalizador de TiO_{2puro} a 504 cm^{-1}, estas pueden ser producto de la condensación de los grupos Ti-OH, lo cual lleva a la conformación de hidróxido de titanio, se puede observar para el catalizador $TiO_2\text{-}_{Eu0.1\%}$ que el área alrededor de los 500 cm^{-1} es baja, lo que representa una menor cantidad de enlaces de Ti-OH (Ochoa *et al*., 2009).

Las bandas encontradas alrededor de los 600 cm^{-1} corresponden a modo vibracionales del enlace de Ti-O, el incremento del área pone en evidencia la formación de estos enlaces. La señal a 800 cm^{-1} se puede asociar al grupo funcional Ti-OH, esta área puede verse aumentada o disminuida con el tiempo. Otra banda puede ser encontrada alrededor de los 900 cm^{-1} la cual corresponde al modo vibracional del enlace C-O. Se puede encontrar una banda a 950 cm^{-1} la cual se puede asociar a los modos vibracionales de los enlaces C-O y C-C, en el rango entre los 1000-1100 cm^{-1} se pueden encontrar los enlaces de tipo alargamiento de C-O y C-C para ambos catalizadores (Romano, 2015). Las bandas a 1616 cm^{-1} se

asocian a las moléculas de agua presentes sobre la superficie del catalizador y a una flexión del $OH^{\cdot}$.

En la figura 5 se observa a 2108 cm^{-1} para los catalizadores de TiO_{2puro} y TiO_2-$_{Eu0.1\%}$ una señal que representa el modo de vibración de alargamiento (C-O) de la molécula de CO_2. Las bandas encontradas a 2874 y 2976 cm^{-1} indican la presencia de los enlaces C-H, con un corrimiento para la señal de TiO_{2puro} (Alcántara, 2016). Las bandas alrededor de 3682 y 3706 cm^{-1} son asignadas al modo vibracional de los grupos -OH para la fase anatasa del dióxido de titanio, aunque también esta reportado que bandas alrededor de los 3680 cm^{-1} corresponden a la presencia de la fase rutilo del TiO_2 (Mahmoud *et al*., 2018).

El FTIR no muestra bandas fuertes de Eu dentro de la matriz del TiO_2, las bandas vibracionales del Eu no tienen una intensidad alta y suelen ser muy pobres para ser identificadas en los espectros (Kumar *et al*., 2013; Khade *et al*., 2017), lo anterior debido a la sensibilidad del equipo y a la baja concentración de este en el material.

7. CONCLUSIÓN Y APLICACIÓN DEL TRABAJO

7.1. Conclusión

Se logró obtener un fotocatalizador de óxido de titanio modificado con europio mediante el método de sol-gel. El material fue térmicamente estable a los 600 ºC, lo que es ideal ya que está muy por encima de la temperatura de trabajo, en el caso de las degradación de compuestos orgánicos volátiles que se lleva a cabo a temperatura ambiente (25-35 ºC). La baja concentración y buena dispersión del europio en el óxido de titanio durante su síntesis, no afectó y modificó la presencia de los grupos funcionales que definen su desempeño catalítico bajo la energía de luz ultravioleta. La presencia de europio no fue detectada por espectroscopía debido a la baja sensibilidad del equipo, pero de acuerdo al análisis térmico este se encuentra en bajas concentraciones como óxido de europio, lo que es suficiente para modificar las propiedades ópticas del material, como es su banda ancha lo que hace que el óxido de titanio también pueda activarse en presencia de la luz visible, y aprovechar de esta forma más la radiación solar.

7.2. Aplicación del trabajo

Con el objetivo de contribuir al desarrollo de tecnologías sustentables, es decir que contribuya a entender y resolver problemáticas de interés social, eficientar los procesos a que sean más económicos y rentables, así como amigables con el medio ambiente, se propone el desarrollo de materiales que puedan ser activados mediante fuentes de energía renovables como es la solar. Actualmente se llevan a

cabo la degradación de compuestos orgánicos volátiles mediante el uso de catalizadores en chimeneas, que son activados mediante calor (300-600 ºC), en este trabajo se propone el uso de materiales que puedan ser activados mediante radiación solar. Estos fotocatalizadores pueden ser colocados o sustituir a los catalizadores en los diversos filtros, chimeneas o salidas de las emisiones de los contaminantes orgánicos que se busca degradar, ya sea en fase líquida o gas. Lo anterior, puede contribuir al desarrollo de materiales que sean más eficientes y económicamente viables para ser adquirido por los interesados.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Ao, Y., Xu, J., Fu, D., & Yuan, C. (2008). A simple route for the preparation of Eu, N-codoped TiO2 nanoparticles with enhanced visible light-induced photocatalytic activity. 328, 447-451.

2. Bravo, H. (2002). Concetrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone. Atmosphere Enviromental, 36, 3843-3849.

3. Brunet, J., Genty, E., Landkocz, Y., Zallouha, M., Billet, S., Courcot, D., . . . Renaud, C. (2015). Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods. Comptes Rendus Chimie, 18, 1084-1093.

4. Cerón - Bretón, J.G., Cerón – Betrón, R.M., & Kahl, J. (2015). Divinal and seasonal variation of BTEX in the air of Monterrey, México: preliminary study of sources and photochemical ozone pollution. Springer Link, 8, 469-482.

5. Christoforidis, K., Figueroa, S., & Fernández-García, M. (2012). Iron–sulfur codoped TiO2 anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation. Applied Catalysis B: Environmental, 117-118, 310-316.

6. Cheng, Y., He, H., Yang, C., Zeng, G., Li, X., Chen, H., & Yu, G. (2016). Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. Biotechnology Advances, 34, 1091-1102.

7. Climático, I. N. (2017). Generación de inventario nacional de compuestos)orgánicos volátiles 2014, su relación con los forzantes climáticos de vida corta, salud ambiental, cambio climático y medidas de mitigación. México.

8. Filho, B., Araujo, A., Silva, G., Boaventura, R., Dias, M., Lopes, J., & Vilar, V. (2017). Intensification of heterogeneous TiO2 photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. Chemical Engineering Journal, 310, 331-341.

9. García-Pérez, U., Sepúlveda-Guzmán, S., & Martínez-de la Cruz, A. (2012). Nanostructured BiVO4 photocatalysis synthesized via a polymer-assisted coprecipitation method and their photocatalytic properties under visible-light irradiation. Solid State Sciences, 14, 293-298.

10. González-Paredes, R., Sandoval-Robles, J., García-Alamilla, R., Ramos-Galván, C., Hernández-Romero, I., & M, A.-G. (2009). Degradación fotocatálitica de BTX presentes en aire con TiO2/fibra de vidrio en un reactor continuo . Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, 5, 123-130.

11. Hernández, J., Marrugo, S., Enamorado, G., Urango, I., & Marrugo, J. (2017). Optimización del pH y la concentración de TiO2 para la remoción de mercurio en un sistema fotocatálitico de recirculación iluminado con lámparas UV. Ingeniería y Desarrollo, 35, 305-319.

12. Ho-Hwan, C., Lee, J., & Wan-Kuen, J. (2013). Photocatalysis of low-concentration gaseous organic pollutants over electrospun iron-doped titanium dioxide nanofibers. Solid State Sciences, 25, 103-109.

13. Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México – contaminantes tóxicos 2014.

14. Krishnakumar, B., Hima, A., & Haridas, A. (2007). Biofiltration of toluene-contaminated air using an agro by-product-based filter bed. Environmental Biotechnology, 74, 215-220.

15. Lebrero, R., Angeles, R., Pérez, R., & Muñoz, R. (2016). Toluene biodegradation in algal-bacterial airlift photobioreactor: Influence of the biomass concentration and of the presence of an organic phase. Journal of Environmental Management, 585-593.

16. Marinho, B., Djellabi, R., Cristovao, R., Loureiro, J., Boaventura, R., Dias, M., Vilar, V. (2017). Intensification of heterogeneous TiO2 photocatalysis using an innovate micro-meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light. Chemical Engineering Journal, 318, 76-88.

17. Martinez, A., Alfaro, S., Cuellar, E., & Lozano, K. (2010). Fotocatálisis heterogénea como herramienta tecnológica para la purificación de aguas residuales. Ciencia UANL, 13, 421-429.

18. Martínez, O., & García, L. (2009). Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante el uso de catalizadores estructurados a base de

esponja de alúmina impregnados con paladio o platino. Ingeniería UC, 16, 40-44.

19. Martínez, D., Rivera, J., Lucio, C., Hernández-Ramírez A., Flores-Escamilla G., García, D. (2015). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO_2 catalysts sol-gel synthesis. Applied Catalysis B: Enviromental, 179, 249-261.

20. Mathumba, P., Kuvarega, A., Dlamini, L., & Malinga, S. (2017). Synthesis and characterisation of titanium dioxide nanoparticles prepared within hyperbranched polyethylenimine polymer template using a modified sol-gel method. Material Letters, 195, 172-177.

21. Mohd, N., Mohd, N., & Mohamad, A. (2016). Synthesis of NiO nanoparticles through sol-gel method. Procedia Chemistry, 19, 626-631.

22. Nakahara, K., Yamaguchi, T., Lim, E., & Ito, K. (2017). Computational fluid dynamics modeling and parameterization of the visible light photocatalytic oxidation process of toluene for indoor building material. Sustainable Cities and Society, 35, 298-305.

23. Pozzo, R., Giombi, J., Miguel, B., & Cassano, A. (2000). The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. Catalysis Today, 62, 175-187.

24. Reszczynska, J., Grzyb, T., Sobczak, W., Lisowski, W., Gazda, M., Ohtani, B., Zaleska, A. Lanthanide co–doped TiO2: The effect of metal type and

amount onsuface properties and photocatalytic activity. (2014). Applied Surface Sciences, 307, 333–345.

25. Rokicinska, A., Drozdek, M., Dudek, B., Gil, B., Michorczyk, P., Brouri, D., . . . Kustrowski, P. (2017). Cobalt-containing BEA zeolite for catalytic combustion of toluene. Applied Catalysis B: Environmental, 212, 59-67.

26. Shan, A., Mohd, T., & Abdul, S. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. Applied Catalysis A: General, 389, 1-8.

27. Sharma, A., & Byeong-Kyu, L. (2016). Structure and activity of TiO2/FeO co-doped carbon spheres for adsorptive-photocatalytic performance of complete toluene removal from aquatic environment. Applied Catalysis A: General, 523, 272-282.

28. Song, S., Ding, J., Bao, J., Gao, C., Qi, Z., Yang, X., . . . Li, C. (2012). Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO2 under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism. Applied Surface Science, 258, 5031-5037.

29. Stefan, M. L.-T. (2016). Magnetic recoverable Fe3O4-TiO2:Eu composite nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science, 390*, 248-259.

30. Stengl, V., Bakardjieva, S., Murufa, N. (2009) Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO2 nanoparticles. Materials Chemical Physics, 114, 217–226.

31. Su, X., Jia, Y., Liu, X., Wang, J., Xu, J., He, X., Liu, S. (2014). Preparation, dielectric property and infrared emissivity of Fe-doped Zn-O powder by coprecipitation method ar various reactor time. Ceramics International, 40, 5307-5311.

32. Tang, J., Chen, X., Liu, Y., Gong, W., Peng, Z., Cai, T., . . . Deng, Q. (2012). Europium-doped mesoporous anatase with enhanced photocatalytic activity toward elimination of gaseous methanol. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73, 198-203.

33. Vargas, M., Ortegón, Y., Mosquera, P., Rodríguez, J., & Camargo, R. (2011). Nanopartículas de TiO2, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo, 29*, 186-201.

34. Wu, Z., Zhang, L., Guan, Q., Fu, M., Ye, D., & Wu, T. (2015). Catalytic oxidation of toluene over Au-Co supported on SBA-15. Materials Research Bulletin, 70, 567-572.

35. Yang, J., Dai, J., Chen, C., & Zhao, J. (2009). Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocayalytic reactions with TiO2-film electrodes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 208, 66-77.

36. Zhan, S., Yang, Y., Gao, X., Yu, H., Yang, S., Zhu, D., & Li, Y. (2014). Rapid degradation of toxic toluene using novel mesoporous SiO2 doped TiO2 nanofibers. Catalysis Today, 225, 10-17.

37. Zhang, F., Zhu, X., Ding, J., Qi, Z., Wang, M., Sun, S., . . . Gao, C. (2014). Mechanism Study of Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene on TiO2 with Weak-Bond Adsorption Analysis Using In Situ Far Infrared Spectroscopy. Catal Lett, 144, 995-1000.

38. Zhang, H., Liang, H., Wang, X., & Wang, J. (2017). Photocatalysis oxidation activity regulation of Ag/TiO2 composites evaluated by the selective oxidation of Rhodamine B. Applied Surface Science, 422, 1-10.