# UNIVERSIDAD VERACRUZANA

**FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS**

**Campus Tuxpan**

Maestría en Ciencias del Ambiente

TRABAJO DE INTERVENCIÓN

## Oxidación fotocatalítica del insecticida metidatión presente en solución acuosa

P R E S E N T A

José Luis Xochihua Juan

Director

Dra. Carolina Solis Maldonado

Co- Director

Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez

Tuxpan, Veracruz Diciembre, 2019

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

**Maestría en Ciencias del Ambiente**

PRESENTE

**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
raluna@uv.mx

Por este medio se le comunica que el estudiante del posgrado de la Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, **JOSÉ LUIS XOCHIHUA JUAN** con matricula **S17000097**, quien presenta el trabajo de intervensión titulado "**Oxidación fotocalítica del insecticida metidatión presente en solución acuosa**" bajo la dirección de la Dra. Carolina Solis Maldonado y la co-dirección del Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez, ha sido revisado y aprobado como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencias del Ambiente.**

Sin otro particular, le agradezco.

ATENTAMENTE
"LIS DE VERACRUZ: ARTE, CIENCIA, LUZ"
Poza Rica, Veracruz a 12 de diciembre de 2019

**Dra. Carolina Solis Maldonado**
Director de Tesis

**Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez**
Co-Director de Tesis

Universidad Veracruzana

# UNIVERSIDAD VERACRUZANA

## FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

## MAESTRÍA EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

Revisión del Trabajo de Intervención del alumno: **José Luis Xochihua Juan**

**JURADO EXAMINADOR**

| NOMBRE | FECHA | DICTAMEN | FIRMA |
|---|---|---|---|
| **María Rebeca Rojas Ronquillo** | 13/Diciembre/2019 | Aprobado | |
| **Daniela Xulú Martínez Vargas** | 25/NOV/2019 | Aprobado | |
| **Oswaldo Javier Enciso Díaz** | 27/NOV/2019 | Aprobado | |

En la presente revisión se acordó que el Trabajo de Intervención titulado "**Oxidación fotocalítica del insecticida metidatión presente en solución acuosa**" que presenta el sustentante para obtener el Grado de Maestro, está terminado por lo que puede proceder a su inmediata impresión.

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico que permitió seguir preparándome profesionalmente. A la Universidad Veracruzana, así como a la Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias de la región Poza Rica-Tuxpan. Especialmente a la Coordinación de la Maestría en Ciencias del Ambiente, quienes me apoyaron en todo momento en el trayecto de mi formación académica hasta la conclusión de este trabajo de intervención, mi entero agradecimiento al Dr. José Luis Alanís Méndez, M.C. Blanca Esther Raya Cruz y C.P. Camila Reazola.

A mi Directora de Tesis de la Maestría, Dra. Carolina Solis Maldonado quien trabajó en conjunto con el Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez, gracias por la dedicación y dirección que brindaron para el desarrollo del proyecto en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas, respeto a mis sugerencias e ideas, además de la confianza ofrecida en su grupo de trabajo. A mi comisión revisora, Dra. Daniela Xulú Martínez Vargas, Dra. María Rebeca Rojas Ronquillo y Mtro. Oswaldo Javier Enciso Díaz por la revisión cuidadosa que realizaron y sus sugerencias al proyecto. Y por último, la colaboración importante de la Dra. Norma Alicia Ramos Delgado del Instituto Tecnológico de Nuevo León y Dra. Nayely Pineda Aguilar del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de la Unidad de Monterrey que beneficiaron a la conclusión del proyecto.

# DEDICATORIAS

En primer lugar a Dios por darme la oportunidad de la vida y permitió encontrar en este camino de dos años a las personas indicadas. Además, una tesis es también el fruto del reconocimiento y apoyo vital que nos ofrecen las personas que nos estiman, la fuerza y energía que nos anima a crecer como personas y profesionalmente. A mis padres Luis Xochihua Santes y Juana Juan Pérez, por ser el pilar más importante en mi vida, quienes con su cariño y consejos, confianza y apoyo incondicional me dieron toda su sabiduría para ser una persona íntegra, dedicado y comprometido, a mis hermanos (Marisol, Rosa Izela y Victor), porque con ellos compartí una infancia feliz, que guardo en el recuerdo y es un aliento para seguir superándome día a día. Sin dejar de mencionar a mi novia Marisol, quien me ha dado su gran apoyo, cariño y afecto en las diferentes circunstancias, una gran mujer que día a día me ha brindado la motivación necesaria para enfrentar nuevos retos, así como también a mi madrina Geñita quien siempre ha creído en mí y me fomentó el deseo de la superación, nunca olvido sus apreciables y necesarios consejos. Por último, a mi cuñado Juan Abimael y mis colegas Francisco Javier Juárez Castilla y Francisco Javier Sanabria Pérez, que siempre me brindaron un gran apoyo moral y humano, necesarios en los momentos difíciles de este trabajo. En general, muchas gracias, porque este trabajo se concluyó a partir de los diferentes puntos de vista y contribuyeron a enriquecerlo.

# ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN ..... 1
II. ANTECEDENTES ..... 5
2.1. Contaminación ambiental por plaguicidas ..... 5
2.2. Situación de los plaguicidas en México ..... 6
2.3. Tratamientos de aguas residuales por fotocatálisis heterogénea ..... 8
III. OBJETIVOS ..... 18
3.1. Objetivo general ..... 18
3.2. Objetivo específico ..... 18
IV. MATERIALES Y MÉTODOS ..... 19
4.1. MODIFICACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR ..... 20
4.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR ..... 20
4.2.1. Difracción de rayos X (XRD) ..... 20
4.2.2. Fisisorción de nitrógeno ($N_2$) ..... 22
4.2.3. Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) ..... 23
4.2.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) ..... 23
4.2.5. Microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) ..... 24
4.2.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) ..... 24
4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL FOTOCATALIZADOR ..... 26
4.3.1. Diseño experimental ..... 26
4.3.2. Sistema de reacción para fotocatálisis UV ..... 27
4.3.3. Sistema de reacción para fotocatálisis solar ..... 28
4.3.4. Degradación del insecticida metidatión (MD) ..... 28
V. RESULTADOS ..... 31
5.1. MODIFIACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR ..... 31
5.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR ..... 31
5.2.1. Difracción de rayos X (DRX) ..... 31
5.2.2. Fisisorción de nitrógeno ($N_2$) ..... 35

5.2.3. Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)..... 41
5.2.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) ... 42
5.2.5. Microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS)..... 46
5.2.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) ..... 51
5.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL FOTOCATALIZADOR..... 54
VI. DISCUSIÓN ..... 57
VII. CONCLUSIÓN Y APLICACIÓN PRÁCTICA ..... 61
BIBLIOGRAFÍA ..... 63

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de la fotocatálisis heterogénea ..... 10
Figura 2. Metodología experimental ..... 19
Figura 3. Sistema de reacción para fotocatálisis UV ..... 27
Figura 4. Sistema de reacción para fotocatálisis solar ..... 28
Figura 5. Fotocatalizador puro y modificados con europio ..... 31
Figura 6. Patrones de DRX del fotocatalizador puro y modificados con europio .. 32
Figura 7. Pico de difracción de la fase anatasa de los fotocatalizadores ..... 33
Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del $TiO_2$-$_{P25}$ ..... 36
Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ ..... 36
Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ ..... 37
Figura 11. Estructuras de poro posibles ..... 38
Figura 12. Distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores ..... 41
Figura 13. Espectros de FT-IR de los fotocatalizadores ..... 42
Figura 14. Espectro de FT-IR de los grupos del titanio ..... 43
Figura 15. Espectros de FT-IR de los grupos hidroxilos (bandas de flexión) ..... 44
Figura 16. Espectros FT-IR de los grupos hidroxilos (bandas de estiramiento) .... 45
Figura 17. Micrografía SEM del $TiO_2$-$_{P25}$ ..... 46
Figura 18. Micrografía SEM del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ ..... 47
Figura 19. Micrografía SEM del $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ ..... 48
Figura 20. Composición química del fotocatalizador $TiO_2$-$_{P25}$ ..... 49
Figura 21. Composición química del fotocatalizador $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ ..... 49
Figura 22. Composición química del fotocatalizador $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ ..... 50
Figura 23. Espectros UV-vis del fotocatalizador puro y modificados con europio . 52
Figura 24. Gráfica de la relación lineal de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a $h\nu$ ..... 53
Figura 25. Prueba preliminar de fotocatálisis UV ..... 54

# ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Clasificación de plaguicidas ..... 5
Cuadro 2. Insecticida metidatión (MD) ..... 7
Cuadro 3. Parámetros ecotoxicológicos del metidatión (MD) ..... 7
Cuadro 4. Diseño de experimentos ..... 26
Cuadro 5. Contenido de las fases cristalinas y tamaño de cristalito ..... 33
Cuadro 6. Propiedades texturales de los fotocatalizadores ..... 39
Cuadro 7. Composición elemental de los fotocatalizadores ..... 50
Cuadro 8. Porcentajes de degradación y mineralización de MD ..... 55

# RESUMEN

**José Luis Xochihua Juan**
Universidad Veracruzana
Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias
Maestría en Ciencia del Ambiente

**Proyecto de intervención:** Oxidación fotocalítica del insecticida metidatión presente en solución acuosa

En el presente trabajo, se llevó a cabo la modificación del fotocatalizador $TiO_2$ Evonik P25 ($TiO_2$-$_{P25}$) a partir de la incorporación de 0.2 ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$) y 0.6% ($TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) en peso de europio (Eu) por el método de impregnación, con la finalidad de disminuir el estrecho de banda de energía prohibida e incrementar la actividad del fotocatalizador en el rango de la luz visible del espectro de la radiación solar. Los fotocatalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) y se evaluó el desempeño fotocatalítico mediante la reacción de degradación del metidatión (MD) en solución acuosa empleando un reactor batch a nivel laboratorio. La modificación permitió obtener materiales mesoporosos constituidos por nanopartículas impregnadas con europio en la superficie del fotocatalizador de soporte. Los resultados indicaron que la incorporación de Eu sobre el $TiO_2$ disminuyó el ancho de banda prohibida al pasar de 3.30 ($TiO_2$-$_{P25}$) a 3.10 ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$) y 3.12 eV ($TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$), lo que permitió su activación con la luz visible, favoreciendo la mineralización del metidatión bajo radiación solar. El mejor desempeño fotocatalítico bajo radiación solar lo presentó el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ al proporcionar 64 y 73% de degradación y mineralización del MD respectivamente.

**Palabras clave**: $TiO_2$, europio, método de impregnación, metidatión, fotocatálisis solar.

# I. INTRODUCCIÓN

La actividad agrícola es una de las principales bases de la economía y soporte a la demanda de alimentos por la sociedad (Torres *et al*., 2018). Este sector al pretender aumentar el rendimiento de su producción ha excedido el uso de plaguicidas, mismo que ha ocasionado el incremento de la dispersión de residuos peligrosos, bioacumulables y persistentes en el ambiente, acompañado de efectos nocivos ecológicos y salud humana (Güngördü *et al*., 2016; Lehmann *et al*., 2018; Vryzas, 2018). Entre estos compuestos se encuentra el insecticida metidatión (MD), que debido a su peligrosidad ha sido prohibido en diversos países, sin embargo, en México pertenece a los 12 ingredientes activos de plaguicidas organofosforados autorizados y aplicados en la agricultura (Pérez-Olvera *et al*., 2011; Arellano-Aguilar y Rendón, 2016; Hernández-Rojas *et al*., 2016).

Los tratamientos convencionales aplicados a la remoción de residuos acuosos de plaguicidas como el metidatión (MD), no logran minimizar los niveles de concentración y toxicidad de dichos compuestos a fin de evitar efectos adversos al ambiente (Vela-Monroy *et al*., 2016; Byrne *et al*., 2018; Yap *et al*., 2018), que implican desde la pérdida de biodiversidad (Boudh y Singh, 2019) hasta limitar la disponibilidad y calidad del agua, siendo un problema generalizado a nivel mundial (Rajasulochana y Preethy, 2016; Lehmann *et al*., 2018). A fin de proponer soluciones ante esta situación, los trabajos de investigación se han centrado en el

desarrollo de tecnologías alternativas de tratamiento basado en los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para la descontaminación del agua a partir de la degradación de los compuestos orgánicos. En esta categoría, la aplicación de la fotocatálisis heterogénea destaca por el empleo de materiales semiconductores (fotocatalizadores) inocuos al medio ambiente, tal es el caso del dióxido de titanio ($TiO_2$), permitiendo incluso que este proceso fotoquímico pueda realizarse bajo radiación solar. Además, comúnmente no se requiere la adición de agentes oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno, etc.) y los subproductos generados en la reacción ($CO_2$, $H_2O$ e iones inorgánicos) son en bajas concentraciones y no resultan perjudiciales para el medio ambiente, caso contrario al proceso Foto-Fenton y relacionados. Otra aspecto importante, es que logra favorecer la transformación química (degradación) y mineralización de diferentes contaminantes orgánicos recalcitrantes como los plaguicidas (Rubio-Clemente *et al*., 2014; Byrne *et al*., 2018).

El mecanismo de reacción de la fotocatálisis heterogénea inicia con la aplicación de una fuente de radiación de luz (ultravioleta o visible) para propiciar la activación del fotocatalizador como el dióxido de titanio ($TiO_2$), utilizado ampliamente en este tipo de procesos fotoquímicos (Bahri *et al*., 2018; Byrne *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018). Cabe señalar que el $TiO_2$ puede presentar en su composición química tres fases cristalinas: brokita, rutilo y anatasa, siendo esta última la de mayor actividad fotocatalítica (Pelaez *et al*., 2012; Byrne *et al*., 2018). Sin embargo, se ha reportado que debido a la composición de anatasa del $TiO_2$, el valor de su estrecho de banda prohibida (Eg) es de alrededor de 3.2 eV, lo que conlleva que su actividad

fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos sea mayor al emplear una fuente de radiación de luz ultravioleta (UV). Por el contrario, la efectividad del $TiO_2$ disminuye cuando los procesos de fotocatálisis se realizan bajo radiación solar. Lo anterior, se debe a que el $TiO_2$ únicamente logra aprovechar alrededor del 4 al 5% de la energía emitida, es decir, solo favorece la absorción de fotones de luz de la región UV ($\lambda$<400 nm) y dificulta su capacidad de respuesta en presencia de luz visible, mismo que corresponde al 42% del espectro solar (Savio *et al*., 2016; Byrne *et al*., 2018; Krysiak *et al*., 2019). En este sentido, se ha puesto en práctica la modificación del fotocatalizador $TiO_2$ a partir del método de sol-gel e impregnación, permitiendo la incorporación de diferentes metales de transición o lantánidos para mejorar las propiedades del fotocatalizador (físicas, químicas y ópticas) e incrementar su efectividad en la degradación de compuestos orgánicos bajo radiación solar (Ramos-Delgado *et al*., 2013; Reszczyńska *et al*., 2014; Pérez *et al*., 2018).

Por lo tanto, este proyecto de intervención propone la modificación del $TiO_2$ (Evonik P25) con la incorporación del ion lantánido de europio (Eu), puesto que se ha reportado que disminuye el estrecho de banda prohibida (Eg) y posibilita el incremento de la absorción de fotones de menor energía por parte del fotocatalizador, lo cual favorecería su activación y desempeño fotocatalítico incluso con la aplicación de luz visible que podría provenir de la radiación solar (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018). Además, podría mejorar la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del fotocatalizador que

contribuiría a la degradación de los mismos e incluso favorecería a la inhibición de las reacciones de recombinación del par electrón-hueco (Reszczyńska *et al*., 2014; Khade *et al*., 2017; Pérez *et al*., 2018; Zikriya *et al*., 2018).

La modificación del polvo de $TiO_2$ se efectuó mediante la impregnación de 0.2 y 0.6% en peso de europio ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) e incluyó un proceso de calcinación a 550°C. Cada uno de los materiales en polvo ($TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) se les realizó una caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction), caracterización química mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared), microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), caracterización óptica por Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y finalizando con la técnica de fisisorción de nitrógeno para la determinación de las propiedades texturales. Los resultados de caracterización de cada material se correlacionó con la actividad fotocatalítica obtenida a partir de la degradación y mineralización del metidatión (MD) en solución acuosa, ya sea utilizando una fuente de radiación UV o solar. La condición experimental bajo radicación solar es con la finalidad de conducir el proceso fotoquímico de manera sustentable al aprovechar las energías renovables en atención a problemas socioambientales y económicos.

# II. ANTECEDENTES

## 2.1. Contaminación ambiental por plaguicidas

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, Food and Agriculture Organization) describe a los plaguicidas como sustancias químicas utilizadas en el control de incidencia de plagas y enfermedades causados por plantas y animales (insectos, arácnidos, etc.) que impiden la realización apropiada de la actividad agrícola o maderera (De Camargo *et al*., 2018). Los plaguicidas se pueden clasificar por composición química (Martin-Reina *et al*., 2017), plaga controlada y toxicidad (Morteza *et al*., 2017) como se muestra en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Clasificación de plaguicidas

| Grupo químico | Plaga controlada | Toxicidad |
|---|---|---|
| Organoclorado | Insecticida | IA: Extremadamente peligroso |
| Organofosforado | Acaricida | IB: Altamente peligroso |
| Carbamato | Fungicida | II: Moderadamente peligroso |
| Piretroide | Herbicida | III: Ligeramente peligroso |

Los residuos de plaguicidas han sido una fuente de contaminación difusa para aguas superficiales y subterráneas, debido a su facilidad de dispersión y lixiviación en el suelo (Vryzas, 2018; Nannou *et al*., 2018; Yap *et al*., 2018). Actualmente estos residuos se consideran contaminantes emergentes y sus concentraciones en el ambiente (1 ng/L - 1 µg/L) dificultan su cuantificación y evaluación toxicológica para

establecer los límites permisibles en agua potable y residuales (Pal *et al*., 2014; Taheran *et al*., 2018; Yap *et al*., 2018). La persistencia y bioacumulación en los componentes bióticos y abióticos propician la pérdida de la biodiversidad funcional, trastornos histopatológicos, endócrinos y daños al sistema nervioso en la vida silvestre (Cuevas *et al*., 2018; Boudh y Singh, 2019). Así mismo, alteran las cadenas tróficas y ciclo biogeoquímicos, disminuyen la resiliencia de los ecosistemas, causan efectos ecotoxicológicos en la vida acuática (Güngördü *et al*., 2016), neurotoxicidad aguda y efectos cancerígenos en las personas (Zheng *et al*., 2016).

## 2.2. Situación de los plaguicidas en México

Actualmente en México existen unos 70,000 plaguicidas y cada año se llegan a introducir cerca de 1,500 en el mercado (Gálvez *et al*., 2018). Los plaguicidas organofosforados presentan una gran demanda en estados como Campeche, Chiapas, Chihuahua, Michoacán, Nayarit, Oaxaca, Puebla, Sinaloa, Tamaulipas y Veracruz (Arellano-Aguilar y Rendón, 2016; Zepeda-Jazo, 2018), así como también a nivel mundial (Hernández-Rojas *et al*., 2016; Ramírez-Jiménez y Oregel-Zamudio, 2018). Entre estos compuestos aceptados en México se encuentra el metidatión (*S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1, 3, 4-tiadiazol-3-il metil O, O-dimetil fosforoditioato*), insecticida y acaricida (Pérez-Olvera *et al*., 2011; Arellano-Aguilar y Rendón, 2016; Hernández-Rojas *et al*., 2016; Ramírez-Jiménez y Oregel-Zamudio, 2018), utilizado en el control de insectos y arañas rojas (*Panonychus citri*) en cultivos cítricos, cuyo mecanismo de acción es por contacto dérmico e ingestión, inhibiendo las enzimas

colinesterasas en los organismos. Sin embargo, Estados Unidos, Turquía y Unión Europea han prohibido su aplicación al estar considerado como un producto con posibles efectos cancerígenos (Grupo C) de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y de Clase 1B por la Organización Mundial de la Salud (García-Ripoll *et al*., 2007; Güngördü *et al*., 2016) en conjunto con la Red de Acción de Plaguicidas (Pérez-Olvera *et al*., 2011). El Cuadro 2 describe algunas especificaciones del metidatión, cuyo número de CAS (Chemical Abstracts Services) es 950-37-8 (Cerón-González *et al*., 2012; Vicente *et al*., 2014; Arellano-Aguilar y Rendón, 2016; Hernández-Rojas *et al*., 2016).

Cuadro 2. Insecticida metidatión (MD)

| **Fórmula química** | **Masa molar (g/mol)** | **Solubilidad (mg/L)** | **Formula comercial** | **Aplicación (cultivos)** |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_{11}N_2O_4PS_3$ | 302.33 | 240 | Supracid, Ultracid | Limón, mandarina, naranja, etc. |

Los parámetros ecotoxicológicos del insecticida metidatión (MD) se especifican en el Cuadro 3 incluyendo la dosis letal media ($DL_{50}$) para ciertos organismos vivos (Chauzat y Faucon, 2007; García-Ripoll *et al*., 2007).

Cuadro 3. Parámetros ecotoxicológicos del metidatión (MD)

| **Especificación** | **Valor** | **Referencias** |
|---|---|---|
| $DL_{50}$ abeja (µg/abeja) | 0.24 | Chauzat y Faucon, 2007; García-Ripoll et al., 2007 |
| $DL_{50}$ oral en ratones (mg/Kg) | 18-20 | |
| $DL_{50}$ oral en ratas (mg/Kg) | 25-54 | |

La aceptación del MD y su aplicación en diversos cultivos se debe a que las políticas agroambientales y organismos competentes como la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) y Secretaría de Salud (SSA) junto con la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) no logran establecer una regulación completa sobre la importación, producción, distribución y aplicación de los plaguicidas (Pérez-Olvera *et al*., 2011; Ortíz *et al*., 2013; Mendoza-Cantú e Ize-Lema, 2017). En asociación participativa esta la Comisión Intersecretarial Para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Toxicas (CICOPLAFEST) y el Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA). Parte de la regulación también se incluye el Reglamento en Materia de Registros, Autorizaciones de Importación y Exportación y Certificados de Exportación de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y Sustancias y Materiales Tóxicos o Peligrosos (Reglamento PLAFEST) y las Normas Oficiales Mexicanas que considera aspectos ecológicos, sanitarios, fitosanitarios y transporte (Ortíz *et al*., 2013).

## 2.3. Tratamientos de aguas residuales por fotocatálisis heterogénea

Para la eliminación de residuos de diversos contaminantes emergentes (productos farmacéuticos, plaguicidas, etc.) en medios acuosos se han aplicado diversos procesos convencionales (coagulación, filtración, métodos biológicos y entre otros), sin embargo, se ha reportado que la remoción de estos contaminantes son

alrededor del 60% y en caso de obtener resultados favorables se requieren tiempos muy prolongados (García-Gómez *et al*., 2011; Vela-Monroy *et al*., 2016; Byrne *et al*., 2018; Yap *et al*., 2018). Ante esta situación, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) pueden considerarse como tecnologías alternativas de tratamiento de aguas residuales, destacando en esta categoría la fotocatálisis heterogénea al ofrecer la posibilidad de la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes como son los residuos de plaguicidas (Vela *et al*., 2018; Byrne *et al*., 2018), tal es el caso del insecticida organofosforado metidatión (García-Ripoll *et al*., 2008; Calza *et al*., 2008; Vicente *et al*., 2014).

El proceso de la fotocatálisis heterogénea en fase líquida usualmente requiere de una fuente de radiación de luz UV y materiales semiconductores (fotocatalizadores en polvo), comúnmente dióxido de titanio ($TiO_2$), óxido de zinc (ZnO), sulfuro de zinc (ZnS), óxido férrico ($Fe_2O_3$) y entre otros (Bahri *et al*., 2018; Byrne *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018). Durante el proceso de interacción entre el fotocatalizador excitado y la disolución se pueden generar especies oxidantes muy reactivas, radicales hidroxilos (·OH), superóxidos ($\cdot O_2^-$), peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) y perhidroxilo ($HO_2^-$) capaces de degradar y mineralizar contaminantes orgánicos al transformarlos en dióxido de carbono ($CO_2$), agua ($H_2O$) (Pirhashemi *et al*., 2018; Qiao et al., 2018), nitratos ($NO_3^-$), fosfatos ($PO_4^{3-}$), sulfatos ($SO_4^{2-}$) y entre otros (Gaya y Abdullah, 2008; Vela-Monroy *et al*., 2016). La fotocatálisis heterogénea (Figura 1) inicia con la excitación del fotocatalizador a partir de la absorción de fotones de luz

UV (hv) con energía igual o mayor a su estrecho de banda prohibida, promoviendo los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción ($e_{bc}^{-}$) acompañado de la generación de huecos con carga positiva ($h_{bv}^{+}$) en la banda de valencia, definido como par electrón-hueco ($e_{bc}^{-}/h_{bv}^{+}$), los cuales propician la generación de las reacciones fotoquímicas (oxidación-reducción) (Bahri *et al*., 2018; Byrne *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018).

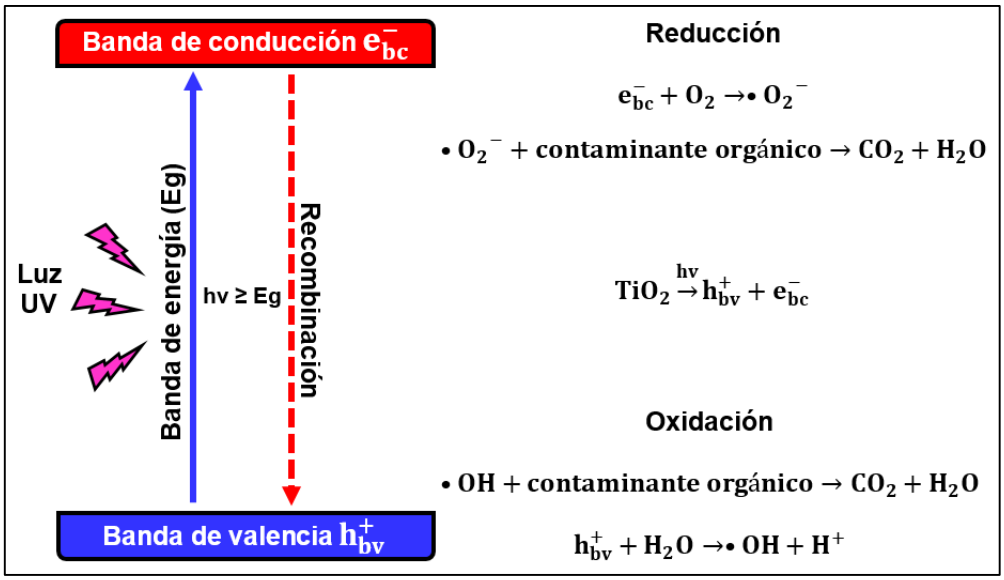


Figura 1. Mecanismo de la fotocatálisis heterogénea

Fuente: Elaboración propia

Las reacciones fotoquímicas inducen a la ionización del agua, puesto que los huecos oxidativos ($h_{bv}^{+}$) reaccionan con el agua adsorbida ($H_2O_{ads}$) y grupos $OH^{-}$, produciendo radicales hidroxilos ($^{\bullet}OH$) e iones de hidrógeno ($H^{+}$). Así mismo, se presenta la ionosorción de oxígeno, reacción entre los electrones absorbidos en la banda de conducción ($e_{bc}^{-}$) y el oxígeno del agua adsorbido ($O_{2ads}$) por las partículas

del semiconductor para producir iones superóxidos ($\cdot O_2^-$), esto a su vez permitirá la formación de perhidroxilo ($HO_2^{\cdot -}$) y peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) que serán los precursores de los radicales ($^{\cdot}OH$). Por último, las especies oxidantes reaccionaran con los compuestos orgánicos retenidos en la superficie del semiconductor hasta su mineralización. Uno de los problemas durante de la fotocatálisis heterogénea son las reacciones de recombinación que disminuyen la actividad del fotocatalizador y efectividad del proceso (Bahri *et al*., 2018; Byrne *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018).

El fotocatalizador con mayor aplicación en la oxidación de compuestos orgánicos como los plaguicidas es el $TiO_2$ (Bahri *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018), conveniente por su estabilidad química y térmica en soluciones acuosas, efectividad fotocatalítica, precio económico e inocuo para el medio ambiente (Lima *et al*., 2017; Han *et al*., 2018). El $TiO_2$ comúnmente es una mezcla compuesta dos fases cristalinas, que puede ser una proporción de 80 % anatasa y 20 % de rutilo. La primera fase tiene un estrecho de banda prohibida (Eg) de 3.2 eV y la cual requiere para su activación fotones de luz con longitudes de onda de $\lambda<390$ nm. Mientras que el rutilo presenta una banda prohibida (Eg) de 3.0 eV y un estado de excitación al absorber fotones con longitudes de onda de $\lambda<415$ nm (Pelaez et al., 2012).

A causa de la composición química del $TiO_2$ (anatasa), su actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos es mayor al emplear una fuente de luz UV en comparación con la aplicación de radiación solar, ya que su estrecho de banda

prohibida solo permite la absorción efectiva de luz alrededor del 4 a 5% de la energía emitida, los cuales corresponden específicamente a la región de los fotones UV ($\lambda$<400 nm), sin lograr aprovechar la energía de la región de la luz visible (400-700 nm) que corresponde aproximadamente el 42% del espectro solar (Savio *et al*., 2016; Byrne *et al*., 2018; Krysiak *et al*., 2019). De acuerdo a la limitación anterior, ha sido necesario optar por la modificación de las propiedades físicas, químicas y ópticas del semiconductor del $TiO_2$ mediante el dopado con diferentes materiales (metales, no metales u óxidos metálicos) para disminuir el estrecho de banda prohibida y aumentar la absorción de luz visible (Byrne *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018). En este contexto, se ha reportado que la modificación del $TiO_2$ con iones lantánidos (cerio, europio, lantano, etc.) logran mejorar las propiedades fotocatalíticas y fotoluminiscentes del mismo, especialmente el europio que puede llegar a mejorar la estabilidad del fotocatalizador evitando su disociación, promover la adsorción de los contaminantes orgánicos en la superficie para su degradación, inhibir las reacciones de recombinación del par electrón-hueco, disminuir el estrecho de banda prohibida del fotocatalizador, activarse con la absorción de fotones de luz visible y en efecto incrementar la actividad fotocatalítica bajo radiación solar (Reszczyńska *et al*., 2014; Khade *et al*., 2017; Pérez *et al*., 2018; Zikriya *et al*., 2018). Dentro de los diferentes métodos de dopaje del $TiO_2$ sobresale el sol-gel puesto que es muy convencional (económico y reproducible) a nivel laboratorio (Reszczyńska *et al*., 2014), no obstante, también se ha logrado obtener resultados favorables mediante el método de impregnación al mejorar la morfología y propiedades fotocatalíticas del material cristalino (Pérez *et al*., 2018).

Con respecto a la fotodegradación del metidatión (MD) en solución acuosa, García-Ripoll *et al*. (2007) en su trabajo experimental emplearon como fuente de radiación la energía solar con aproximadamente 35 y 40 W/m$^2$, 250 mL de solución con una concentración de 50 mg/L de MD puro y del plaguicida comercial Ultracid$^{TM}$ cuya formulación contenía 40% (m/v) del ingrediente activo MD, añadiendo posteriormente 200 mg/L de $TiO_2$ (Degussa P25). Los resultados que obtuvieron después de 300 minutos fue la eliminación del 90% del MD presente en el plaguicida Ultracid$^{TM}$ y 98% del MD puro en solución acuosa. La mineralización la definieron a partir de la medición del Carbono Orgánico Total (COT), obteniendo un 26% en el plaguicida comercial y alrededor del 16% en la muestra con MD puro.

García-Ripoll *et al*. (2008) efectuaron la fotodegradación del plaguicida comercial Ultracid$^{TM}$ que contenía 40% de MD como ingrediente activo. Las pruebas experimentales las realizaron a nivel planta piloto, empleando el equipo Solardetox Acadus 2001 y un volumen de 25 litros. Las concentraciones del ingrediente activo MD y del fotocatalizador $TiO_2$ (Degussa P25) fueron 50 mg/L y 200 mg/L respectivamente. Los resultados que registraron indican que requirieron 85 minutos para degradar el 95% del MD contenido en el plaguicida Ultracid$^{TM}$, mientras que la mineralización completa se logró obtener después los 500 minutos de experimentación con base al valor determinado del COT.

Calza *et al*. (2008) efectuaron la degradación de MD en solución acuosa por fotocatálisis heterogénea, utilizando un simulador solar que disponía de una

lámpara de Xe de 1500 W, 5 mL de solución con una concentración de 15 mg/L de plaguicida con 200 mg/L de $TiO_2$ (Degussa P25). Los resultados que obtuvieron fue la degradación completa del MD a los 30 minutos, no obstante se generaron algunos productos intermedios hasta los 240 minutos de experimentación en que se alcanzó la mineralización completa, indicada mediante la determinación del COT.

Vicente *et al*. (2014) trabajaron a nivel laboratorio y planta piloto en la degradación del plaguicida comercial Ultracid$^{TM}$ que contenía 40% MD. En el primer proceso experimental utilizaron un reactor de Ace Glass que disponía de una lámpara de mercurio (Hg) de 400 W (Osram, HQL, MBF-U), 350 mL de solución con 25 mg/L de plaguicida y 500 mg/L de $TiO_2$ (Degussa P25). Los resultados demostraron una degradación del 80% del MD en 120 minutos bajo luz UV. El segundo proceso lo realizaron en una planta piloto (Solardetox Acadus 2001, Ecosystem) bajo radiación solar, empleando 4 L de solución con las mismas concentraciones de plaguicida y fotocatalizador. Los resultados indicaron una eliminación de aproximadamente del 92% del MD contenido en el plaguicida comercial Ultracid$^{TM}$ en un tiempo de 280 minutos. La mineralización la definieron a partir de la cuantificación del Carbono Orgánico Disuelto (COD), obteniendo un valor cercano al 25%.

Adicionalmente se describen algunos trabajos relacionados con la modificación de $TiO_2$ con iones lantánidos para la degradación de diversos compuestos orgánicos. El-Bahy *et al*. (2009) prepararon fotocatalizadores $TiO_2$ y Eu-$TiO_2$ a una concentración de 1.0% en peso de europio mediante el método de sol-gel,

posteriormente realizaron la evaluación de la actividad fotocatalítica a partir de la degradación del colorante Azul Directo 53 (AD53). En el proceso experimental emplearon un reactor fotocatalítico que disponía de una lámpara de Xe de 150 W (λ=325 nm), 100 mg/L de AD53 y 250 mg/L de cada fotocatalizador. Los resultados de la degradación del colorante que obtuvieron después de 30 minutos fueron del 86 y 90% al emplear $TiO_2$ y Eu-$TiO_2$ respectivamente.

Chen *et al*. (2011) a partir del método de sol-gel prepararon fotocatalizadores $TiO_2$ y La-$TiO_2$ a diferentes concentraciones de lantano (0.2, 1.0 y 5.0%) y comprobaron su actividad fotocatalítica en la degradación del ingrediente activo organofosforado Metil Paratión (MP). Durante el proceso experimental emplearon un fotorreactor que disponía de una fuente de radiación luz UV (λ=365 nm) proporcionada por una lámpara de Hg de 250 W, 50 mL de solución con 20 mg/L de MP y 2,000 mg/L de cada fotocatalizador (Degussa P25, $TiO_2$ y La/$TiO_2$). Los porcentajes de la degradación del plaguicida que obtuvieron después de 180 minutos fue del 70% con $TiO_2$ (Degussa) y 66% $TiO_2$ (sintetizado), mientras que con los fotocatalizadores modificados al 0.2, 1.0 y 5.0% de lantano fueron del 82, 85 y 53% respectivamente. La mineralización del MP al emplear el La/$TiO_2$ se estimó por cromatografía iónica (CI), obteniendo el ~98.7% después de 240 minutos.

Chen *et al*. (2012) prepararon fotocatalizadores $TiO_2$ y Eu-$TiO_2$ mediante el método de sol-gel, las concentraciones de dopado fueron 0.5 y 1.0% en peso de europio, posteriormente la evaluación fotocatalítica la determinaron con la degradación de

Azul de Metileno (AM). En el proceso experimental utilizaron un reactor tipo batch que disponía de una lámpara de luz UV (λ=365 nm) de 250 W, 250 mL de solución con 20 mg/L de AM y 2,000 mg/L de cada fotocatalizador ($TiO_2$ y Eu-$TiO_2$). Los resultados de la degradación de AM a los 150 minutos fue aproximadamente del 45% al emplear $TiO_2$, mientras que con los fotocatalizadores modificados (Eu-$TiO_2$) al 0.5 y 1.0% de europio fueron del 53 y 56% respectivamente.

Fhoula *et al*. (2018) realizaron la preparación del fotocatalizador Eu-$TiO_2$ por el método de sol-gel con una concentración de 1.0% de europio y evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de Azul de Metileno (AM). En el proceso experimental utilizaron un reactor tipo batch que disponía de una lámpara de luz UV de 75 W (BulBrite), 100 mL de solución con una concentración de 25 mg/L de AM y 500 mg/L de fotocatalizador (Eu-$TiO_2$), obteniendo 90 % de la degradación de AM después de 120 minutos.

Pérez *et al*. (2018) evaluaron la degradación del ingrediente activo Diurón empleando como fotocatalizadores $TiO_2$ (Degussa P25) y Eu-$TiO_2$ bajo radiación UV (λ=254 nm) y solar. En este caso la preparación del fotocatalizador modificado lo realizaron mediante el método de impregnación con concentraciones de 0.3 y 0.5% en peso de europio. Para cada proceso experimental utilizaron 500 mL de solución con una concentración de 40 mg/L de Diurón y 500 mg/L de cada fotocatalizador ($TiO_2$ y Eu-$TiO_2$). Los porcentajes de la degradación del compuesto en 300 minutos bajo radiación de luz UV fue alrededor del 94.5% al emplear $TiO_2$

(Degussa P25), mientras que con los fotocatalizadores modificados (Eu-$TiO_2$) al 0.3 y 0.5% de europio fueron del 94.3 y 95.8% respectivamente. Por otro lado, los porcentajes de la degradación bajo radiación solar fue cerca del 97.2% al emplear $TiO_2$, mientras que con los fotocatalizadores al 0.3 y 0.5% de europio fueron del 97.6 y 98.3% respectivamente.

México es uno de los países que presenta un alto índice de radiación solar aproximadamente todo el año, cuyo valor oscila entre los 5.5 $mW/cm^2$, condición favorable para apostar a la promoción de tecnologías que pueden emplear como fuente de energía la radiación solar (Riveros-Rosas *et al*., 2015), tal es el caso del desarrollo de procesos fotocatalíticos para el tratamiento de aguas residuales contaminados con diferentes compuestos como los plaguicidas (Ramos-Delgado *et al*., 2013; Kushniarou *et al*., 2019). En el presente proyecto se llevó a cabo la incorporación de 0.2 y 0.6% en peso de europio sobre el $TiO_2$ (Evonik P25) mediante el método de impregnación, con la finalidad de modificar las propiedades fotocatalíticas, morfológicas y fotoluminiscentes para favorecer la absorción de la luz visible por parte del fotocatalizador, mismos que se emplearan en la oxidación fotocatalítica del insecticida metidatión (MD) en solución acuosa bajo radiación solar y lámparas UV.

# III. OBJETIVOS

## 3.1. Objetivo general

Degradar el insecticida metidatión (MD) en solución acuosa por medio de la oxidación fotocatalítica utilizando como fotocatalizador $TiO_2$ dopado con europio.

## 3.2. Objetivo específico

1. Modificar el $TiO_2$ con europio por el método de impregnación.
2. Determinar las propiedades físicas, químicas y ópticas del fotocatalizador $TiO_2$ dopado con europio ($Eu_2O_3/TiO_2$).
3. Evaluar la actividad fotocatalítica del $Eu_2O_3/TiO_2$ en la degradación del insecticida metidatión en solución acuosa.

# IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo incluye la descripción del método de impregnación y las respectivas técnicas de caracterización aplicados a los diferentes fotocatalizadores ($TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$), así como las condiciones experimentales del proceso de oxidación fotocatalítica del insecticida metidatión en solución acuosa bajo radiación con lámparas ultravioleta (UV) y solar. La Figura 2, describe de manera general la metodología experimental:

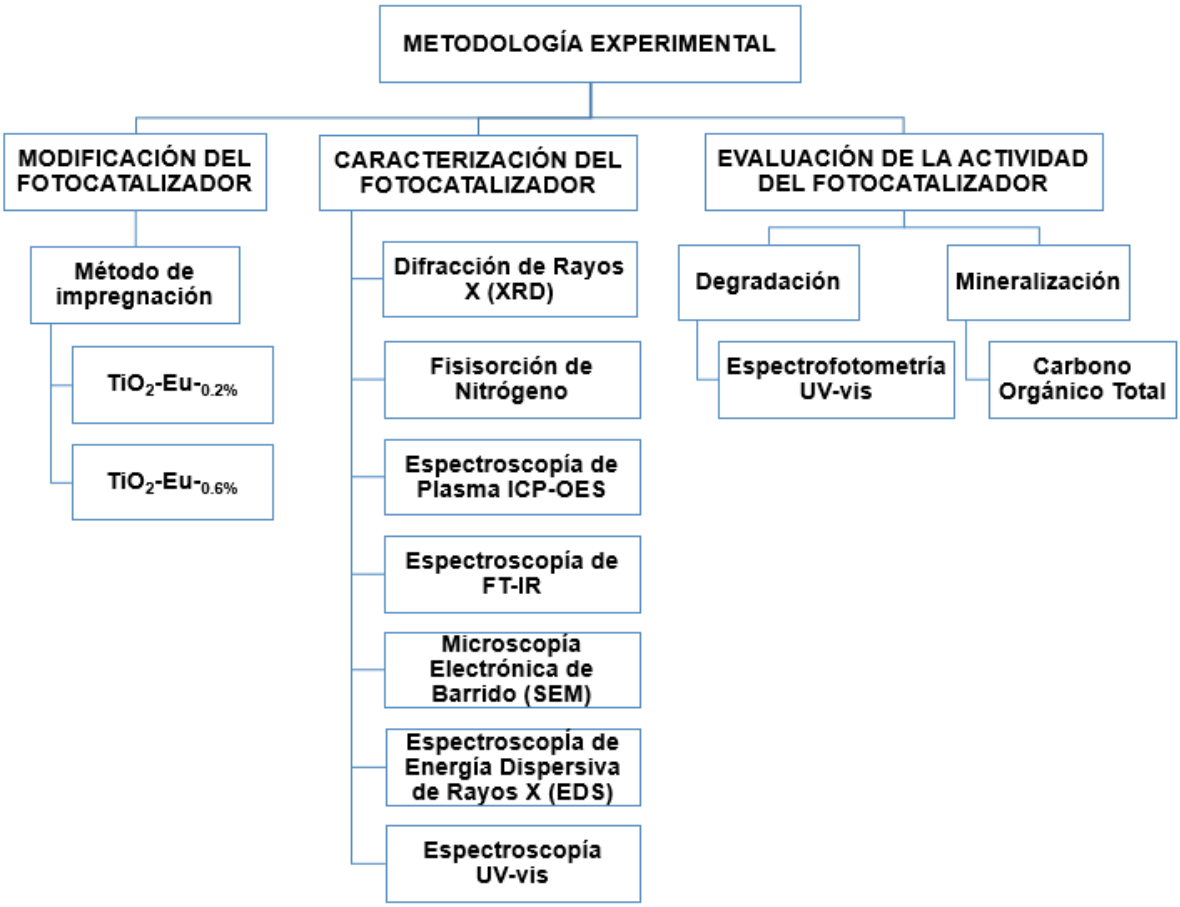


Figura 2. Metodología experimental

## 4.1. MODIFICACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

La incorporación de europio en el $TiO_2$ (Evonik P25) se realizó por el método de impregnación (Leostean *et al*., 2013; Pérez *et al*., 2018). Para la modificación del $TiO_2$ con 0.2% en peso de europio, se disolvió 0.0111 g de acetato de europio (III) hidratado ($Eu(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$, 99.9 %, Sigma-Aldrich) en 50 mL de agua destilada (Genexx Med) manteniendo una agitación constante por 30 minutos. La solución anterior se mezcló con 1 g de $TiO_2$ (Evonik) y se mantuvo en agitación por 1 hora a temperatura ambiente (~35ºC), posteriormente se llevó a un proceso de secado a 70°C por 8 horas. El material sólido se trituró en un mortero hasta obtener un polvo fino, para después ser calcinado en una mufla (Terlab) a 550°C por 4 horas empleando una rampa de calentamiento de 5 ºC/min y finalmente fue etiquetado como $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$. Para preparar el fotocatalizador a 0.6% de europio se utilizó el procedimiento anterior, utilizando 0.0228 g de $Eu(CH_3CO_2)_3$ con 1 g de $TiO_2$ y fue etiquetado como $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$, en tanto la muestra de $TiO_2$ Evonik P25 considerada como referencia en la experimentación se denotó como $TiO_2$-$_{P25}$.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

### 4.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización estructural e identificación de las fases cristalinas de cada fotocatalizador ($TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$), se obtuvo mediante la técnica

de DRX, realizada en el Laboratorio del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). En la medición se utilizó un difractómetro de rayos-X (Panalytical Empyrean) con una fuente de radiación Cu Kα (λ=0.15406 nm) y bajo condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA. Los patrones de DRX experimentales se registraron desde el intervalo de 5 a 90º en la escala dos theta (2θ), con un tamaño de paso de 0.033º y un tiempo por paso de 59.69 segundos. Mediante el uso de la base de datos del archivo de difracción de polvo (PDF, Powder Diffraction File) se identificaron las reflexiones asociados a las fases cristalinas. Posteriormente, se realizó la estimación del contenido de anatasa ($F_A$) y rutilo ($F_R$) en cada uno de los fotocatalizadores con la aplicación de la Ecuación 1 y Ecuación *2*:

$$\mathrm{F_A} = \left[\frac{(0.79)(\mathrm{I}_A)}{\mathrm{I}_R + (0.79)(\mathrm{I}_A)}\right][100] \qquad \text{Ecuación 1}$$

$$\mathrm{F_R} = \left[\frac{1}{\frac{\mathrm{I}_R + (0.79)(\mathrm{I}_A)}{\mathrm{I}_R}}\right][100] \qquad \text{Ecuación 2}$$

En este caso $I_A$ e $I_R$ son las intensidades de los picos de DRX seleccionadas para la anatasa y rutilo respectivamente (Raj y Viswanathan, 2009). Para finalizar, se determinó el tamaño de cristalito (fase anatasa) de cada fotocatalizador aplicando la expresión de Debye-Scherrer, según la Ecuación 3 (Kibombo *et al*., 2013):

$$\mathrm{D} = 0.89\lambda/\beta\cos\theta \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde la D corresponde al tamaño de cristalito obtenido a partir de la sustitución de la longitud de onda de la radiación Cu Kα (λ), ancho del pico de absorción a media altura de la fase anatasa ($\beta_A$) y ángulo máximo (θ) en el que se produce la difracción (Machado y Santana, 2005; Chen *et al*., 2012; Wang *et al*., 2012; Kibombo *et al*., 2013; Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018).

### 4.2.2. Fisisorción de nitrógeno ($N_2$)

Las pruebas de fisisorción de nitrógeno ($N_2$) se realizaron a una temperatura de 77.35 K, utilizando el equipo de caracterización superficial Quantachrome modelo Autosorb-1, perteneciente al Laboratorio del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). Previo a las pruebas de fisisorción, las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a 150°C por 12 horas al vacío con la finalidad de que los poros de los fotocatalizadores quedaran libres de residuo de agua o gases adsorbidos. Ésta técnica permitió estimar las propiedades texturales (área superficial, volumen y tamaño de poro) de cada una de las muestras en polvo de $TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$.

El área superficial se determinó por el método de multipunto Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de los isotermas de adsorción de $N_2$ en los intervalos de presión relativa ($P/P_0$) de 0.05 a 0.3 (Machado y Santana, 2005; Wang *et al*., 2012; Chen *et al*., 2012; Kibombo *et al*., 2013; Huang *et al*., 2018). El volumen se estimó a partir de la adsorción de nitrógeno $N_2$ a una presión relativa de ~0.99 (Wang *et al*., 2012;

Kibombo *et al*., 2013). Para la distribución de tamaño de poro (DTP) representada a partir de la isoterma de desorción se aplicó el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Machado y Santana, 2005; Kibombo *et al*., 2013; Wang *et al*., 2012; Huang *et al*., 2018; Liu *et al*., 2005) e incluso permitió la estimación del tamaño de poro de cada material (Kibombo *et al*., 2013; Yang y Gao, 2004; Patchaiyappan *et al*., 2016).

### 4.2.3. Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La cuantificación de la concentración de europio impregnado en los fotocatalizadores modificados ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$), se determinó por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Luo *et al*., 2008; Zhang *et al*., 2011; Zalas *et al*., 2012). El análisis se realizó en el Laboratorio del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV).

### 4.2.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se realizó en un intervalo de 350 a 4000 $cm^{-1}$ utilizando el espectrofotómetro IR (PerKinElmer Frontier FT-IR) del Laboratorio Integrado de Aprovechamiento Energético Sustentable (Subproyecto de infraestuctura, proyecto 266632), con la finalidad de obtener los registros de forma gráfica y poder identificar los grupos funcionales principales de cada de fotocatalizador en estudio ($TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) (Li *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014; Khade *et al*., 2017).

### 4.2.5. Microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS)

La morfología y estimación de la composición química de los fotocatalizadores en estudio, se realizaron a través de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los análisis SEM-EDS, se realizaron en las instalaciones del Laboratorio del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). La observación de la morfología de los materiales se determinó con el microscopio Nova NanoSEM 200, marca FEI, considerando un voltaje de aceleración de 10-15 kV en modo de bajo vacío y utilizando un detector Helix. La obtención de la información sobre la composición química mediante EDS, se dispuso del espectrómetro INCA X-Sight, marca Oxford Instruments, estableciendo una distancia de trabajo de 5.5 mm y un voltaje de 15 kV (Wang *et al*., 2012; Kibombo *et al*., 2013; Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018).

### 4.2.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía UV-vis se realizó con el espectrofotómetro PerKinElmer UV/vis Lambda 365 del Laboratorio Integrado de Aprovechamiento Energético Sustentable (Subproyecto de infraestuctura, proyecto 266632). Las mediciones de la absorbancia se registraron de 200 a 800 nm para cada tipo de fotocatalizador. Posteriormente, el estrecho de banda prohibida se estimó mediante el método gráfico de Tauc, considerando la Ecuación 4 (Stefan *et al*., 2013; Saif *et al*., 2014):

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - Eg) \qquad \text{Ecuación 4}$$

En este caso la variable *α* corresponden al coeficiente de absorción, *hv* es la energía del fotón, *A* representa una constante de absorción para una transición directa y *Eg* indica la banda de energía. Los valores de *hv* y *α* se calcularon a partir de la Ecuación 5 y Ecuación 6.

$$\alpha = (2.303)(\text{Absorbancia})/t \qquad \text{Ecuación 5}$$

$$hv = \frac{1239.6}{\lambda} \qquad \text{Ecuación 6}$$

La *t* es la longitud de la trayectoria de la luz en la que tiene lugar la absorbancia de la muestra y λ es la longitud de onda. La gráfica se estableció a partir de la relación de los valores entre *hv* y $(\alpha hv)^2$, asignados al eje de las abscisas (x) u ordenadas (y) respectivamente. Posteriormente, se realizó la extrapolación de la región lineal en la borde absorción generada hacia la intersección con *hv*, donde el valor del coeficiente de absorción es cero.

El valor obtenido de la intersección en *hv* corresponde al estrecho de banda prohibida (Eg) para cada fotocatalizador ($TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$), cuya unidad de medida es el electronvoltio (eV) (Kibombo *et al*., 2013; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018; Wang *et al*., 2012).

## 4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL FOTOCATALIZADOR

### 4.3.1. Diseño experimental

La actividad fotocatalítica del $TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$, se determinó a partir de la reacción de la degradación del insecticida MD ($C_6H_{11}N_2O_4PS_3$, 95 %, Sigma-Aldrich) en solución acuosa. Para el cual se emplearon dos sistemas de reacción tipo batch a escala laboratorio, el primero utilizó como fuente de radiación lámparas UV (fotocatálisis UV) y el segundo la energía solar (fotocatálisis solar). Las pruebas experimentales se establecieron al considera como variables de entrada a la concentración del MD (10 y 15 mg/L) y el tipo de fotocatalizador ($TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) en la solución, cuya concentración fue de 1 g/L como se observa en el Cuadro 4. Las variables de respuesta se asociaron al porcentaje de degradación y mineralización del insecticida MD.

Cuadro 4. Diseño de experimentos

| Fase experimental | No. de prueba | Concentración del fotocatalizador (g/L) | Tipo de fotocatalizador | Plaguicida (mg/L) |
|---|---|---|---|---|
| Fotólisis (solar o UV) | 1 | 0.0 | Sin fotocatalizador | 10.0 |
| | 2 | 0.0 | | 15.0 |
| Fotocatálisis (solar o UV) | 3 | 1.0 | $TiO_2$-$_{P25}$ | 10.0 |
| | 4 | 1.0 | $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ | 10.0 |
| | 5 | 1.0 | $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ | 10.0 |
| | 6 | 1.0 | $TiO_2$-$_{P25}$ | 15.0 |
| | 7 | 1.0 | $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ | 15.0 |
| | 8 | 1.0 | $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ | 15.0 |

En la fase experimental se incluyó pruebas de adsorción de MD (15 mg/L) con la adición de fotocatalizador $TiO_2$-P25 pero en ausencia de radiación (control en oscuridad) y la exposición de soluciones de MD bajo radiación UV sin añadir algún tipo de fotocatalizador como control en blanco (fotolisis UV) (Huang *et al*., 2018).

### 4.3.2. Sistema de reacción para fotocatálisis UV

El sistema de reacción constó de un cilindro externo de acero inoxidable de 80 cm de altura y 37 cm diámetro. En su pared interna tenía instalado verticalmente 4 lámparas UV Purikor de 16 W (λ= 254 nm). Así mismo, en la parte inferior central del sistema se colocaba el reactor batch (vaso de precipitado Pyrex de 50 mL) acoplado a una parrilla de agitación para la suspensión del fotocatalizador (Figura 3). El volumen de trabajo fue de 15 mL considerando 10 o 15 mg/L de MD.

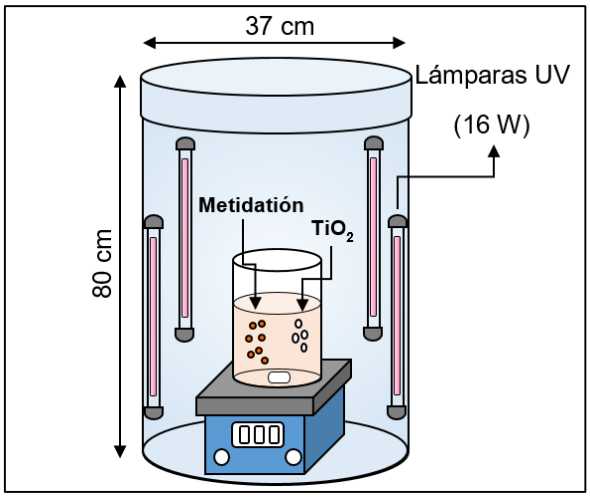


Figura 3. Sistema de reacción para fotocatálisis UV

Fuente: Elaboración propia

### 4.3.3. Sistema de reacción para fotocatálisis solar

Para el sistema de reacción de fotocatálisis solar se utilizó un vaso de precipitado Pyrex de 50 mL (reactor tipo batch) y una parrilla de agitación. El reactor se instaló al aire libre entre las 11:30 a 13:30 horas, permitiendo la incidencia de la radiación solar a la solución (Figura 4). Cabe señalar que se realizó la medición de la radiación ultravioleta A (UVA) utilizando el equipo Ultraviolet Light Meter, Modelo 3253MX.

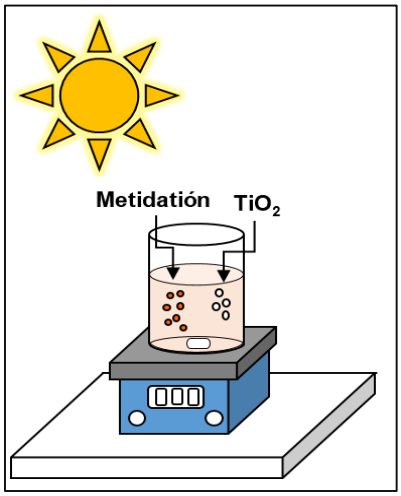


Figura 4. Sistema de reacción para fotocatálisis solar
Fuente: Elaboración propia

### 4.3.4. Degradación del insecticida metidatión (MD)

El inicio de esta etapa consistió en identificar la longitud de onda (λ) del compuesto (absorbancia máxima), para el cual se preparó soluciones a diferentes concentraciones (1 a 15 mg/L) y se analizaron en el espectrofotómetro UV-1800PC

desde 190 a 300 nm. Posteriormente, se realizó una curva de calibración a partir de las diferentes concentraciones de MD con sus respectivos datos de absorbancias obtenidas a la longitud de onda identificada. La expresión matemática (Ecuación 7) resultante de la curva de calibración se despeja para la determinación de la concentración del MD en solución (*x*), la cual es obtenida a partir de la sustitución del valor de la absorbancia (*y*) de las muestras de reacción, m (pendiente) y b (valor del punto de origen de la recta).

$$\boldsymbol{x} = \frac{\boldsymbol{y}}{\boldsymbol{m}} - \boldsymbol{b} \qquad \text{Ecuación 7}$$

En cada fase experimental se vertió 15 mL de solución en el reactor batch de acuerdo a las concentraciones de MD descritas en el Cuadro 4. Al final de cada prueba experimental, cada una de las muestras de reacción se filtraron a través de una membrana de nitrocelulosa (Millipore, 0.22 µm) y se depositaron en frascos de vidrio de color ámbar. El porcentaje de degradación del insecticida metidatión (MD) en solución acuosa se obtuvo a partir de la Ecuación 8 (El-Bahy *et al*., 2009):

$$\text{Degradación del MD } (\%) = \left[\frac{(\mathrm{C_0} - \mathrm{C_t})}{\mathrm{C_0}}\right][100] \qquad \text{Ecuación 8}$$

Donde $C_0$ correspondió a la concentración inicial del MD (10 o 15 mg/L) y $C_t$ se asoció a la concentración final de cada muestra de reacción en un instante de tiempo. Las concentraciones se obtuvieron a partir de la medición de las

absorbancias (inicial y final) y su relación lineal con la ecuación de la curva de calibración. Por otro lado, el grado de mineralización de las muestras de reacción se obtuvo a través del disminución del carbono orgánico total (COT), analizado en el equipo TOC-V SHC Marca Shimadzu, ubicado en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Tecnológico de Nuevo León-TNM. Para la estimación del porcentaje de mineralización del insecticida metidatión (MD) se empleó la Ecuación 9 (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007):

$$\text{Mineralización del MD } (\%) = \left[\frac{(\mathrm{COT_0} - \mathrm{COT_t})}{\mathrm{COT_0}}\right][100] \qquad \text{Ecuación 9}$$

El $COT_0$ correspondió a la concentración inicial de carbono orgánico total presente en la soluciones de MD (10 o 15 mg/L) y la $COT_t$ fue la concentración resultante de carbono orgánico total en cada muestra de reacción en un instante de tiempo.

# V. RESULTADOS

## 5.1. MODIFIACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

Los fotocatalizadores modificados ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) correspondieron a un polvo fino de color blanco, semejante al $TiO_2$ Evonik P25 (Figura 5).

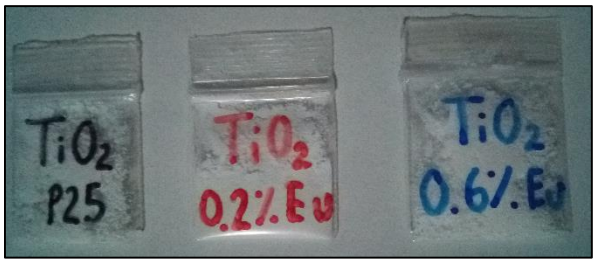


Figura 5. Fotocatalizador puro y modificados con europio

## 5.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

### 5.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX experimentales de cada fotocatalizador se muestran en la Figura 6. En el patrón del $TiO_2$-$_{P25}$ se observan picos con intensidades centradas en 2θ = 25.31º, 36.97º, 37.79º, 38.56º, 48.03º, 53.91º, 55.04º, 62.11º, 62.70º, 68.84º, 70.25º y 75.04º relacionados con los planos [101], [103], [004], [112], [200], [105], [211], [213], [204], [116], [220] y [215] respectivamente, mismas que corresponde a la fase anatasa de acuerdo a la ficha PDF No. 01-084-1285. Por otra parte, se

identificaron picos centrados en 2θ = 27.43º, 36.07º, 41.24º, 44.03º, 54.30º y 56.61º asociados a los planos [110], [101], [111], [210], [211] y [220] respectivamente, los cuales corresponden a la fase rutilo de acuerdo a la ficha PDF No. 01-079-6031.

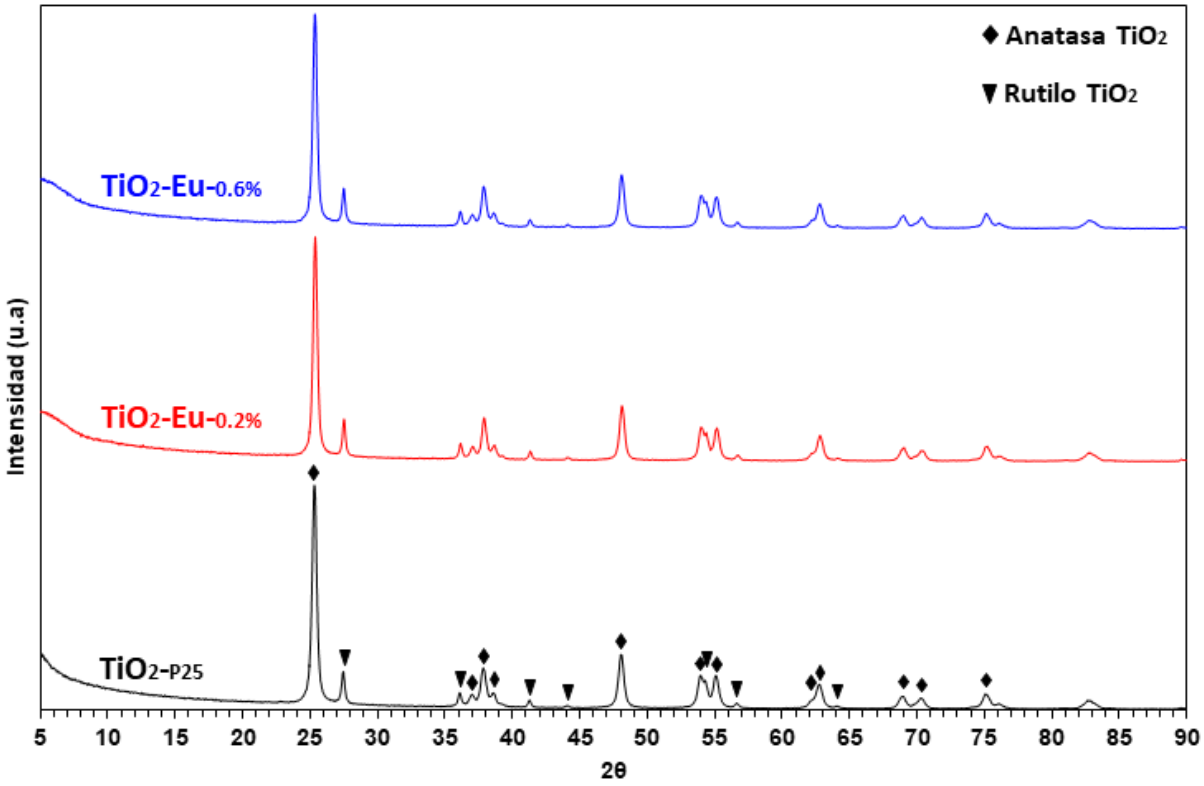


Figura 6. Patrones de DRX del fotocatalizador puro y modificados con europio

En los patrones de DRX de los fotocatalizadores modificados se identificaron los mismos picos relacionados a la fase anatasa y rutilo. Sin embargo, en la Figura 7 se puede observar ligeros estrechamientos y desplazamientos del pico principal de la fase anatasa y rutilo hacia una posición con mayor valor en 2θ, lo cual podría relacionarse con la transformación de las fases cristalinas acompañado del crecimiento del tamaño de cristalito del fotocatalizador derivado del proceso de

calcinación a 550°C (Wang *et al*., 2012; Cabrera *et al*., 2000; Kibombo *et al*., 2013; Leostean *et al*., 2013; El-Bahy *et al*., 2009).

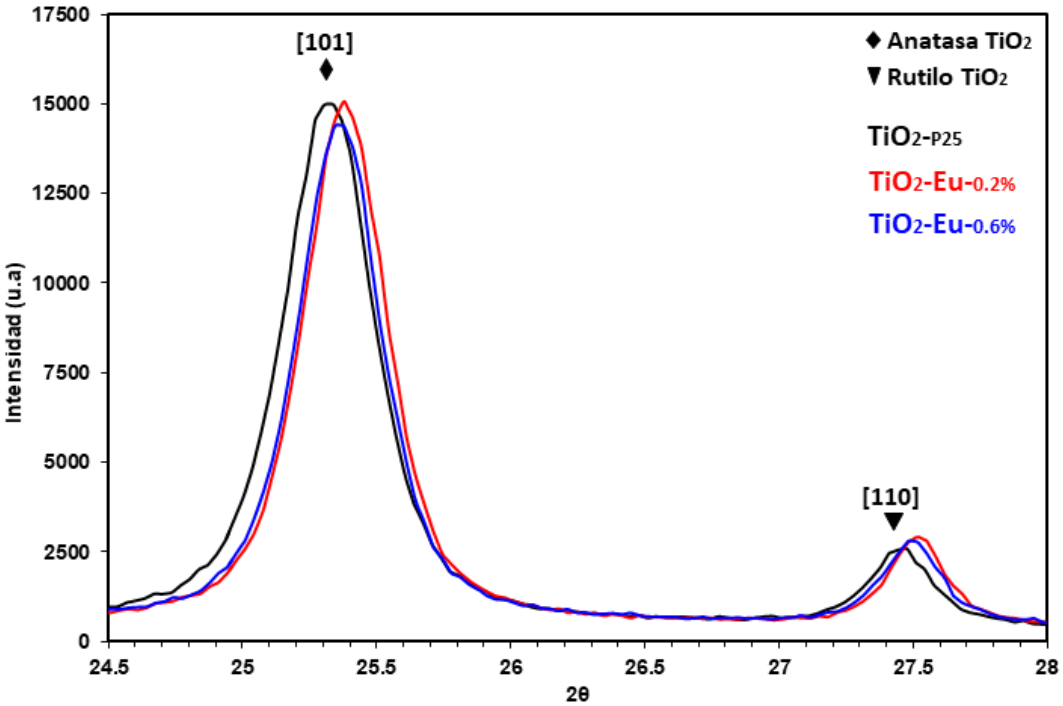


Figura 7. Pico de difracción de la fase anatasa de los fotocatalizadores

El Cuadro 5, indica la posición de los picos principales y el valor de estrechamiento que se asoció a $\beta_A$. Además, se incluyen las estimaciones de contenido de anatasa ($F_A$), rutilo ($F_R$) y tamaño del cristalito (D) de los fotocatalizadores.

Cuadro 5. Contenido de las fases cristalinas y tamaño de cristalito

| **Fotocatalizador** | **2θ** | | **$\beta_A$** | **$F_A$ (%)** | **$F_R$ (%)** | **D (nm)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **[101]** | **[110]** | | | | |
| $TiO_2$-P25 | 25.31 | 27.43 | 0.4426 | 82.4 | 17.6 | 18.19 |
| $TiO_2$-Eu-0.2% | 25.38 | 27.51 | 0.4086 | 80.7 | 19.3 | 19.71 |
| $TiO_2$-Eu-0.6% | 25.36 | 27.49 | 0.4102 | 80.3 | 19.7 | 19.63 |

De acuerdo al Cuadro 5, los fotocatalizadores $TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ correspondieron a una mezcla compuesta de anatasa y rutilo. Los porcentajes de composición estuvieron acorde a la proporción señalada como óptima para las reacciones fotocatalíticas, cuya relación es 80 y 20 % de anatasa y rutilo respectivamente (Machado y Santana, 2005; Ohtani et al., 2010; Leostean *et al*., 2013). Cabe mencionar que la preservación de la composición de las fases en los fotocatalizadores modificados con europio se obtuvo a partir del control de la temperatura de calcinación a 550 °C (Kibombo *et al*., 2013; Leostean *et al*., 2013; El-Bahy *et al*., 2009), ya que a temperaturas mayores a 600°C se puede inducir a la transformación completa de la fase anatasa a rutilo (Wang *et al*., 2012, Machado y Santana, 2005; Li *et al*., 2013). Así mismo, en el Cuadro 5 se puede apreciar que los fotocatalizadores modificados en comparación con el $TiO_2$-$_{P25}$, presentaron un ligero incremento de ~2% y ~1.5 nm en el contenido de rutilo y tamaño de cristalito respectivamente. Lo que demuestra que la impregnación de europio sobre el $TiO_2$ mejoró la estabilidad térmica de los materiales al evitar la transformación de la fase anatasa a rutilo de forma considerable (Kibombo *et al*., 2013; Leostean *et al*., 2013; El-Bahy *et al*., 2009) y minimizó el efecto del crecimiento del tamaño de cristalito (El-Bahy *et al*., 2009; Saif y Abdel-Mottaleb, 2007, Wang *et al*., 2009; Saif *et al*., 2014). Lo anterior, puede ser atribuido a la dispersión de los iones de europio ($Eu^{3+}$) sobre la superficie del material de soporte en lugar de ocupar sitios en la estructura cristalina del mismo (El-Bahy *et al*., 2009; Kibombo *et al*., 2013; Huang *et al*., 2018; Yin *et al*., 2007), ya que se ha reportado que los iones del titanio IV ($Ti^{4+}$) difícilmente pueden ser sustituidos por los iones de europio III ($Eu^{3+}$), particularmente por la

diferencia que existe entre el radio iónico del europio (~0.0947 nm) y titanio (~0.0605 nm), lo que evita la incorporación efectiva del elemento lantánido en la red cristalina del $TiO_2$ (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Kibombo *et al*., 2013; Huang *et al*., 2018). Se puede destacar que el aumento del porcentaje de europio a 0.6%, contribuyó a que el tamaño del cristalito disminuyera de 19.71 a 19.63 nm. Finalmente se puede deducir que la incorporación de europio sumado al proceso de calcinación propiciaron un efecto sinérgico en la estructura y aumento en la cristalización de los materiales (Kibombo *et al*., 2013; Chen *et al*., 2012; Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018; Wang *et al*., 2009; Leostean *et al*., 2013). En los espectros de DRX no se detectaron picos relacionados al europio, lo cual está relacionado a los bajos porcentajes empleados en la modificación del $TiO_2$ (Khade et al., 2017; Huang et al., 2018; El-Bahy et al., 2009).

### 5.2.2. Fisisorción de nitrógeno ($N_2$)

Los resultados obtenidos por la técnica de fisisorción de $N_2$ se muestran a partir de las isotermas de adsorción-desorción de cada fotocatalizador (Figura 8, Figura 9 y Figura 10). Considerando la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) los fotocatalizadores $TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ presentaron isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ de tipo IV, característico de los materiales mesoporosos (tamaños de poro entre 2-50 nm) (Wang *et al*., 2012; Yu *et al*., 2006; Liu *et al*., 2005; Yin *et al*., 2007; Kibombo *et al*., 2013).

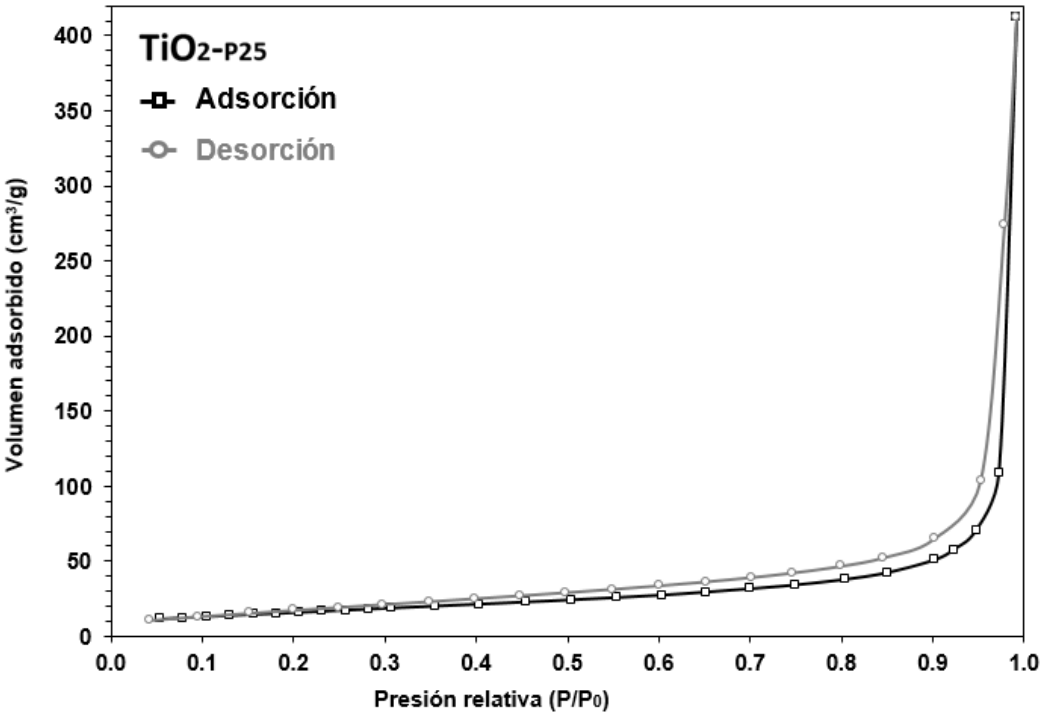


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del $TiO_2$-P25

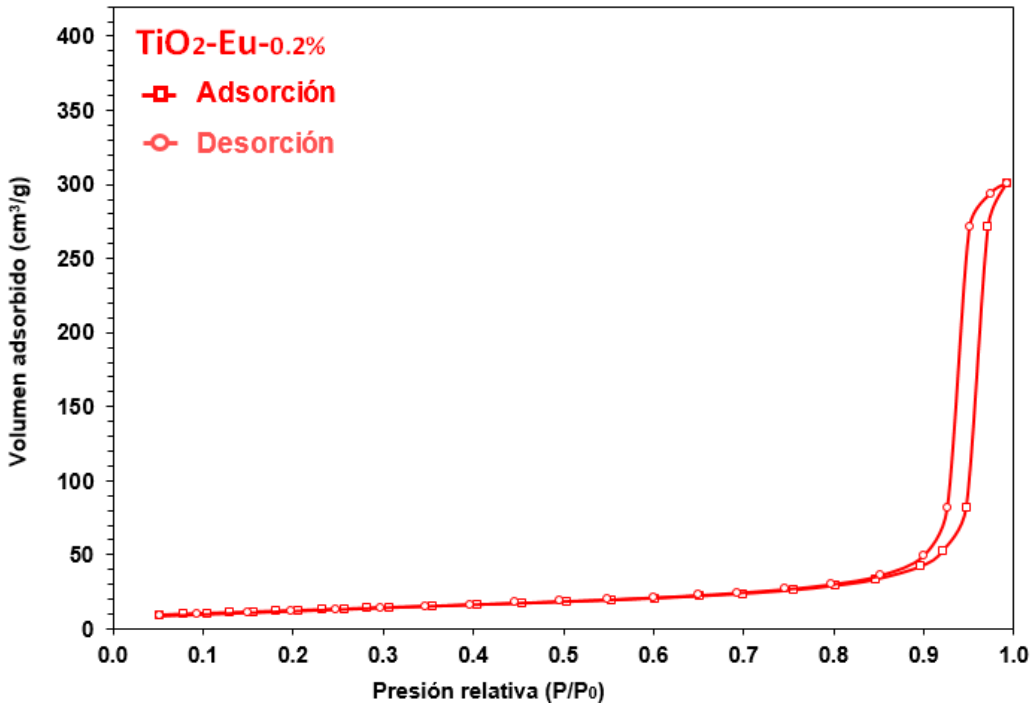


Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del $TiO_2$-Eu-0.2%

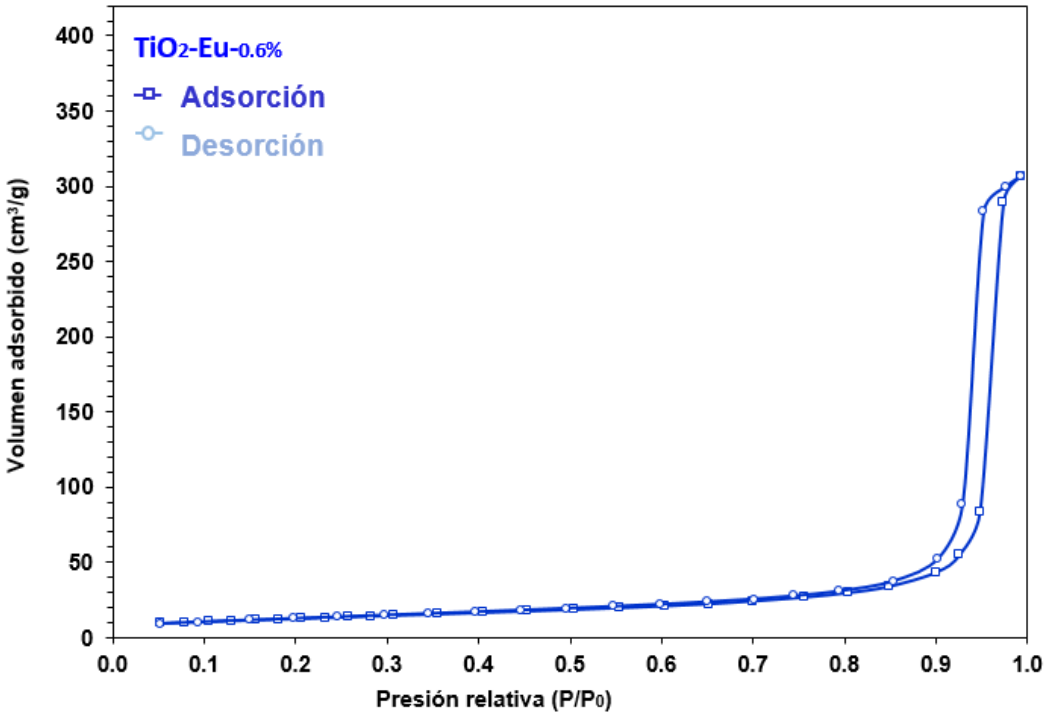


Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ del $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$

Sin embargo, las ramas de las isotermas cercanas a una presión relativa $P/P_0 \approx 1$ indican la presencia de macroporos (tamaño de poro >50 nm) en cada uno de los fotocatalizadores (Wang *et al*., 2012; Yu *et al*., 2006). De acuerdo a las isotermas, el $TiO_2$-$_{P25}$ exhibió una adsorción de $N_2$ de 412 $cm^3/g$ a una $P/P_0 \approx 1$, mientras que el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ alcanzaron valores de 301 y 307 $cm^3/g$ respectivamente, lo que demuestra que la dispersión del europio bloqueo los poros del material de soporte, por lo tanto, presentaron menor porosidad y capacidad de adsorción-desorción (Almeida *et al*., 2016; Vargas *et al*., 2015; Wang *et al*., 2012; Machado y Santana, 2005; Pérez *et al*., 2019; Huang *et al*., 2018). La isoterma de desorción del $TiO_2$-$_{P25}$ exhibió un ciclo de histéresis de tipo H3 o B (Wang *et al*., 2012; Yu *et al*., 2006), lo que indica que se trata de un material constituido por partículas

aglomeradas con una geometría de poros en forma de hendidura abierta con paredes paralelas o a capilares de cuerpos anchos con cuellos cortos y estrechos, irregulares y tamaño uniforme (Yurdakal *et al*., 2019; Leofanti *et al*., 1998). Mientras que la histéresis de los fotocatalizadores modificados ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) correspondieron al tipo H1 o A (Liu *et al*., 2005; Yin *et al*., 2007; Borlaf *et al*., 2014; Pérez *et al*., 2019), cuya característica es que las ramas de adsorción y desorción permanecen paralelas entre sí a presiones relativas intermedias. Este tipo de histéresis se puede asociar a geometrías de capilares de cilindros abiertos por los dos extremos o a capilares en forma de “tintero” con cuerpo de poro ancho, cuello corto y estrecho, además, está relacionado con materiales formados por partículas aglomeradas de forma esférica (Borlaf *et al*., 2014; Yurdakal *et al*., 2019). En la Figura 11, se muestra la geometría de poros para la histéresis tipo H1 y H3 (Tang *et al*., 2015).

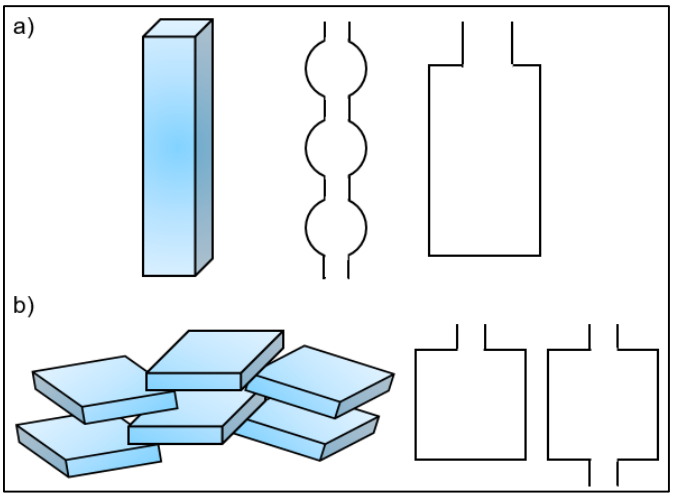


Figura 11. Estructuras de poro posibles

a) Histéresis H1 e b) Histéresis H3

Por lo tanto, se puede mencionar que la adición de europio por el método de impregnación y el proceso de calcinación (550 °C) modificaron la forma interna de los poros (Borlaf *et al*., 2014). El Cuadro 6, proporciona los valores del área superficial (método BET), volumen y tamaño de poro (método BJH). El valor del área superficial del fotocatalizador comercial $TiO_2$-$_{P25}$ es de 59.06 $m^2/g$, resultado que está de acuerdo con el intervalo reportado en la literatura de 50 a 60 $m^2/g$ (Surolia *et al*., 2007; Milićević *et al*., 2015; Pérez *et al*., 2018), mientras que en el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ disminuyó a 44.22 y 45.49 $m^2/g$ respectivamente (Pérez *et al*., 2018). De igual manera, el volumen de poro de los materiales impregnados con europio disminuyó alrededor de un 26% en comparación con el del $TiO_2$-$_{P25}$ que obtuvo un valor de 0.639 $cm^3/g$. Por el contrario, el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ presentaron incrementos en los tamaños de poro a 34.5 y 35.1 nm respectivamente, esto en comparación con el $TiO_2$-$_{P25}$ que contaba con 2.18 nm.

Cuadro 6. Propiedades texturales de los fotocatalizadores

| **Propiedad textural** | **Fotocatalizador** | | | **Unidad** |
|---|---|---|---|---|
| | **$TiO_2$-$_{P25}$** | **$TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$** | **$TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$** | |
| Área superficial (BET) | 59.06 | 44.22 | 45.49 | $m^2/g$ |
| Volumen de poro (BJH) | 0.639 | 0.466 | 0.474 | $cm^3/g$ |
| Tamaño de poro (BJH) | 2.181 | 34.54 | 35.09 | nm |
| Clasificación de poro | Mesoporo | Mesoporo | Mesoporo | |

La disminución del área superficial e incremento del tamaño de poro de los fotocatalizadores modificados podría atribuirse al proceso de sinterización intercristalina (transformación de las fases) de las partículas de los polvos (Machado

y Santana, 2005; Yurdakal *et al*., 2019; Borlaf *et al*., 2014), efecto que conduce a la coalescencia de poros pequeños y promueve la formación de otros de mayor tamaño, causando de esta manera que el área superficial disponible del $TiO_2$ dopado con europio disminuya (Wang *et al*., 2012; Borlaf *et al*., 2014; Pérez *et al*., 2019; Anandan *et al*., 2012; Hassan *et al*., 2019). La disminución del volumen se le puede adjudicar al hecho de que el europio quedó dispersado en la superficie y depositado parcialmente dentro de los poros del material del soporte, causando de esta manera la saturación parcial de los poros más pequeños con tamaños de 2 a 10 nm (Chen *et al*., 2009; Zhu *et al*., 2013; Surolia *et al*., 2007), por otra parte, podría ser indicativo del colapso de algunos poros durante el proceso de calcinación y de esta manera disminuyeron los espacios disponibles (Hassan *et al*., 2019; Wang *et al*., 2012). La Figura 12, muestra la distribución de tamaño de poro de cada fotocatalizador. El $TiO_2$-$_{P25}$ tiene una distribución de tamaño de poro bimodal, puesto que exhibe una curva muy estrecha en la región de mesoporo de 2 a 10 nm, con un pico muy sobresaliente que nos indica que dicho fotocatalizador posee un diámetro de poro máximo de ~2 nm. La otra curva es más amplia y va desde los 12 a 161 nm, lo que demuestra que este material está constituido por mesoporos y macroporos (Wang *et al*., 2012; Yu *et al*., 2006; Yu y Ran, 2011). En cambio la distribución de tamaño de poro en los fotocatalizadores modificados es monomodal, la curva se aprecia desde los 10 a 60 nm. En este caso los picos sobresalientes indican un diámetro de poro máximo de ~34.54 nm y ~35.09 nm para el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ respectivamente, obteniendo como resultado una mayor cantidad de mesoporos y menor de macroporos en dichos materiales (Liu *et al*., 2005;

Kibombo *et al*., 2013; Yu y Ran, 2011). Adicionalmente, la tendencia lineal entre los 2 a 10 nm y 60 a 165 nm, indica que ocurre una disminución en el volumen de poro a medida que fueron impregnados con europio (Wang *et al*., 2012; Yu *et al*., 2006; Huang *et al*., 2018).

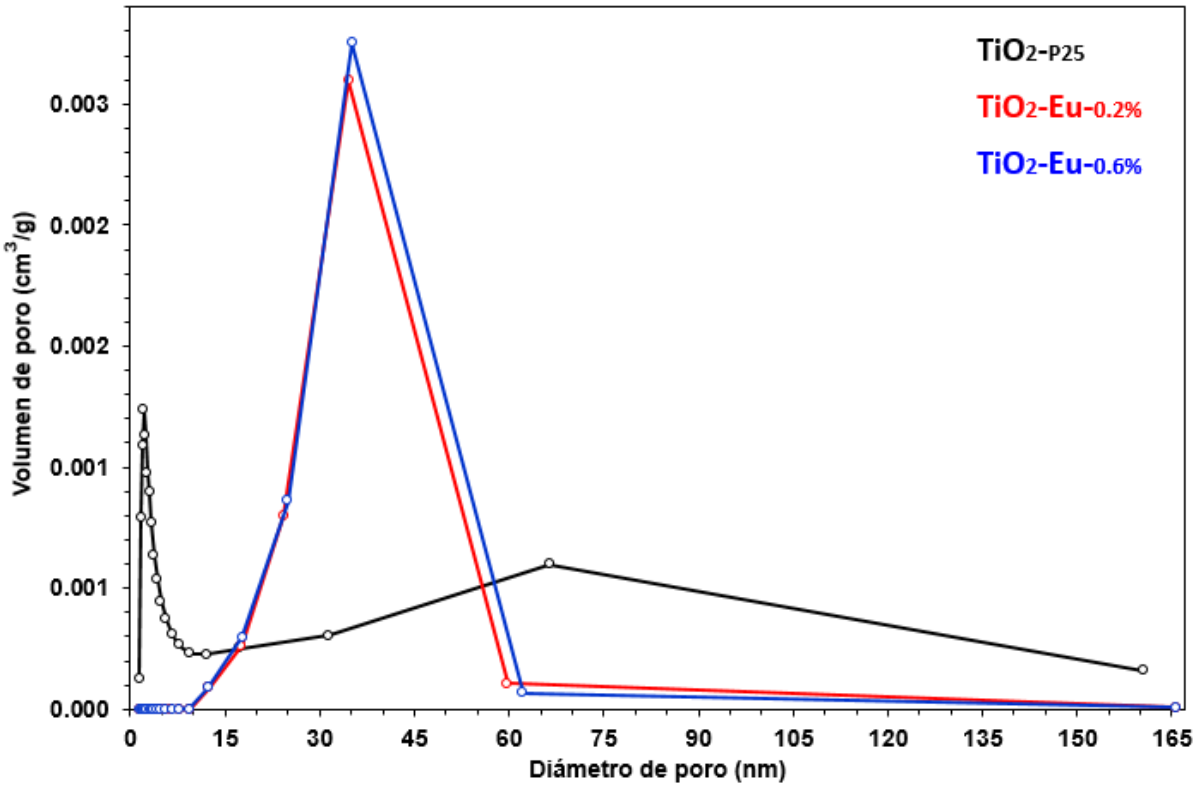


Figura 12. Distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores

### 5.2.3. Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Los resultados del análisis ICP-OES, indicaron que la proporción de europio impregnado en el $TiO_2$ Evonik P25 (soporte) fue de 0.116 y 0.4% en el el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ respectivamente.

### 5.2.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura 13 muestra los espectros de FT-IR de los diferentes fotocatalizadores, en los cuales se identificaron dos grupos funcionales principales (O-H y Ti-O).

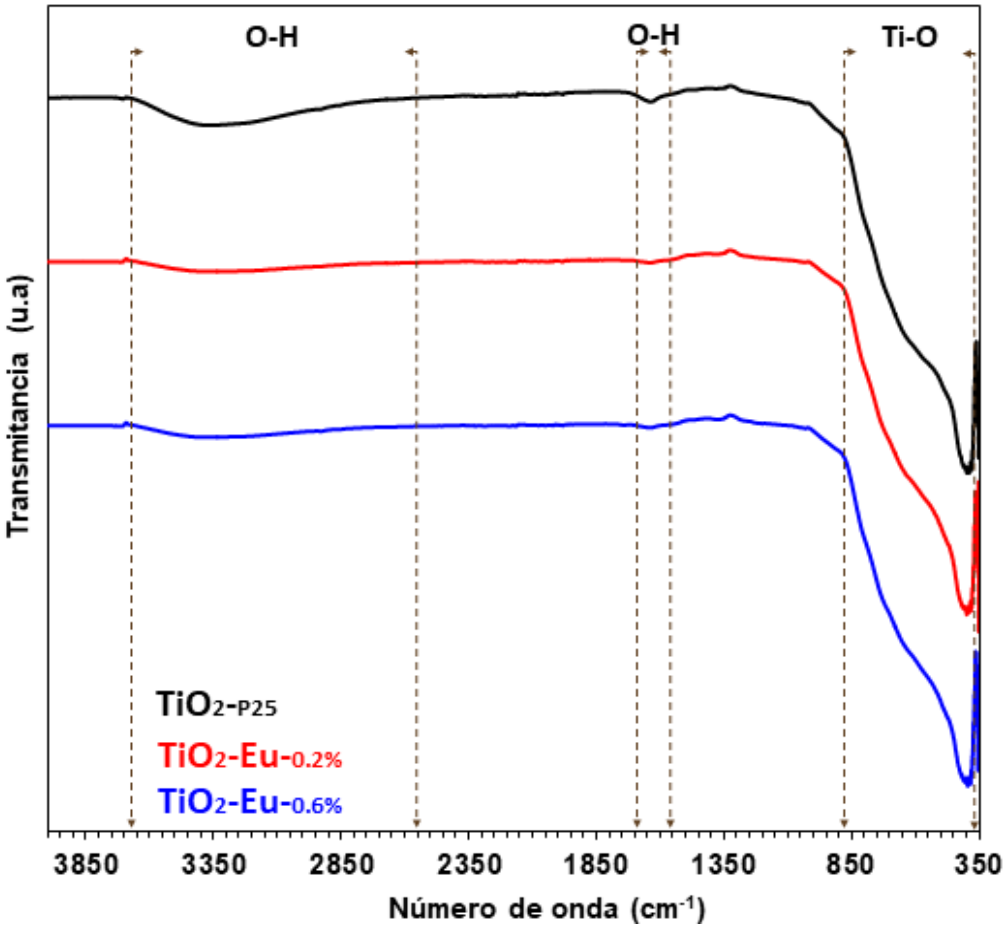


Figura 13. Espectros de FT-IR de los fotocatalizadores

La Figura 14 exhibe una banda de 365 a 885 $cm^{-1}$ con una señal intensa a los 400 $cm^{-1}$, característica de las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O (Wang *et al*., 2012; Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Leostean *et al*., 2013) y que puede

relacionarse a la fase de anatasa del $TiO_2$ (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Tang *et al*., 2012). La disminución de la intensidad (mayor estiramiento) de esta misma banda en los espectros de los fotocatalizadores modificados ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$), podría asociarse a la transformación de la fase anatasa a rutilo (Li *et al*., 2013). En los espectros de FT-IR de los fotocatalizadores modificados no se registró alguna señal específica alrededor de 501 a 561 $cm^{-1}$, vinculadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Eu-O (Ferdov *et al*., 2006; Li *et al*., 2013).

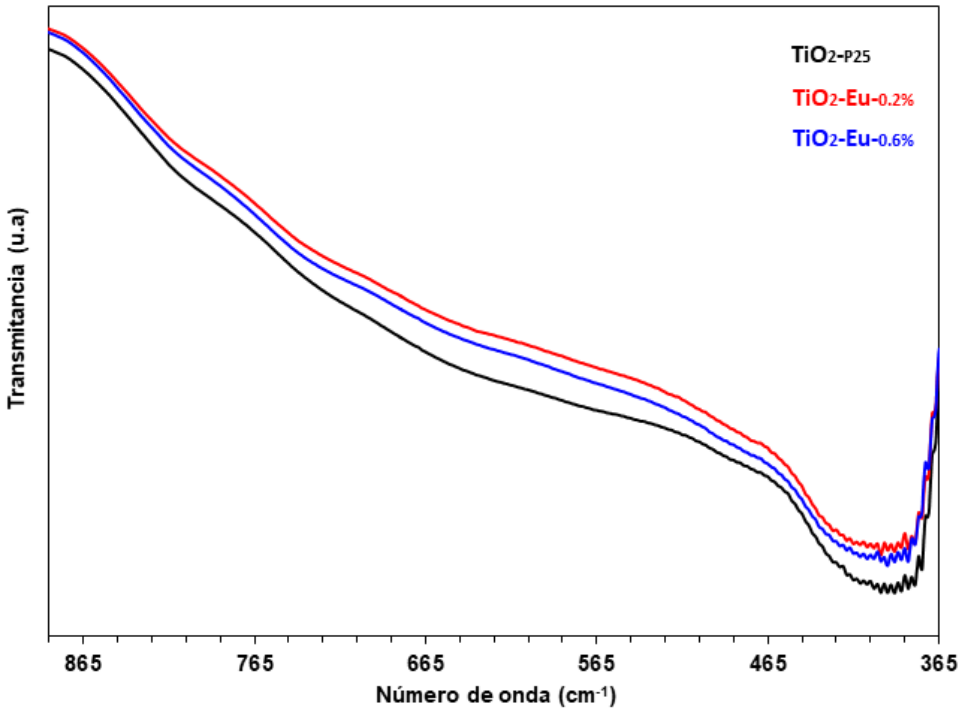


Figura 14. Espectro de FT-IR de los grupos del titanio

En la Figura 15 se identifica para todos los fotocatalizadores una banda estrecha entre 1,562 y 1,695 $cm^{-1}$ con una señal centrada a 1,638 $cm^{-1}$, característica de las vibraciones de flexión de los enlaces O-H (grupos hidroxilos). No obstante, es

evidente que en los espectros de fotocatalizadores modificados presente una menor intensidad debido al proceso de calcinación (Wang *et al*., 2012; Li *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014; Khade *et al*., 2017; Saif y Abdel-Mottaleb, 2007).

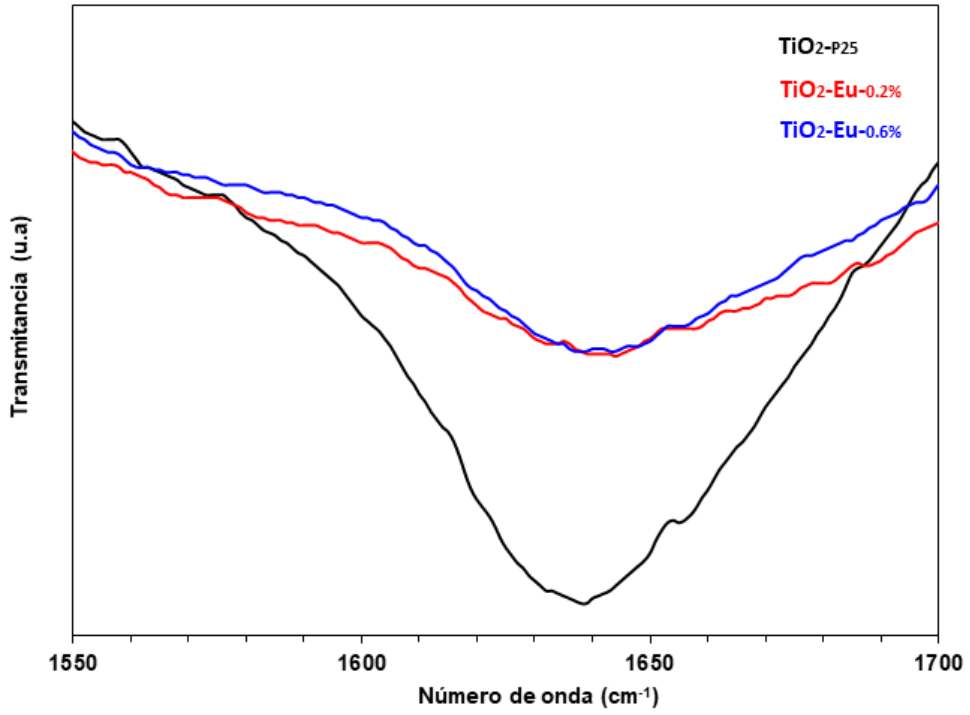


Figura 15. Espectros de FT-IR de los grupos hidroxilos (bandas de flexión)

Por otro lado, la Figura 16 señala que cada espectro tiene una banda ancha en el intervalo de 2,555 a 3,680 $cm^{-1}$ asociado a la vibración de estiramiento de los grupos O-H superficiales, localizándose la señal con mayor intensidad a 3,369 $cm^{-1}$. Así mismo, esta banda disminuye su intensidad de forma significativa en los espectros del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ con respecto al $TiO_2$-$_{P25}$ (Wang *et al*., 2012; Li *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014; Khade *et al*., 2017; Saif y Abdel-Mottaleb, 2007). En general, los grupos hidroxilos (O-H) indica la presencia de agua adsorbida en la

superficie del fotocatalizador y demuestran la afinidad de enlace del hidrógeno con la estructura del dióxido de titanio (Ti-OH), confirmado principalmente por la banda de flexión (Wang *et al*., 2012; Li *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014; Khade *et al*., 2017; Saif y Abdel-Mottaleb, 2007). La disminución de la intensidad en las bandas de los grupos O-H (1,638 y 3,369 $cm^{-1}$) denota la eliminación de agua a causa del proceso de calcinación, lo cual incluso se favoreció por la reducción del área superficial y volumen de poro de los fotocatalizadores modificados (Wang *et al*., 2012; Li *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014). El grado de hidratación de los fotocatalizadores generalmente está relacionado a la capacidad de producción de radicales hidroxilos (·OH), los cuales beneficiaran la oxidación de compuestos orgánicos (Wang *et al*., 2012; Ramos-Delgado *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014; Machado y Santana, 2005).

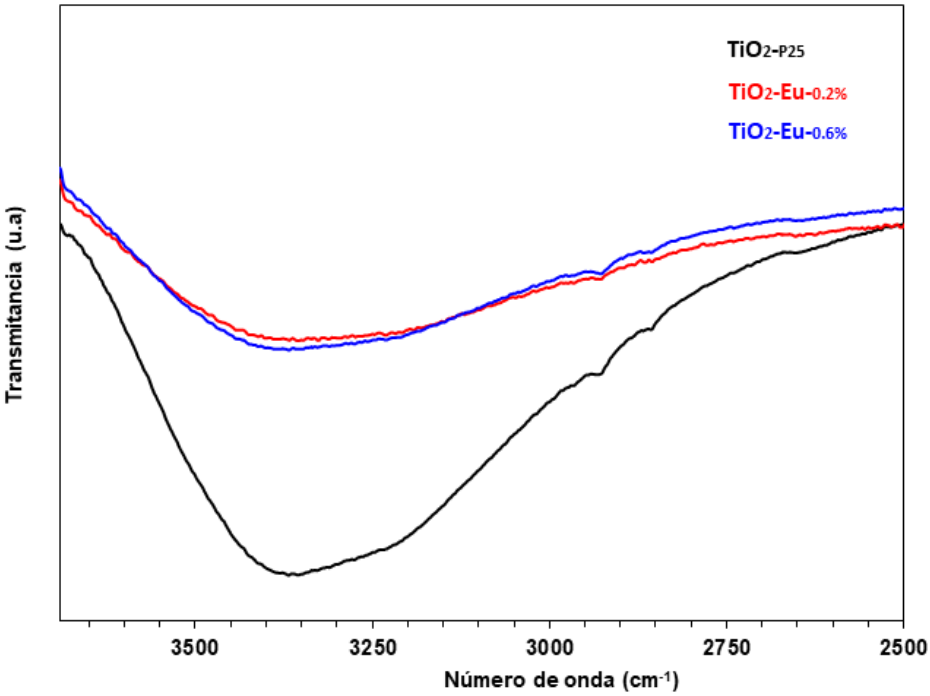


Figura 16. Espectros FT-IR de los grupos hidroxilos (bandas de estiramiento)

### 5.2.5. Microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS)

La morfología de los fotocatalizadores se obtuvo por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la micrografía del $TiO_2$-P25 (Figura 17a) se observa que se trata de un material poroso constituido por nanopartículas de formas irregulares y distribuidas uniformemente, cuyos diámetros varían aproximadamente de 16 a 22 nm y con un tamaño promedio de ~18 nm (Figura 17b) (Wang *et al*., 2012).

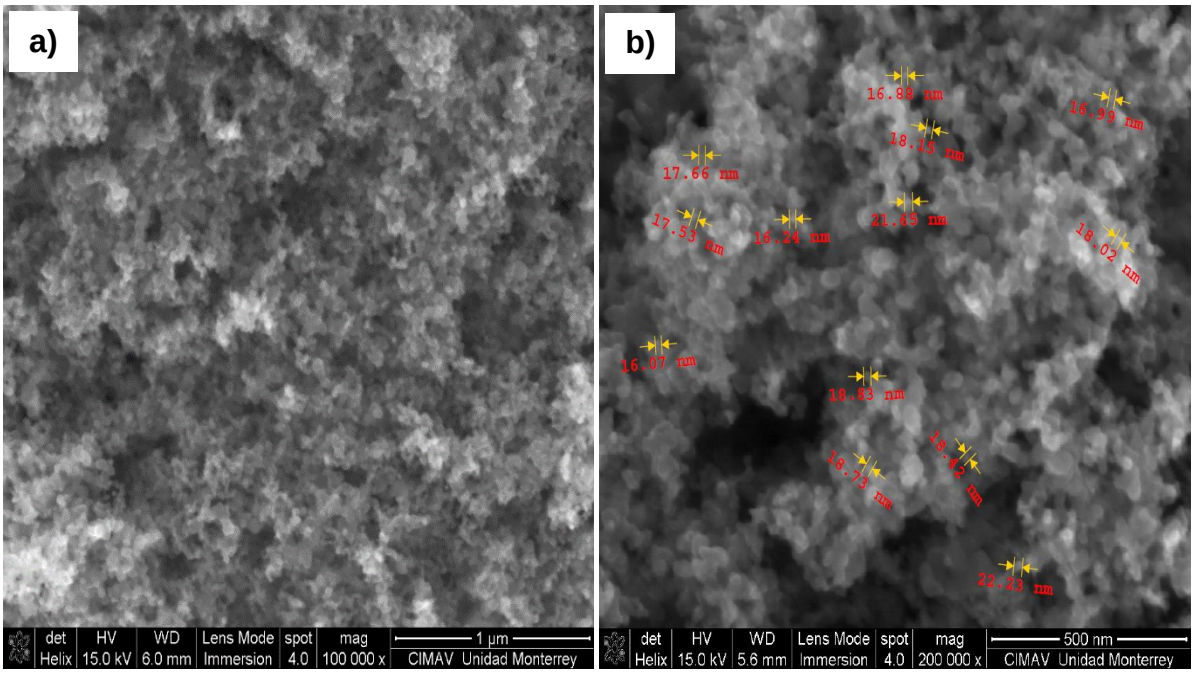


Figura 17. Micrografía SEM del $TiO_2$-P25
a) 1µm y b) 500 nm

Las micrografías del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ (Figura 18a) y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ (Figura 19a), indican que estos materiales están compuestos por nanopartículas aglomeradas con una

morfología casi esférica y distribuidas uniformemente (Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018; Almeida *et al*., 2016; Wang *et al*., 2012). Así mismo, en la Figura 18b ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$) y Figura *19*b ($TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) se observó que las partículas presentan diámetros entre los 16 a 23 nm con un tamaño promedio ~19.5 nm, lo cual es consistente con los análisis de DRX (Wang *et al*., 2012; Borlaf *et al*., 2014; Almeida *et al*., 2016). El cambio de morfología irregular ($TiO_2$-$_{P25}$) a mas esférica ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) podría disminuir tanto el área superficial y volumen de poro, tal como se especificó en los resultados de fisisorción de nitrógeno para los fotocatalizadores modificados (Wang *et al*., 2012; Borlaf *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018; Almeida *et al*., 2016).

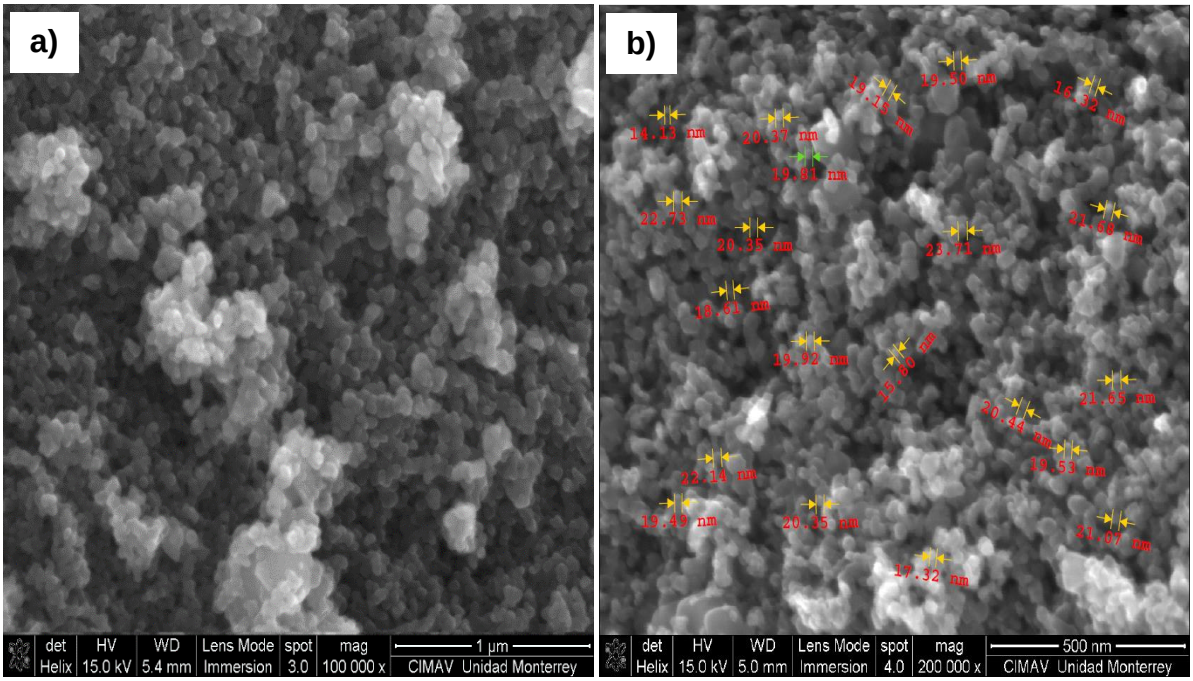


Figura 18. Micrografía SEM del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$

a) 1µm y b) 500 nm

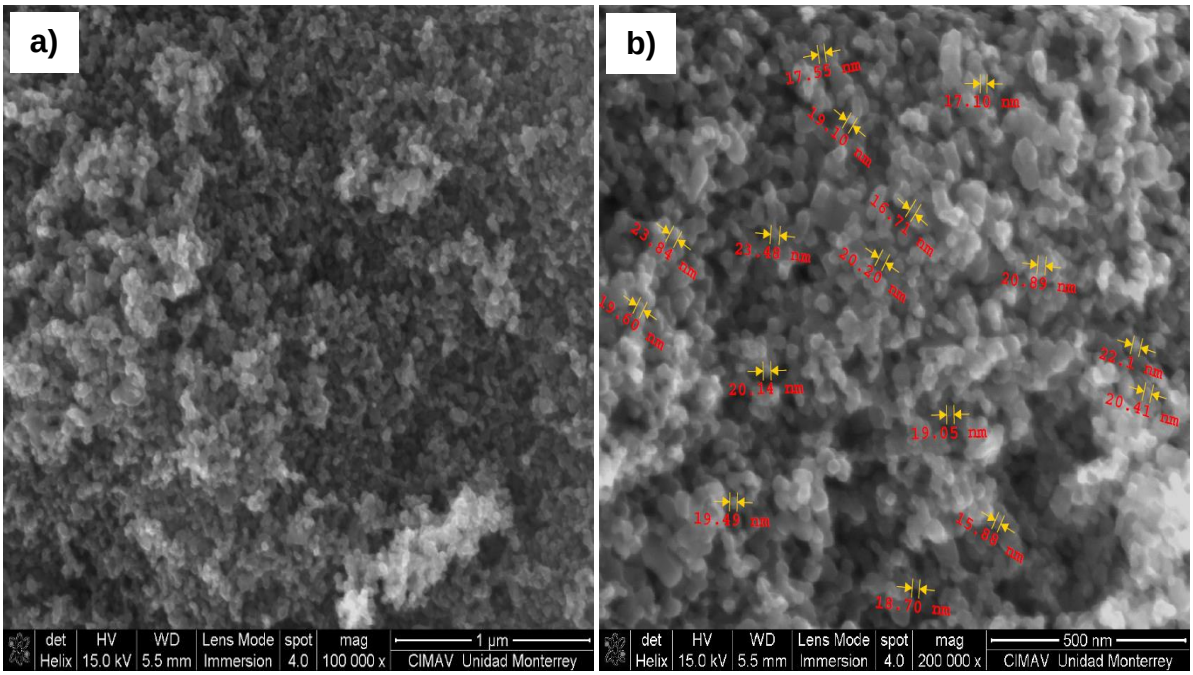


Figura 19. Micrografía SEM del $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$
a) 1µm y b) 500 nm

El análisis sobre la composición de titanio (Ti), oxígeno (O) y europio (Eu) de cada fotocatalizador se realizó por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). En todos espectros EDS (Figura 20a, Figura *21*a yFigura *22*a) se detectaron picos a 0.45 y 4.5 KeV (Kilo-electronvoltio) asociado a la presencia de titanio (Ti), mientras que el oxígeno (O) se identificó a los 0.5 KeV (Khade *et al*., 2017). Por otra parte, en el espectro del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ (Figura 21a) y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ (Figura 22a) se observa que los picos principales relacionados con el europio (Eu) se definieron a 1.3, 5.8 y 1.1, 5.8 KeV respectivamente (Khade *et al*., 2017; Saif *et al*., 2014; Borlaf *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018). Adicionalmente, el mapeo de los elementos en los fotocatalizadores $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ (Figura 21b) y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ (Figura 22b) demuestran que el europio está disperso en el material de soporte (Huang et al., 2018).

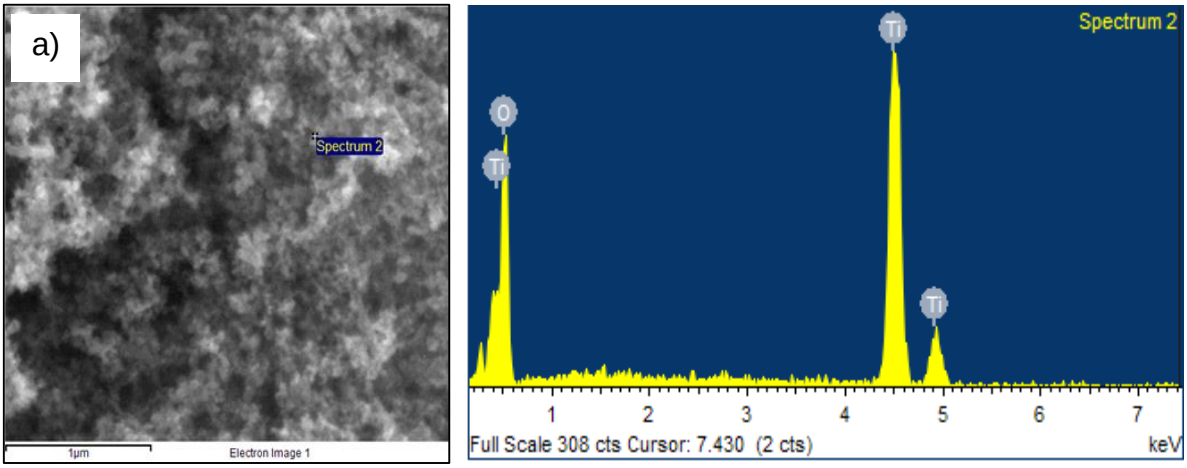


Figura 20. Composición química del fotocatalizador $TiO_2$-$_{P25}$

a) EDS

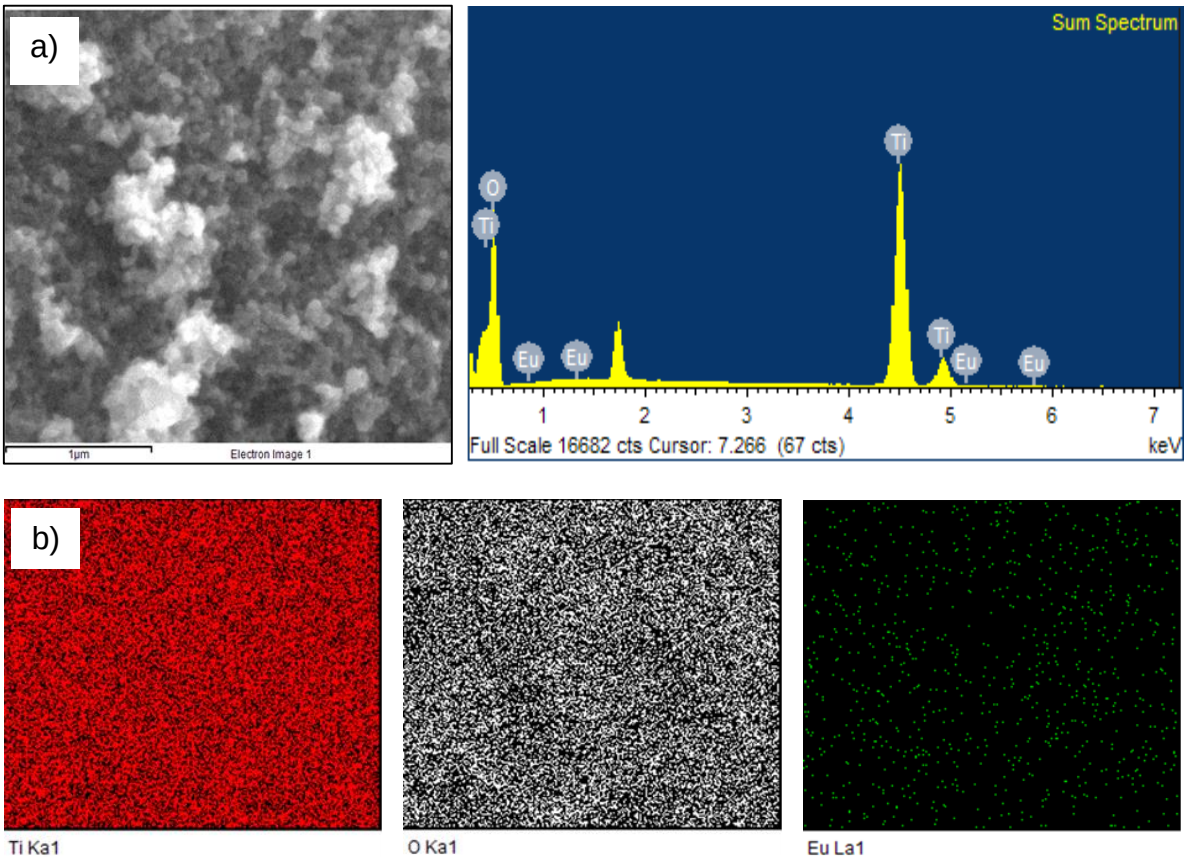


Figura 21. Composición química del fotocatalizador $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$

a) EDS y b) mapeo de los elementos Ti (rojo), O (blanco) y Eu (verde)

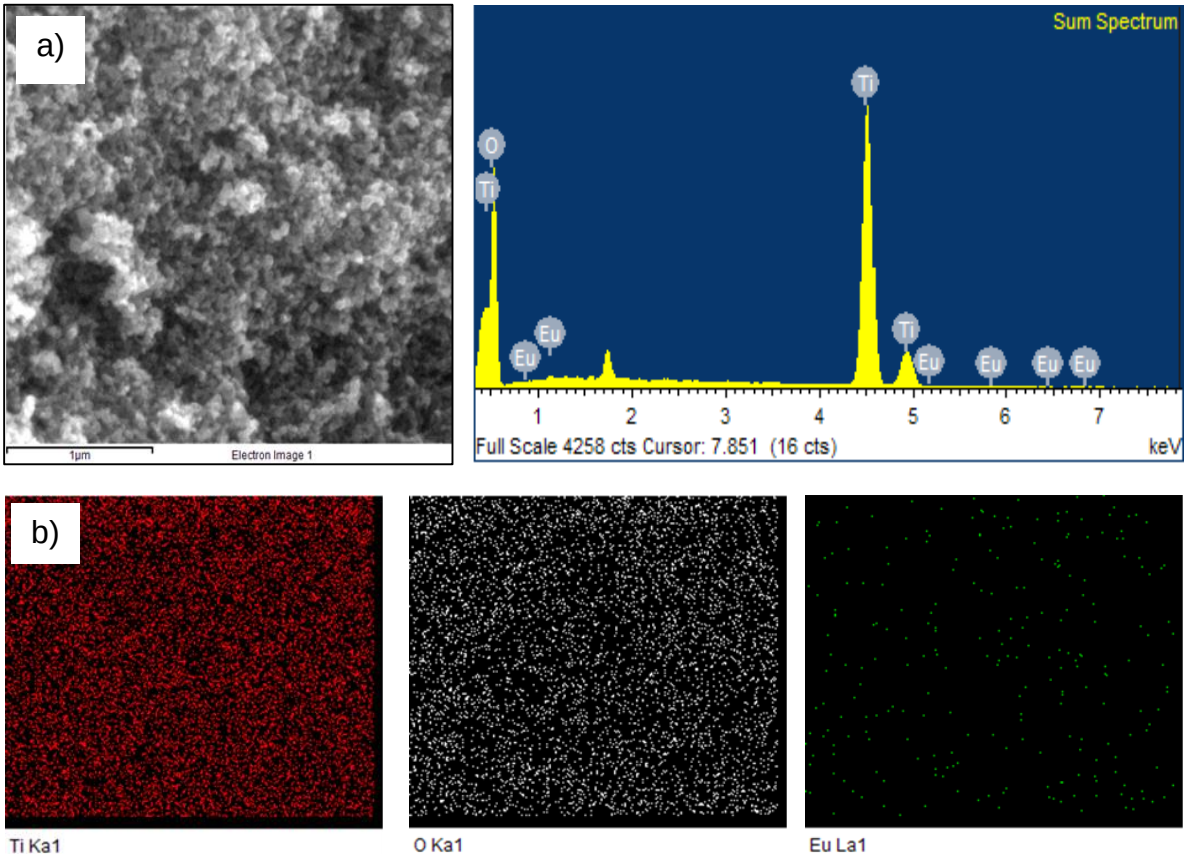


Figura 22. Composición química del fotocatalizador $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$

a) EDS y b) mapeo de los elementos Ti (rojo), O (blanco) y Eu (verde)

En el Cuadro 7 se describen los porcentajes de composición de titanio (Ti), oxígeno (O) o europio (Eu), los cuales concuerdan con los resultados obtenidos por espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Cuadro 7. Composición elemental de los fotocatalizadores

| **Porcentaje en peso (wt%)** | **$TiO_2$-P25** | **$TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$** | **$TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$** |
|---|---|---|---|
| Titanio (K) | 53.31 | 54.68 | 54.34 |
| Oxígeno (K) | 46.69 | 45.13 | 45.09 |
| Europio (L) | 0.00 | 0.19 | 0.57 |

### 5.2.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

Los resultados de los análisis por espectroscopía UV-vis se muestran en la Figura 23, mismos que fueron considerados para la estimación de los intervalos del estrecho de banda prohibida (Eg) de cada fotocatalizador. En este caso, el $TiO_2$-$_{P25}$ presentó mayor absorción de fotones de luz entre los 250 a 324 nm en comparación con los fotocatalizadores modificados, siendo el $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ quien exhibió la menor absorbancia en dichos intervalos. Esta banda de absorción se debe principalmente a la excitación y promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del $TiO_2$ en su forma anatasa generada específicamente por luz UV con longitudes de onda de λ<390 nm (Pelaez *et al*., 2012; Wang *et al*., 2012; Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Kibombo *et al*., 2013), por lo tanto, el efecto de absorción en 250 a 324 nm podría estar vinculado en proporción al contenido de anatasa en los diferentes fotocatalizadores. Adicionalmente, se observa que las absorbancias en los espectros del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ comienzan a ser superior a los 326 y 337 nm respectivamente, ocasionando que sus bordes de absorción se desplacen hacia longitudes de onda más cercanas a la región de la luz visible (λ>400 nm) en comparación con el $TiO_2$-$_{P25}$ (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Borlaf *et al*., 2014; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018). En este caso, la absorbancia máxima de los fotocatalizadores $TiO_2$-$_{P25}$, $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ se delimitó a una longitud de onda de 406.9, 415.6 y 415.0 nm respectivamente. De acuerdo a lo anterior y considerando la relación de la absorción de luz con respecto a las longitudes de onda de respuesta de cada fotocatalizador, se podría deducir que la mayor actividad

fotocatalítica del $TiO_2$-P25 se obtendría cuando se utilice una fuente de radiación de luz UV con una longitud de onda entre los 254 y 312 nm (Borlaf *et al*., 2014). En los fotocatalizadores modificados al tener la posibilidad de incrementar la absorción de fotones de menor energía, su desempeño fotocatalítico se favorecería incluso con la aplicación de luz visible, mismo que podría provenir de la radiación solar (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018).

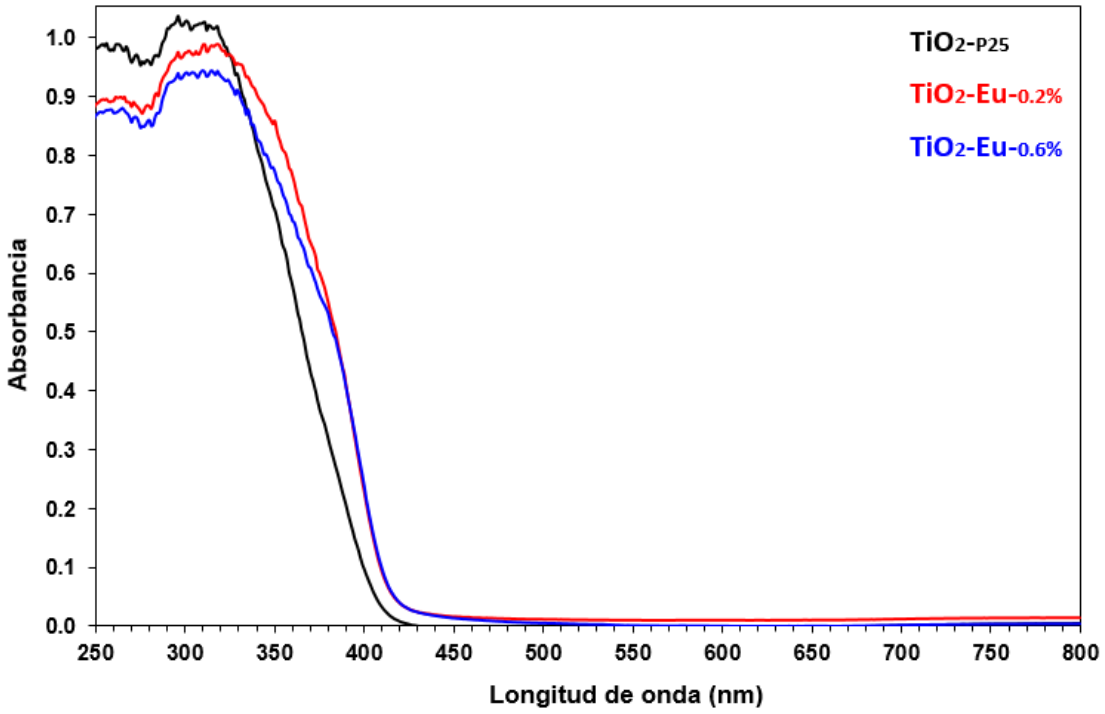


Figura 23. Espectros UV-vis del fotocatalizador puro y modificados con europio

Por lo tanto, se puede mencionar que existe una dependencia entre la longitud de onda incidente que proporcione la fuente de radiación para la apropiada activación del fotocatalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico en la degradación de compuestos orgánicos, como es el caso de plaguicidas, colorantes y entre otros

(Ramos-Delgado *et al*., 2013; Borlaf *et al*., 2014; Saif *et al*., 2014). La Figura 24, muestra la estimación del estrecho de banda prohibida de cada fotocatalizador por el método gráfico de Tauc (Stefan *et al*., 2013; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018)

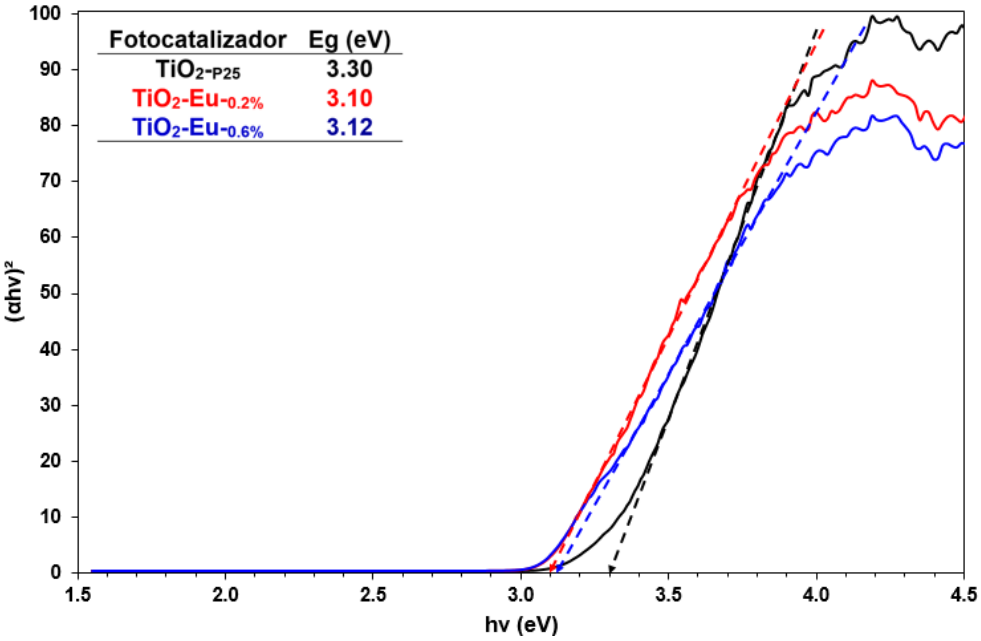


Figura 24. Gráfica de la relación lineal de $(\alpha hv)^2$ con respecto a hv

El valor estimado del estrecho de banda prohibida del $TiO_{2\text{-}P25}$ (3.3 eV) está en conformidad con lo reportado por Wang *et al*. (2012). Los fotocatalizadores modificados y calcinados a 550°C presentaron una disminución ~6% (El-Bahy *et al*., 2009; Kibombo *et al*., 2013; Khade *et al*., 2017), resultado del desplazamiento de los bordes de absorción (Wang *et al*., 2012; Saif y Abdel-Mottaleb; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018). Parte de la observación en los resultados, la banda prohibida del $TiO_2\text{-}Eu\text{-}_{0.6\%}$ (3.12 eV) está acorde a la estimación de El-Bahy *et al*. (2009), sin embargo, disminuye a 3.10 eV con el porcentaje de impregnación de 0.2% en peso

de europio (Chen *et al*., 2012). La disminución del estrecho de banda prohibida (Eg) puede asociarse a la impregnación de europio (Borlaf *et al*., 2014; Kibombo *et al*., 2013; Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018) o a la transformación de la fase anatasa acompañado del crecimiento del tamaño de cristalito (Wang *et al*., 2012).

## 5.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL FOTOCATALIZADOR

La mayor absorbancia del MD se registró a una longitud de onda de 217 nm (Arques *et al*., 2009; Soler *et al*., 2009). Las pruebas en oscuridad indicaron que la mayor adsorción del MD (15 mg/L) sobre el $TiO_2$-P25 se generaba a los 20 minutos, disminuyendo la concentración ~1.0%. Los resultados preliminares de fotocatálisis UV al emplear $TiO_2$-P25 y 15 mg/L MD, permitió definir el tiempo de degradación de 120 minutos, ya que se obtenía una degradación máxima del 70 al 73% (Figura 25).

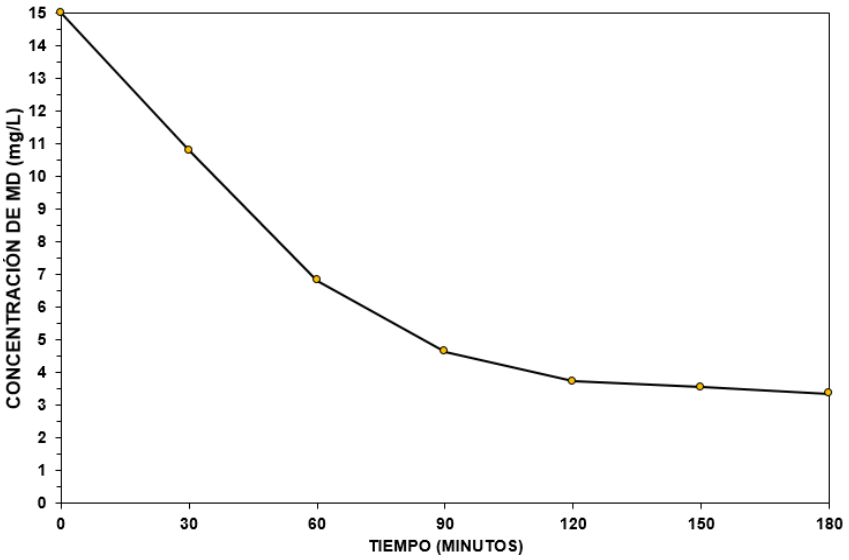


Figura 25. Prueba preliminar de fotocatálisis UV

El Cuadro 8 especifica los porcentajes de degradación y mineralización del MD (concentración de COT), obtenidos a partir del proceso de fotólisis y fotocatálisis (UV o solar). La degradación del MD (10 y 15 mg/L) durante las fotólisis con luz UV o solar fue alrededor del 3% y sin alcanzar mineralización. Lo que comprueba el beneficio de la aplicación de fotocatalizadores para acelerar la velocidad de degradación de compuestos orgánicos (Huang *et al*., 2018). Así mismo, los resultados de las diferentes pruebas (10 y 15 mg/L de MD) indican que el $TiO_2$-$_{P25}$ proporcionó una degradación cerca del 71 y 58% al aplicar radiación de luz UV y solar acompañado de una mineralización promedio de 40 y 66% respectivamente.

Cuadro 8. Porcentajes de degradación y mineralización de MD

| **Concepto** | **Degradación (%)** | | | | **Mineralización (%)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **10 mg/L** | | **15 mg/L** | | **10 mg/L** | | **15 mg/L** | |
| | **UV** | **Solar** | **UV** | **Solar** | **UV** | **Solar** | **UV** | **Solar** |
| Fotólisis | 4 | 3 | 3 | 2 | 0 | 0.0 | 0 | 0 |
| $TiO_2$-$_{P25}$ | 70 | 60 | 71 | 57 | 38 | 68 | 42 | 63 |
| $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ | 63 | 64 | 54 | 60 | 15 | 73 | 0 | 68 |
| $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ | 61 | 63 | 50 | 60 | 9 | 69 | 0 | 64 |

De acuerdo al Cuadro 8, el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ manifestó una degradación similar bajo luz UV y solar cuando se añadió 10 mg/L de MD, cuyo valor se aproximó al 63%. Por otra parte, al incrementar la concentración a 15 mg/L de MD la degradación disminuyó a 54 y 60% con respecto a la luz UV y solar. La mineralización del MD (10 y 15 mg/L) obtenida frente a luz UV fue incluso menor al 15%, sin embargo, bajo radiación solar se aproximó al 71%. La efectividad fotocatalítica del $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ con luz UV y solar correspondió alrededor de 62% con 10 mg/L de MD, mientras que al

añadir 15 mg/L la degradación del compuesto disminuyó a 50 y 60% al emplear radiación UV y solar respectivamente. En este caso la mineralización del MD (10 y 15 mg/L) obtenida frente a luz UV fue incluso menor al 9%, sin embargo, bajo radiación solar se aproximó a 67%. Los resultados anteriores, demuestran que la impregnación de europio en la superficie del fotocatalizador ($TiO_2$) y la fuente de radicación (UV o solar) fueron indispensables para definir el mecanismo de las reacciones fotoquímicas.

En general, la degradación promedio alcanzada por los diferentes fotocatalizadores independientemente de la concentración y fuente de radiación osciló en los 61%. El $TiO_2$-$_{P25}$ presentó mayor actividad fotocatalítica con luz UV en comparación con los fotocatalizadores modificados. Sin embargo, los fotocatalizadores modificados incrementaron su efectividad bajo radicación solar y superaron al $TiO_2$-$_{P25}$ aproximadamente 4 y 3 % en la degradación de 10 y 15 mg/L de MD en solución acuosa respectivamente. Con respecto a los porcentajes de mineralización, los fotocatalizadores modificados expuestos a la radicación UV presentaron mayor dificultad en transformar el MD en productos de reacción inocuos al medio ambiente, tal es el caso del dióxido de carbono ($CO_2$), agua ($H_2O$) e iones inorgánicos ($NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, etc.) (Calza *et al*., 2008). Sin embargo, estos materiales durante el proceso de fotocatálisis solar (10 y 15 mg/L) incrementaron el grado de mineralización al obtener en promedio 66 y 71% para el $TiO_2$-$_{P25}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ respectivamente.

# VI. DISCUSIÓN

La eficiencia del $TiO_2$-$_{P25}$ con luz UV durante la degradación del MD (71%), puede atribuirse a la mayor concentración de anatasa (fase activa) de 82% en comparación con la del $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ (81%) y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ (80%), lo que incrementó su capacidad de absorción de fotones UV (Wang *et al*., 2012; Pelaez *et al*., 2012; Byrne *et al*., 2018). Por consiguiente, los electrones de la banda de valencia fueron excitados y promovidos a la banda de conducción del $TiO_2$, ocasionando la generación de pares electrón-hueco ($e^-_{bc}/h^+_{bv}$) que favorecieron la producción de radicales hidroxilos ($^{\bullet}OH$), los cuales reaccionaron con el MD retenido en la superficie del fotocatalizador (Bahri *et al*., 2018; Byrne *et al*., 2018; Sillanpää *et al*., 2018). Así mismo, el área del $TiO_2$-$_{P25}$ al ser relativamente más grande que el de los fotocatalizadores modificados posibilitó una mayor adsorción del MD en su superficie, lo que permitió una reacción efectiva con los radicales hidroxilos ($^{\bullet}OH$) y favoreció su degradación, así como la mineralización parcial del 40% (Wang *et al*., 2012; Chen *et al*., 2011). De acuerdo a los resultados de FT-IR, se puede inferir que la cantidad de agua adsorbida en la superficie del $TiO_2$-$_{P25}$ al ser superior a los demás fotocatalizadores, intensificó su capacidad para generar más radicales hidroxilos ($^{\bullet}OH$) y por tanto aceleró las reacciones fotoquímicas (oxidación-reducción) (Machado y Santana, 2005; Wang *et al*., 2012; Ramos-Delgado *et al*., 2013; Tobaldi *et al*., 2014). Por otro lado, un mayor volumen de poro como el del $TiO_2$-$_{P25}$ (0.639 $cm^3/g$) propició que los productos de reacción se dispersaran de forma continua (Wang *et al*., 2012). Los resultados de

degradación de MD fueron cercanos a los informados por Vicente *et al*. (2014), quienes obtuvieron 80% degradación en 120 minutos con luz UV. Sin embargo, en un estudio realizado por Chen *et al*. (2011) las muestras de plaguicida (metil paratión) requirieron mayor tiempo de exposición de luz UV (180 minutos) para una degradación del 70%.

En cuanto al proceso de fotocatálisis solar, la actividad del $TiO_2$-P25 disminuyó alrededor de 13% en la degradación del MD, tal efecto se puede asociar a su composición química de anatasa y valor del estrecho de banda prohibida (3.3 eV), los cuales dificultaron su activación efectiva con luz visible proveniente de la radiación solar y minimizaron la generación de pares electrón-hueco ($e^-_{bc}/h^+_{bv}$) que son indispensables para generar las reacciones fotoquímicas (Savio *et al*., 2016; Byrne *et al*., 2018; Krysiak *et al*., 2019). Diversos estudios reportan resultados más favorables, caso particular de García-Ripoll *et al*. (2007) obtuvieron un 98% de degradación en 300 minutos, sin embargo, la mineralización correspondió en un 16%, lo cual es mucho menor a lo alcanzado en este trabajo de 66% en 120 minutos.

Los fotocatalizadores modificados expuestos a la luz UV aportaron una degradación promedio de 57%, lo cual es menor al obtenido por el $TiO_2$-P25 (71%). Lo anterior, se puede relacionar con la disminución e incremento del contenido de anatasa y rutilo respectivamente (Wang *et al*., 2012; Machado y Santana, 2005), además de que la dispersión de europio posiblemente bloqueó los sitios activos y por

consiguiente la absorción de fotones de luz UV, afectando la activación y generación de pares electrón-hueco indispensables para el proceso de oxidación del MD (Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018; El-Bahy *et al*., 2009). Sin mencionar, que tal vez la baja concentración de agua en dichos fotocatalizadores minimizó la producción de radicales (Wang *et al*., 2012; Machado y Santana, 2005). Chen *et al*. (2012) trabajaron en la degradación de azul de metileno con $TiO_2$ dopado con europio (método de sol-gel), obteniendo un rendimiento fotocatalítico del 55% en 150 minutos, lo cual es similar al resultado descrito en este trabajo (57%) pero con la diferencia que requirió mayor carga de fotocatalizador (2 g/L), tiempo de exposición y utilizó un método de preparación relativamente más costoso con respecto al de impregnación.

Por otro lado, los porcentajes de degradación de MD (10 y 15 mg/L) obtenida por los fotocatalizadores modificados con europio fueron similares en presencia de radiación UV o solar. No obstante, el rendimiento fotocatalítico de estos materiales fue mayor bajo radiación solar con respecto al $TiO_2$-$_{P25}$ al incrementar la degradación y mineralización del MD (Saif y Abdel-Mottaleb, 2007; Saif *et al*., 2014; Huang *et al*., 2018). Específicamente, la efectividad de los fotocatalizadores modificados bajo radicación solar superó al $TiO_2$-$_{P25}$ aproximadamente 4 y 3 % en la degradación de 10 y 15 mg/L de MD respectivamente. Además, el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ proporcionó una mineralización significativa del 73% por fotocatálisis solar, cuyo beneficio podría ser la formación de productos de reacción inocuos al medio ambiente ($CO_2$, $H_2O$, $NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$, etc.). La eficiencia en la degradación y

mineralización podría atribuirse a la disminución del estrecho de banda prohibida, misma que facilitó la activación de estos fotocatalizadores con fotones de menor energía proveniente de la radiación solar (luz visible) y facilitó el mecanismo de transferencia de electrones. Además, se ha reportado que el europio puede inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco, promoviendo el mecanismo de degradación de forma efectiva durante la fotocatálisis solar (Khade *et al*., 2017; Zikriya *et al*., 2018; Huang *et al*., 2018). En contraste, Pérez *et al*., 2018 observaron un incremento en la degradación de diurón de 1% bajo radiación solar con $TiO_2$ impregnado con europio comparado con el $TiO_2$ (Degussa P25).

Desde otra perspectiva, la mineralización reflejada por el $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ en comparación con el $TiO_2$-$_{P25}$ durante la fotocatálisis solar, puede sustentarse en que dicho fotocatalizador contenía un excedente de iones de europio ($Eu^{3+}$), lo que causó la disminución de los sitios activos y el desarrollo del mecanismo de reacción para la eliminación de los productos intermediarios (Khade *et al*., 2017; Huang *et al*., 2018; El-Bahy *et al*., 2009; Pérez *et al*., 2018). Además, se puede inferir que la superficie del fotocatalizador $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$ se saturó de productos intermedios generados durante la mineralización del MD, lo que dificultó la adsorción-desorción de los sustratos (Wang *et al*., 2012; Kibombo *et al*., 2013; Chen *et al*., 2011).

# VII. CONCLUSIÓN Y APLICACIÓN PRÁCTICA

La modificación del fotocatalizador del $TiO_2$-$_{P25}$ permitió obtener nuevos materiales mesoporosos ($TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ y $TiO_2$-Eu-$_{0.6\%}$) constituidos por nanopartículas impregnadas con europio. Así mismo, las diferentes técnicas de caracterización permitieron conocer sus propiedades fisicoquímicas y ópticas de dichos fotocatalizadores. La impregnación de europio sobre la superficie del $TiO_2$ disminuyó el estrecho de la banda de energía, mismo que posibilitó su activación con fotones de menor energía (luz visible) e incrementó su actividad fotocatalítica bajo radiación solar. La caracterización por DRX y FTIR confirmaron que no se afectó significativamente la concentración de la fase anatasa debido a la incorporación de Eu, esto es importante dado que la fase anatasa está reportada como la fase cristalina con mayor actividad fotocatalítica, lo cual favorece la degradación efectiva de diferentes compuestos orgánicos. La eficiencia de la degradación del metidatión (MD) dependió inicialmente de la capacidad de respuesta de los fotocatalizadores frente a la fuente de radiación (UV o solar), mismo que se asoció directamente a la composición cristalina, el valor del estrecho de banda prohibida, las propiedades texturales, la capacidad de adsorción-desorción de los sustratos en la superficie de los mismos. El mejor desempeño fotocatalítico bajo radiación solar lo proporcionó el $TiO_2$-Eu-$_{0.2\%}$ con 64 y 73 de degradación y mineralización del MD respectivamente, cuyo beneficio podría ser la formación de productos de reacción inocuos al medio ambiente.

Este proyecto permite ampliar el conocimiento en cuanto a las modificaciones y mejora de las propiedades de los fotocatalizadores, para potencializar el desarrollo de los procesos de oxidación avanzada como es la fotocatálisis heterogénea bajo radiación solar y considerarlo como alternativa de tratamiento de aguas residuales al permitir la degradación de diversos compuestos orgánicos no biodegradables, tales como son los plaguicidas. Lo cual puede llegar a ser de gran aceptación si se considera la aplicación de materiales semiconductores (fotocatalizadores) que brinden un potencial elevado en la degradación de dichos compuestos y promuevan el aprovechamiento de la energía solar como fuente de radiación para los procesos fotocatalíticos, enfocado a un desarrollo sustentable con atención a proponer soluciones a problemas ambientales y económicos. En este sentido este proyecto contribuye al cumplimiento de los Objetivos (3, 6, 12 y 14) y las metas 3.9, 6.3, 12.4 y 14.1 de los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030, que establecen claramente la reducción, minimización, eliminación de sustancias químicas en agua para prevenir y reducir los efectos adversos en la salud humana y medio ambiente.

# BIBLIOGRAFÍA


1. Almeida, N. A., Rodrigues, J., Silva, P., Emami, N., Soares, M. J., Monteiro, T. y Marques, P. A. 2016. Pressure dependent luminescence in titanium dioxide particles modified with europium ions. Sensors and Actuators B: Chemical. 234: 137-144.
2. Anandan, S., Ikuma, Y. y Murugesan, V. 2012. Highly active rare-earth-metal La-doped photocatalysts: fabrication, characterization, and their photocatalytic activity. International Journal of Photoenergy. 2012:1-10
3. Anpo, M. 2000. Utilization of $TiO_2$ photocatalysts in green chemistry. Pure and Applied Chemistry. 72 (7): 1265-1270.
4. Arellano-Aguilar, O. y Rendón, O. J. 2016. La huella de los plaguicidas en México. E. Martínez. Greenpeace México A. C. Las Flores. 39 pp.
5. Arques, A., Amat, A. M., Santos-Juanes, L., Vercher, R. F., Marin, M. L. y Miranda, M. A. 2009. Abatement of methidathion and carbaryl from aqueous solutions using organic photocatalysts. Catalysis Today. 144 (1-2): 106-111.
6. Bahri, M., Mahdavi, A., Mirzaei, A., Mansouri, A. y Haghighat, F. 2018. Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: A review. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 125: 183-196.
7. Borlaf, M., Moreno, R., Ortiz, A. L. y Colomer, M. T. 2014. Synthesis and photocatalytic activity of $Eu^{3+}$-doped nanoparticulate $TiO_2$ sols and thermal stability of the resulting xerogels. Materials Chemistry and Physics. 144 (1-2): 8-16.
8. Boudh, S. y Singh, J. S. 2019. Pesticide Contamination: Environmental Problems and Remediation Strategies. pp. 245-269. En: Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management. Bharagava, R. N. y Chowdhary, P. (eds.). Ed. Springer, Singapore.
9. Byrne, C., Subramanian, G. y Pillai, S. C. 2018. Recent advances in

photocatalysis for environmental applications. Journal of environmental chemical engineering. 6 (3): 3531-3555.

10. Cabrera, S., El Haskouri, J., Beltrán-Porter, A., Beltrán-Porter, D., Marcos, M. D. y Amorós, P. 2000. Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous $TiO_2$. Solid State Sciences. 2 (5): 513-518.
11. Calza, P., Massolino, C. y Pelizzetti, E. 2008. Light induced transformations of selected organophosphorus pesticides on titanium dioxide: Pathways and by-products evaluation using LC–MS technique. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 199 (1): 42-49.
12. Cerón-González, C., Rodríguez-Leyva, E., Lomeli-Flores, J. R., Hernández-Olmos, C. E., Peña-Martínez, R. y Mora-Aguilera, G. 2012. Evaluación de insecticidas sintéticos sobre adultos de *Metamasius spinolae* (Coleoptera: Curculionidae) procedentes de Tlalnepantla, Morelos. Revista mexicana de ciencias agrícolas. 3 (2): 217-229.
13. Chauzat, M. P. y Faucon, J. P. 2007. Pesticide residues in beeswax samples collected from honey bee colonies (*Apis mellifera* L.) in France. Pest Management Science. 63 (11): 1100-1106.
14. Chen, Y., Chen, Q., Song, L., Li, H. P. y Hou, F. Z. 2009. Preparation and characterization of encapsulation of Europium complex into meso-structured silica monoliths using PEG as the template. Microporous and mesoporous materials. 122 (1-3): 7-12.
15. Chen, D., Zhu, Q., Lv, Z., Deng, X., Zhou, F. y Deng, Y. 2012. Microstructural and photocatatlytic properties of Eu-doped mesporous titanium dioxide nanopaticles by sol–gel method. Materials Research Bulletin. 47 (11): 3129-3134.
16. Chen, H., Shen, M., Chen, R., Dai, K. y Peng, T. 2011. Photocatalytic degradation of commercial methyl parathion in aqueous suspension containing La-doped $TiO_2$ nanoparticles. Environmental technology. 32 (13): 1515-1522.
17. Cuevas, N., Martins, M. y Costa, P. M. 2018. Risk assessment of pesticides in estuaries: a review addressing the persistence of an old problem in complex

environments. Ecotoxicology. 27 (7): 1008–1018.

18. Da Silva, E. P., Winkler, M. E., Giufrida, W. M., Cardozo-Filho, L., Alonso, C. G., Lopes, J. B. y Silva, R. 2019. Effect of phase composition on the photocatalytic activity of titanium dioxide obtained from supercritical antisolvent. Journal of Colloid and Interface Science. 535: 245-254.
19. De Camargo, M. R., Akamine, P. V. T., Venturini, J., De Arruda, M. S. P. y Da Silva Franchi, C. A. 2018. Pesticide dichorvos induces early solid Ehrlich tumoral development associated with a non-protective pro-inflammatory response. Environmental Science and Pollution Research. 25 (8): 7681-7687.
20. El-Bahy, Z. M., Ismail, A. A. y Mohamed, R. M. 2009. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). Journal of Hazardous Materials. 166 (1): 138-143.
21. Ferdov, S., Sa Ferreira, R. A. y Lin, Z. 2006. Hydrothermal synthesis, structural investigation, photoluminescence features, and emission quantum yield of Eu and Eu− Gd silicates with apatite-type structure. Chemistry of materials. 18 (25): 5958-5964.
22. Fhoula, M., Kallel, T., Messaoud, M., Dammak, M. y Cavalli, E. 2018. Morphological, spectroscopic and photocatalytic properties of $Eu^{3+}$: $TiO_2$ synthesized by solid-state and hydrothermal-assisted sol-gel processes. Ceramics International. 45 (3): 3675-3679.
23. Fontana, K. B., Lenzi, G. G., Seára, E. C. y Chaves, E. S. 2018. Comparision of photocatalysis and photolysis processes for arsenic oxidation in water. Ecotoxicology and environmental safety. 151: 127-131.
24. Gálvez, G.G.T., Sánchez, S. M. R., Parra, C. F., García, P. J., Aviña, M. G.N. y Santos, V. S. 2018. Plaguicidas en la agricultura mexicana y potenciales alternativas sustentables para su sustitución. 7 (11): 1977-1991.
25. García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P. y Drogui, P. 2011. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. Química Viva, 10 (2): 96-105.
26. García-Ripoll, A., Amat, A. M., Arques, A., Vicente, R., López, M. F., Oller, I. y Gernjak, W. 2007. Increased biodegradability of Ultracid$^{TM}$ in aqueous solutions

with solar $TiO_2$ photocatalysis. Chemosphere. 68 (2): 293-300.

27. García-Ripoll, A., Arques, A., Vicente, R., Domenech, A. y Amat, A. M. 2008. Treatment of aqueous solutions containing four commercial pesticides by means of $TiO_2$ solar photocatalysis. Journal of Solar Energy Engineering. 130 (4): 1-5.
28. Gaya, U. I. y Abdullah, A. H. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 9 (1): 1-12.
29. Güngördü, A., Uçkun, M. y Yoloğlu, E. 2016. Integrated assessment of biochemical markers in premetamorphic tadpoles of three amphibian species exposed to glyphosate-and methidathion-based pesticides in single and combination forms. Chemosphere. 144: 2024-2035.
30. Han, E., Vijayarangamuthu, K., Youn, J. S., Park, Y. K., Jung, S. C. y Jeon, K. J. 2018. Degussa P25 $TiO_2$ modified with $H_2O_2$ under microwave treatment to enhance photocatalytic properties. Catalysis Today. 303: 305-312.
31. Hassan, S. M., Ahmed, A. I. y Mannaa, M. A. 2019. Preparation and characterization of $SnO_2$ doped $TiO_2$ nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 4 (3): 400-412.
32. Hernández-Rojas, M. E., García-Camacho, P., Baéz-Pimiento, S. y Castañon-Alonso, S.L. 2016. Determination off-line and on-line of methidathion trace in drinking water. Scientia Chromatographica. 8 (2): 95-103.
33. Huang, C. Y., Guo, R. T., Pan, W. G., Tang, J. Y., Zhou, W. G., Qin, H. y Jia, P. Y. 2018. Eu-doped $TiO_2$ nanoparticles with enhanced activity for $CO_2$ phpotcatalytic reduction. Journal of $CO_2$ Utilization. 26: 487-495.
34. Jallouli, N., Pastrana-Martinez, L. M., Ribeiro, A. R., Moreira, N. F., Faria, J. L., Hentati, O. y Ksibi, M. 2018. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a $TiO_2$/UV-LED system. Chemical Engineering Journal. 334: 976-984.
35. Khade, G. V., Gavade, N. L., Suwarnkar, M. B., Dhanavade, M. J., Sonawane,

K. D. y Garadkar, K. M. 2017. Enhanced photocatalytic activity of europium doped $TiO_2$ under sunlight for the degradation of methyl orange. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 28 (15): 11002-11011.

36. Kibombo, H. S., Weber, A. S., Wu, C. M., Raghupathi, K. R. y Koodali, R. T. 2013. Effectively dispersed europium oxide dopants in $TiO_2$ aerogel supports for enhanced photocatalytic pollutant degradation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 269: 49-58.
37. Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M. y Anpo, M. 2007. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. Applied Catalysis A: General. 325 (1): 1-14.
38. Krysiak, O. A., Barczuk, P. J., Bienkowski, K., Wojciechowski, T. y Augustynski, J. 2019. The photocatalytic activity of rutile and anatase $TiO_2$ electrodes modified with plasmonic metal nanoparticles followed by photoelectrochemical measurements. Catalysis Today. 321, 52-58.
39. Kumar, S. G. y Rao, K. K. 2017. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors ($TiO_2$, $WO_3$ and ZnO). Applied Surface Science. 391: 124-148.
40. Kushniarou, A., Garrido, I., Fenoll, J., Vela, N., Flores, P., Navarro, G. y Navarro, S. 2019. Solar photocatalytic reclamation of agro-waste water polluted with twelve pesticides for agricultural reuse. Chemosphere. 214: 839-845.
41. Lehmann, E., Fargues, M., Dibié, J. J. N., Konaté, Y. y De Alencastro, L. F. 2018. Assessment of water resource contamination by pesticides in vegetable-producing areas in Burkina Faso. Environmental Science and Pollution Research. 25 (4): 3681-3694.
42. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today. 41 (1-3): 207-219.
43. Leostean, C., Stefan, M., Pana, O., Cadis, A. I., Suciu, R. C., Silipas, T. D. y Gautron, E. 2013. Properties of Eu doped $TiO_2$ nanoparticles prepared by using organic additives. Journal of Alloys and Compounds. 575: 29-39.

44. Li, H., Zheng, K., Sheng, Y., Song, Y., Zhang, H., Huang, J. y Zou, H. 2013. Facile synthesis and luminescence properties of $TiO_2$: $Eu^{3+}$ nanobelts. Optics and Laser Technology. 49: 33-37.
45. Liu, Z., Zhang, J., Han, B., Du, J., Mu, T., Wang, Y. y Sun, Z. 2005. Solvothermal synthesis of mesoporous $Eu_2O_3$–$TiO_2$ composites. Microporous and mesoporous materials. 81 (1-3): 169-174.
46. Lima, M. J., Silva, C. G., Silva, A. M., Lopes, J. C., Dias, M. M. y Faria, J. L. 2017. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. Chemical Engineering Journal. 310: 342-351.
47. Luo, W., Li, R., Liu, G., Antonio, M. R. y Chen, X. 2008. Evidence of trivalent europium incorporated in anatase $TiO_2$ nanocrystals with multiple sites. The Journal of Physical Chemistry C. 112 (28): 10370-10377.
48. Machado, N. R. F. y Santana, V. S. 2005. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of $TiO_2$ P25. Catalysis Today. 107: 595-601.
49. Martin-Reina, J., Duarte, J. A., Cerrillos, L., Bautista, J. D. y Moreno, I. 2017. Insecticide reproductive toxicity profile: organophosphate, carbamate and pyrethroids. Journal of Toxins. 4 (1): 1-7.
50. Mendoza-Cantú, A. e Ize-Lema, I. A. R. 2017. Las sustancias químicas en México. Perspectivas para un manejo adecuado. Revista internacional de contaminación ambiental. 33 (4): 719-745.
51. Milićević, B., Đorđević, V., Lončarević, D., Ahrenkiel, S. P., Dramićanin, M. D. y Nedeljković, J. M. 2015. Visible light absorption of surface modified $TiO_2$ powders with bidentate benzene derivatives. Microporous and Mesoporous Materials. 217: 184-189.
52. Morteza, Z., Mousavi, S. B., Baghestani, M. A. y Aitio, A. 2017. An assessment of agricultural pesticide use in Iran, 2012-2014. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 15 (1): 1-8.
53. Nannou, C. I., Boti, V. I. y Albanis, T. A. 2018. Trace analysis of pesticide residues in sediments using liquid chromatography–high-resolution Orbitrap

mass spectrometry. Analytical and bioanalytical chemistry. 410 (7): 1977-1989.

54. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D. y Abe, R. 2010. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 216(2-3): 179-182.
55. Ortíz, I., Avila-Chávez, M. A. y Torres, L. G. 2013. Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal. 4 (1): 1-21.
56. Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M. y Gin, K. Y. H. 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. Environment international. 71: 46-62.
57. Pant, H. R., Pant, B., Sharma, R. K., Amarjargal, A., Kim, H. J., Park, C. H. y Kim, C. S. 2013. Antibacterial and photocatalytic properties of Ag/$TiO_2$/ZnO nano-flowers prepared by facile one-pot hydrothermal process. Ceramics International. 39 (2): 1503-1510.
58. Patchaiyappan, A., Saran, S. y Devipriya, S. P. 2016. Recovery and reuse of $TiO_2$ photocatalyst from aqueous suspension using plant based coagulant-A green approach. Korean Journal of Chemical Engineering. 33 (7): 2107-2113.
59. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G. y Entezari, M. H. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental. 125: 331-349.
60. Pérez, J. C. A., Torres, J. G., Uribe, A. C., Vidal, H. P. y García, A. C. 2018. Use of Multivariable Analysis (ANOVA) to Compare Irradiation Sources on Diuron Destruction by Photocatalysis Using $TiO_2$-P25 Impregnated with $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$ and $Gd^{3+}$. Journal of Chemical Engineering and Process Technology. 9 (1): 374-381.
61. Pérez, J. C. A., Torres, J. G. T., de la Cruz Romero, D., Perez-Vidal, H., Rocha, M. A. L., López, I. C. y Que, Z. G. 2019. Photocatalytic Treatment of Pesticides Using $TiO_2$ Doped with Rare Earth. In Water and Wastewater Treatment. pp. 1-21. En: IntechOpen.

62. Pérez-Olvera, M.A., Navarro-Garza, H. y Miranda-Cruz E. 2011. Use of pesticides for vegetable crops in Mexico. pp. 97-118. En: Pesticides in the Modern World−Pesticides Use and Management. Stoytcheva, M. (ed.). Ed. Tech, Rijeka, Croacia.
63. Pirhashemi, M., Habibi-Yangjeh, A. y Pouran, S. R. 2018. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. Journal of industrial and engineering chemistry. 62: 1-25.
64. Qiao, X., Biswas, S., Wu, W., Zhu, F., Tung, C. H. y Wang, Y. 2018. Selective endoperoxide formation by heterogeneous $TiO_2$ photocatalysis with dioxygen. Tetrahedron. 74 (20): 2421-2427.
65. Raj, K. y Viswanathan, B. 2009. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. Indian Journal of Chemistry. 48: 1378-1382
66. Rajasulochana, P. y Preethy, V. 2016. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water–A comprehensive review. Resource-Efficient Technologies. 2(4): 175-184.
67. Ramírez-Jiméneza, R. y Oregel-Zamudiob, E. 2018. Estudio preliminar para la determinación de plaguicidas en vegetales comercializados en una zona de Michoacán (México). Revista De Ciencias Ambientales. 52 (2): 39-56.
68. Ramos-Delgado, N. A., Hinojosa-Reyes, L., Guzman-Mar, I. L., Gracia-Pinilla, M. A. y Hernández-Ramírez, A. 2013. Synthesis by sol–gel of $WO_3/TiO_2$ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide. Catalysis today. 209: 35-40.
69. Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M. y Albini, A. 2009. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. Chemical Society Reviews. 38 (7): 1999-2011.
70. Reszczyńska, J., Grzyb, T., Sobczak, J. W., Lisowski, W., Gazda, M., Ohtani, B. y Zaleska, A. 2014. Lanthanide co-doped $TiO_2$: the effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity. Applied Surface Science. 307: 333-345.
71. Riveros-Rosas, D., Arancibia-Bulnes, C. A., Bonifaz, R., Medina, M. A., Peón, R.

y Valdes, M. 2015. Analysis of a solarimetric database for Mexico and comparison with the CSR model. Renewable Energy. 75: 21-29.

72. Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A. y Penuela, G. A. 2014. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. Science of the total environment. 478: 201-225.
73. Saif, M. y Abdel-Mottaleb, M. S. A. 2007. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: preparation, characterization and potential applications. Inorganica Chimica Acta. 360 (9): 2863-2874.
74. Saif, M., Aboul-Fotouh, S. M. K., El-Molla, S. A., Ibrahim, M. M. y Ismail, L. F. M. 2014. Evaluation of the photocatalytic activity of $Ln^{3+}$–$TiO_2$ nanomaterial using fluorescence technique for real wastewater treatment. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 128:153-162.
75. Savio, A. K. P. D., Fletcher, J., Smith, K., Iyer, R., Bao, J. M. y Hernández, F. R. 2016. Environmentally effective photocatalyst CoO–$TiO_2$ synthesized by thermal precipitation of Co in amorphous $TiO_2$. Applied Catalysis B: Environmental. 182: 449-455.
76. Sillanpää, M., Ncibi, M. C. y Matilainen, A. 2018. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. Journal of environmental management. 208: 56-76.
77. Soler, J., García-Ripoll, A., Hayek, N., Miró, P., Vicente, R., Arques, A. y Amat, A. M. 2009. Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides. Water research. 43 (18): 4441-4450.
78. Stefan, M., Pana, O., Onija, O., Leostean, C., Soran, M. L., Rosu, M. C. y Gutoiu, S. 2013. Synthesis and spectral characterization of Eu doped $TiO_2$ nanoparticles. In AIP Conference Proceedings. 1565 (1): 259-262.
79. Surolia, P. K., Tayade, R. J. y Jasra, R. V. 2007. Effect of anions on the photocatalytic activity of Fe (III) salts impregnated $TiO_2$. Industrial & Engineering Chemistry Research. 46 (19): 6196-6203.
80. Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M. y Surampalli, R. Y. 2018. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!. Environmental

Nanotechnology, Monitoring and Management. 10: 122-126.

81. Tobaldi, D. M., Pullar, R. C., Škapin, A. S., Seabra, M. P. y Labrincha, J. A. 2014. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial $TiO_2$. Materials Research Bulletin. 50: 183-190.
82. Tang, J., Chen, X., Liu, Y., Gong, W., Peng, Z., Cai, T. y Deng, Q. 2012. Europium-doped mesoporous anatase with enhanced photocatalytic activity toward elimination of gaseous methanol. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 73 (2): 198-203.
83. Tang, X., Jiang, Z., Li, Z., Gao, Z., Bai, Y., Zhao, S. y Feng, J. 2015. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 23: 464-473.
84. Torres, F. R., Mayo, A. R. P. y Jiménez, H. G. 2018. Subsidies to the agricultural sector for the search for food sovereignty. A funding option for a strategic sector of the national economy. Case: Mexico. 7 (5): 145-150.
85. Vargas, D. X. M., De la Rosa, J. R., Lucio-Ortiz, C. J., Hernández-Ramirez, A., Flores-Escamilla, G. A. y Garcia, C. D. 2015. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped $TiO_2$ catalysts by sol–gel synthesis. Applied Catalysis B: Environmental. 179: 249-261.
86. Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M. J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J. y Navarro, S. 2018. Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different $TiO_2$ samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 353: 271-278.
87. Vela-Monroy, C. A., Saavedra-Alemán, M. J. y Carriazo-Baños, J. G. 2016. Catalizadores homogéneos y heterogéneos de $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$ y $Cu^{2+}$ para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. Tecno Lógicas. 19 (37): 13-28.
88. Vicente, R., Soler, J., Arques, A., Amat, A. M., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N.

y Mantzavinos, D. 2014. Comparison of different $TiO_2$ samples as photocatalyst for the degradation of a mixture of four commercial pesticides. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 89 (8): 1259-1264.

89. Vryzas, Z. 2018. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. Current Opinion in Environmental Science and Health. 4: 5-9.
90. Wang, G. H., Xu, L., Zhang, J., Yin, T. T. y Han, D. Y. 2012. Enhanced photocatalytic activity of $TiO_2$ powders (P25) via calcination treatment. International Journal of Photoenergy. 2012: 1-9.
91. Wang, H., Wang, Y., Yang, Y., Li, X. y Wang, C. 2009. Photoluminescence properties of the rare-earth ions in the $TiO_2$ host nanofibers prepared via electrospinning. Materials Research Bulletin. 44 (2): 408-414.
92. Yang, S. y Gao, L. 2004. New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light. Journal of the American Ceramic Society. 87 (9): 1803-1805.
93. Yin, J., Xiang, L. y Zhao, X. 2007. Monodisperse spherical mesoporous Eu-doped $TiO_2$ phosphor particles and the luminescence properties. Applied physics letters. 90 (11): 113112.
94. Yap, H. C., Pang, Y. L., Lim, S., Abdullah, A. Z., Ong, H. C. y Wu, C. H. 2018. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. International Journal of Environmental Science and Technology. 1-28.
95. Yu, J. y Ran, J. 2011. Facile preparation and enhanced photocatalytic $H_2$-production activity of $Cu(OH)_2$ cluster modified $TiO_2$. Energy & Environmental Science. 4 (4): 1364-1371.
96. Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhou, M. y Zhao, X. 2006. Enhanced photocatalytic activity of $TiO_2$ powder (P25) by hydrothermal treatment. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 253 (1-2): 112-118.
97. Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M. y Palmisano, G. 2019. (Photo) catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM,

FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. pp. 87-152. En: Heterogeneous Photocatalysis.

98. Zalas, M. y Klein, M. 2012. The influence of titania electrode modification with lanthanide ions containing thin layer on the performance of dye-sensitized solar cells. International Journal of Photoenergy. 1-8.

99. Zepeda-Jazo, I. 2018. Manejo sustentable de plagas agrícolas en México. Agricultura, sociedad y desarrollo. 15 (1): 99-108.

100. Zhang, C., Uchikoshi, T., Li, J. G., Watanabe, T. y Ishigaki, T. 2011. Influence of niobium doping on phase composition and defect-mediated photoluminescence properties of $Eu^{3+}$-doped $TiO_2$ nanopowders synthesized in $Ar/O_2$ thermal plasma. Journal of Alloys and Compounds. 509 (36): 8944-8951.

101. Zheng, L., Pi, F., Wang, Y., Xu, H., Zhang, Y. y Sun, X. 2016. Photocatalytic degradation of Acephate, Omethoate, and Methyl parathion by $Fe_3O_4$@ $SiO_2$@ $mTiO_2$ nanomicrospheres. Journal of hazardous materials. 315: 11-22.

102. Zikriya, M., Nadaf, Y. F., Pramod, A. G. y Renuka, C. G. 2018. Influence the dopant concentration on the photocatalytic activity: $Dy^{3+}$, $Eu^{3+}$ doped $TiO_2$. AIP Conference Proceedings. 1953 (1): 30014- 30017.