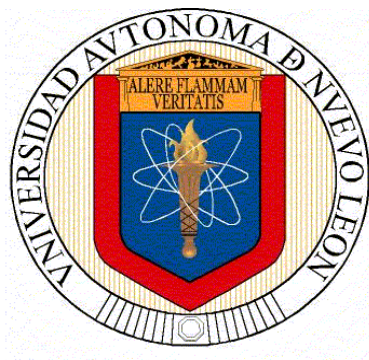


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**EVALUACIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS PARA LA
DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.**

PRESENTADA POR:
INGRID PAOLA SOSA SÁNCHEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES

FEBRERO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



Evaluación de materiales vitrocerámicos para la degradación de
compuestos orgánicos volátiles.

Q.F.B Ingrid Paola Sosa Sánchez

Maestría en ciencias con orientación en Procesos Sustentables
Tecnología e ingeniería de procesos sustentables

Director de tesis

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Codirector de tesis

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla

FEBRERO 2023

Evaluación de materiales vitrocerámicos para la degradación de compuestos orgánicos volátiles.

Aprobación de la tesis.

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Director de tesis

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla

Codirector de tesis

Dra. Erika Iveth Cedillo González

Evaluador de tesis

Dr. Jorge Ibarra Rodríguez

Evaluador de tesis

Dr. José Manuel Hernández López

Evaluador de tesis

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de estudios de posgrado

“All that was great in the past was ridiculed, condemned, combated, suppressed only to emerge all the more powerfully, all the more triumphantly from the struggle.”

Nicola Tesla †

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme realizar el grado de maestría y hacer posible desarrollar mi proyecto de tesis en sus instalaciones.

Agradezco a CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Agradezco a mi asesor de tesis, a la Dra. Astrid Sánchez por el apoyo, orientación y tiempo que me brindó durante todo el desarrollo de mi proyecto de tesis, por hacer posible lo imposible y por el enorme cariño y soporte que me brindó en este camino para la realización de mi meta de vida.

Quiero agradecer a mi co-director de tesis, al Dr. Gerardo Flores, por brindarme todos sus conocimientos, por guiarme y hacer posible lo imposible y prestarme sus equipos para la realización de toda la experimentación, porque fue parte importante para culminar este trabajo de investigación.

Al alumno de estancia de investigación de licenciatura, Eber, por apoyarme todo el tiempo con los experimentos de este trabajo de investigación.

A mi comité tutorial que hizo observaciones a mi proyecto de tesis que fueron parte crucial en la estructura de este.

A mis compañeros de posgrado que hicieron que todas las responsabilidades y presión que se tiene durante el camino fueran más ligeras e hicieron este camino más ameno.

Por último, agradezco profundamente a mi familia, en especial a mi mamá, sin ellas no hubiera sido posible que concluyera el grado de maestría. Agradezco que siempre han estado en todas las etapas de mi vida y sin duda esta fue la más enriquecedora a nivel profesional. A mi hijo, que fue mi motor e inspiración todo el tiempo.

Resumen

Ingrid Paola Sosa Sánchez

Fecha de graduación: diciembre 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Tesis: Evaluación de materiales vitrocerámicos para la degradación de compuestos orgánicos volátiles

Número de páginas: 80

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de estudio: Procesos Sustentables.

La degradación de compuestos orgánicos volátiles ha adquirido importancia, debido a que muchos de estos compuestos son tóxicos para la salud y algunos de ellos están categorizados como cancerígenos. Unas de las tecnologías más prometedoras para lograr la mineralización de estos compuestos es la tecnología de fotocatalisis. El fotocatalizador más estudiado por sus buenas propiedades; bajo costo, no tóxico y estable, es el TiO_2 , pero tiene una desventaja, al momento de fijarlo en películas de recubrimiento, se desprende fácilmente con el paso del tiempo, lo que conlleva a que el material tenga un tiempo de vida útil muy corto. Es por ello, por lo que se ofrece como alternativa a esta desventaja el uso de materiales vitrocerámicos, debido a que estos materiales contienen una fase vítrea y una fase cristalina, esto es deseable debido a que la fase vítrea otorgaría estabilidad a la fase cristalina en condiciones de altas temperaturas y químicas, aunado a esto su fabricación es muy sencilla y podría producirse de diversos tamaños y formas. Debido a lo anterior mencionado, en el presente proyecto se evaluó un material vitrocerámico con fase cristalina $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ que fue sintetizado por método convencional de fundición-vaciado-cristalizado para la degradación de un compuesto orgánico volátil (benceno) por fotocatalisis.

Como resultado, se logró sintetizar el material vitrocerámico con la fase cristalina $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ identificada con el patrón (JCPDS 83-2061) de la base de datos JCPDS-ICDD (2000). Se obtuvieron tasas de descomposición de benceno de $0.319385137 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0.280366735 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0.154548239 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0.073436892 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, en donde la condición de 45 ppm de benceno a una humedad relativa de 50% se obtuvo la mejor tasa de descomposición del benceno atribuida al fenómeno de fotocatalisis ocurrido en el material vitrocerámico al ser irradiado con luz ultravioleta con una longitud de onda de 365nm.

Firma del asesor: _____

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

ÍNDICE

CAPÍTULO I	11
INTRODUCCIÓN	11
1.1 Contaminación Ambiental	11
1.2 Emisión de compuestos orgánicos volátiles	12
1.3 Efectos en la salud y límites de exposición	14
1.3.2 Límites máximos de exposición	14
1.4 Efectos en el ambiente	15
1.5 Tecnologías para la degradación del benceno	17
1.6 Fotocatálisis heterogénea	19
1.6.1 Estructura de banda del semiconductor	19
1.6.2 Diferencia de un semiconductor, aislante y conductor	20
1.6.3 Fundamento de Fotocatálisis	21
1.6.4 Características de los semiconductores para aplicación en fotocatalisis heterogénea	22
1.6.5 Semiconductores con aplicación a fotocatalisis heterogénea	22
1.6.6 Alternativas de semiconductores de TiO ₂	23
1.6.7 Vitrocerámicos con aplicación fotocatalisis heterogénea	24
CAPÍTULO 2	27
ANTECEDENTES	27
2.1 Introducción	27
2.2 Materiales Vitrocerámicos aplicados a fotocatalisis heterogénea	27
2.3 Parámetros que afectan la actividad fotocatalítica	30
2.4 Efecto de la humedad en la degradación del benceno	31
CAPÍTULO 3	33
HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA	33
3.1 Hipótesis	33
3.2 Objetivos	33
3.2.1 Objetivo General	33

3.2.2	Objetivos Específicos -----	33
3.1	Metas _____	34
3.3.1	Metas personales -----	34
3.3.2	Metas del proyecto-----	34
CAPÍTULO 4	-----	35
DESARROLLO EXPERIMENTAL	-----	35
4.1	Introducción _____	35
4.2	Etapa 1. Síntesis y caracterización del material vitrocerámico con fase Ba ₃ Ti ₄ Ta ₄ O ₂₁ . _____	36
4.2.1	Materiales y reactivos utilizados -----	36
4.2.2	Síntesis del material vitrocerámico con fase Ba ₃ Ti ₄ Ta ₄ O ₂₁ -----	36
4.2.3	Benceno -----	37
4.2.4	Caracterización del material vitrocerámico con fase Ba ₃ Ti ₄ Ta ₄ O ₂₁ . 38	
4.2.4.4	Espectroscopia de Infrarrojo -----	39
4.6	Etapa 2. Evaluación Fotocatalítica _____	40
4.6.1	Sistema de reacción-----	40
4.6.2	Reactor-----	41
4.6.3	Experimentos realizados -----	42
4.6.4	Modelo cinético -----	46
CAPÍTULO 5	-----	48
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	-----	48
5.1	Introducción _____	48
5.2	Resultados de la caracterización del material _____	48
5.2.1	Difracción de rayos-X -----	48
5.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido -----	49
5.2.3	Espectroscopia de rayos-X dispersivo de energía (EDS) -----	51
5.2.4	Adsorción de N ₂ -----	53
5.2.5	Espectroscopia de Infrarrojo -----	54
5.3	Resultados de la Evaluación Fotocatalítica _____	57
5.3.1	Fotólisis y Adsorción -----	57

5.3.2	Pruebas fotocatalíticas con a diferentes flujos volumétricos de alimentación. -----	58
5.3.3	Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración inicial de benceno 60	
5.3.4	Efecto de la humedad relativa -----	61
5.3.5	Propuesta de un modelo cinético -----	63
CAPÍTULO 6	-----	74
CONCLUSIONES	-----	74
CAPÍTULO 7	-----	76
REFERENCIAS	-----	76

Índice de Figuras

Figura 1. Inventario Nacional de emisiones a la atmósfera[6].	12
Figura 2. Inventario de Emisiones de contaminantes a la atmósfera para el Estado de Nuevo León[7].	13
Figura 3. Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos de fuentes móviles.[7].	14
Figura 4. Mecanismo simplificado de la formación de aerosoles secundarios[10].	17
Figura 5. Tecnologías para la degradación de compuestos orgánicos volátiles[17].	18
Figura 6. (a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de cadenas de 4, 6 y N átomos; (b) La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.	20
Figura 7. Estructura de banda del conductor, semiconductor y aislante.	21
Figura 8. Fundamento de fotocatalisis [20]	21
Figura 9. Tabla periódica para el diseño de fotocatalizadores heterogéneos [21].	23
Figura 10. Esquema de metodología experimental	36
Figura 11. Esquema del sistema de reacción.	40
Figura 12. Imagen del reactor fotocatalítico.	42
Figura 13. Diagrama para el balance de masa en el sistema de reacción.	43
Figura 14. Difractograma del material vitrocerámico $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$.	49
Figura 15. Micrografía con magnificación 1000x del vitrocerámico.	50
Figura 16. Micrografía del vitrocerámico a una magnificación de 5000x	51
Figura 17. Espectro de EDS del material vitrocerámico.	52
Figura 18. Isotherma de adsorción de N_2 sobre vitrocerámico.	54
Figura 19. Espectro infrarrojo del vitrocerámico sin exposición a la humedad.	55
Figura 20. Espectro de Infrarrojo del material vitrocerámico con exposición a la humedad relativa del ambiente.	57

Figura 21. Evaluación de fotólisis y adsorción del benceno sobre el material vitrocerámico. Condiciones de reacción: concentración inicial de benceno = 45 ppm, flujo volumétrico = 100 mlmin⁻¹ y una humedad relativa = 50%, masa del material = 0.075g + 0.02-----58

Figura 22, Efecto del flujo volumétrico de alimentación sobre la tasa de descomposición del benceno. Condiciones de reacción: Concentración inicial de benceno = 45 ppm, humedad relativa = 50% y temperatura ambiente = 25°C, Se utilizó el WF = 0.00073667 gmlmin⁻¹. -----59

Figura 23. Efecto de concentración de benceno sobre la actividad fotocatalítica del material. Condiciones de reacción: flujo volumétrico 100mlmin⁻¹, masa de material 0.075g +0.002, temperatura = 25°C, y una humedad relativa =50%.--61

Figura 24. Efecto de la humedad relativa. Condiciones de reacción: flujo volumétrico 100mlmin⁻¹, masa de material = 0.075g +0.002, temperatura = 25°C y concentración inicial de benceno= 56 ppm para el experimento 0% de humedad relativa, 57 ppm para el 50% humedad relativa y 70 ppm para 70% humedad relativa. -----62

Figura 25. Resultados del ajuste de los modelos cinéticos de la Tabla 9 a los datos experimentales. -----66

Figura 26, Resultados de los modelos propuestos. ▲ para el modelo cinético $r = kCA\alpha_1 + KWCW$, ◀ para el modelo $r = kCA\alpha_1 + KWCW + KBCB_2$, ▼ para el modelo $r = kCA\alpha_1 + KWCW_2$. -----71

Índice de Tablas

Tabla 1. Límites máximos de exposición del benceno-----	14
Tabla 2. Evaluación de vitrocerámicos en la degradación de contaminantes. --	28
Tabla 3. Composición química del vidrio precursor -----	37
Tabla 4. Propiedades físicas, químicas y termodinámicas del benceno -----	37
Tabla 5. Condiciones de alimentación para experimentos de degradación de benceno a diferentes flujos volumétricos. -----	45
Tabla 6. Porcentaje en peso del material vitrocerámico-----	53
Tabla 7. Bandas observadas espectro infrarrojo del material vitrocerámico con condiciones de humedad relativa del ambiente.-----	56
Tabla 8. Valores calculados de tasa de descomposición de Benceno -----	63
Tabla 9. Las expresiones de velocidad aplicadas para los experimentos con agua presente [35]. -----	64
Tabla 10. Error relativo de los modelos cinéticos -----	66
Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos propuestos. -----	71

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación Ambiental

El mejoramiento de la calidad del aire es un tema ha tomado mayor relevancia en los últimos años debido a la alta concentración de contaminantes en la atmósfera y los efectos negativos que éstos causan en el ambiente y la salud. Entre los contaminantes más peligrosos destacan el dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV) y el material particulado (PM)[1]. El crecimiento en el número de habitantes, los vehículos automotores, actividad industrial y comercial ha provocado el aumento considerable de estos contaminantes. Dentro de los compuestos orgánicos volátiles, se encuentra el grupo llamado BTEX, conformado por el benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, los cuales están categorizados como potencialmente cancerígenos. De este grupo, el benceno es clasificado cancerígeno grupo 1 por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), lo cual significa que existe la evidencia científica que es un compuesto que se asocia con el cáncer en seres humanos[2].

1.2 Emisión de compuestos orgánicos volátiles

La estimación de emisión mundial de compuestos orgánicos volátiles es de aproximadamente 1210-1290 TgC (teragramos de carbón) anualmente[3]. De los cuales 1150 TgC son emitidos por rutas biosintéticas de las plantas, por mencionar algunos de los metabolitos son: los isoprenos (C_5H_8), monoterpenos ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$), etc.[4]. Por otro lado, se estima que se emiten de 60-140 TgC de COV debido a la actividad antropogénica[3-4].

A nivel nacional, el último inventario publicado de emisiones de contaminantes a la atmósfera es del año 2016. En el gráfico de la Figura 1, se muestra el inventario y se aprecia que el principal contaminante emitido son los compuestos orgánicos volátiles[6].

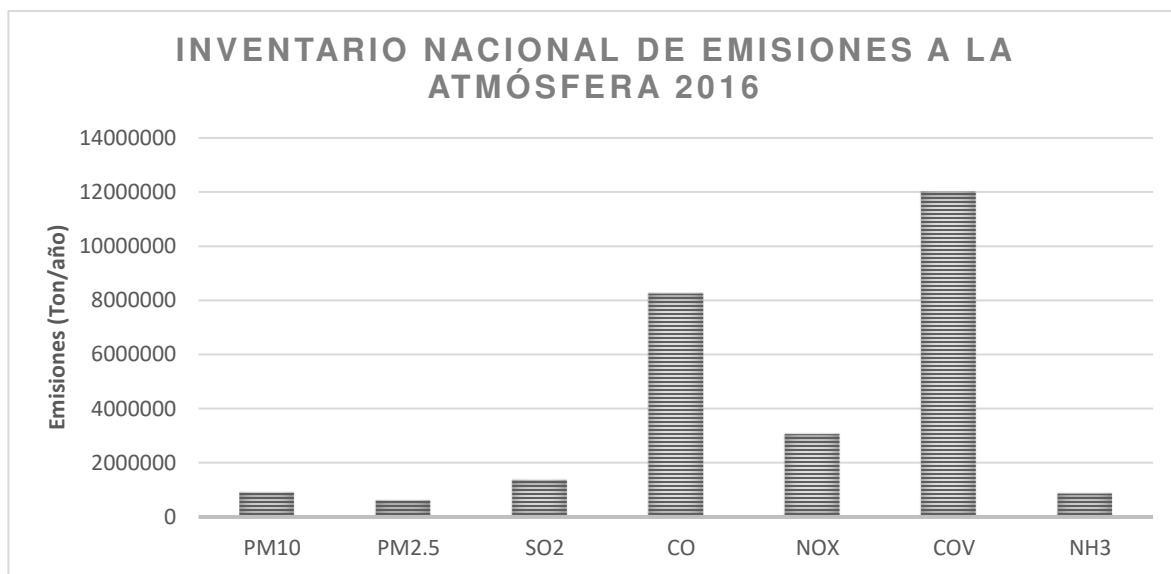


Figura 1. Inventario Nacional de emisiones a la atmósfera[6].

Puntualizando en el estado de Nuevo León, los compuestos orgánicos volátiles son el segundo contaminante mayor emitido, seguido del monóxido de carbono[6]. Lo anterior se puede observar en la Figura 2, la cual, muestra las

emisiones de contaminantes criterio. Cabe mencionar que los datos mostrados son los últimos reportados en el año 2018, y corresponden al año 2015.

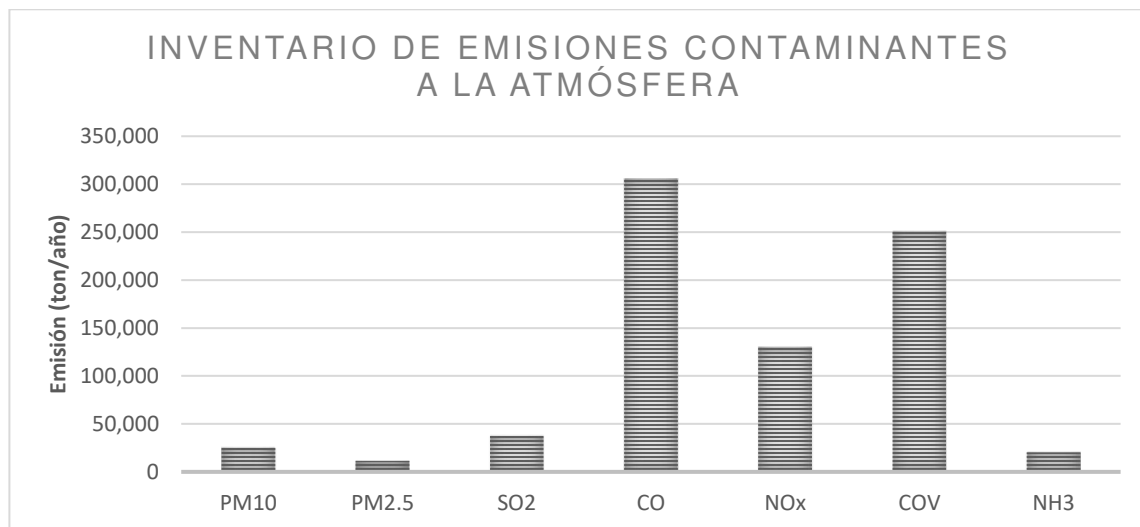


Figura 2. Inventario de Emisiones de contaminantes a la atmósfera para el Estado de Nuevo León[7].

Los compuestos orgánicos volátiles tienen diversas fuentes de emisión, particularmente en el estado de Nuevo León, la emisión se da principalmente por los vehículos particulares y taxis, así como el uso doméstico de solventes y la limpieza de superficies industriales. Estas tres categorías aportan el 42% de este contaminante[7].

Dado a que una de las principales fuentes de emisión de los compuestos orgánicos volátiles son los vehículos particulares y taxis, en el año 2018 se emitió un inventario que recopiló datos del 2016 de emisiones por fuentes móviles de Monterrey que se muestra en la Figura 3. En dicho inventario se muestra específicamente, que compuestos orgánicos volátiles son los que se producen por la quema incompleta de combustible. Además, se observa que el benceno es el contaminante con más emisiones. Debido a las altas emisiones y su toxicidad, surge el interés científico para su degradación [7].

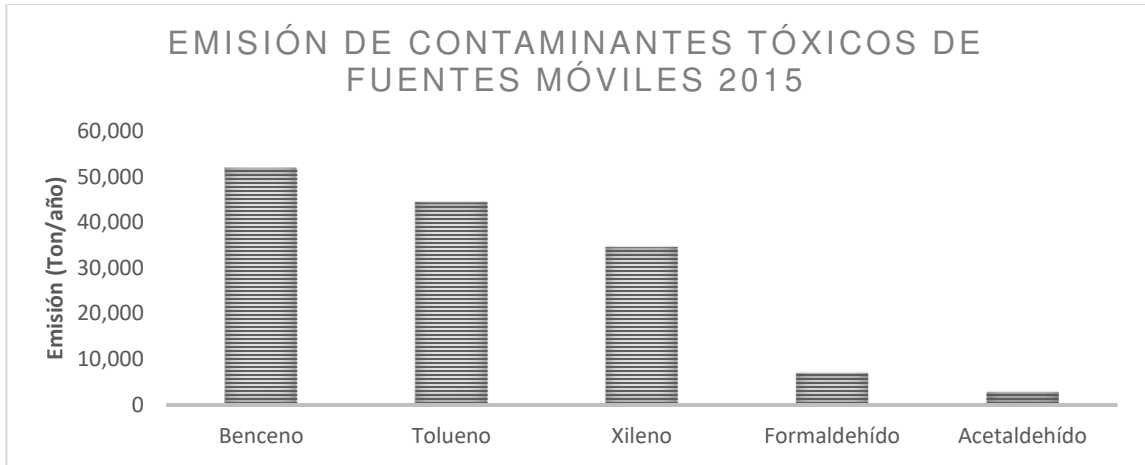


Figura 3. Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos de fuentes móviles.[7].

1.3 Efectos en la salud y límites de exposición

El benceno es clasificado carcinógeno grupo 1 por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), como se mencionó en párrafos anteriores[8]. El benceno se metaboliza principalmente en los pulmones e hígado[9]. Los metabolitos resultantes de la biotransformación del benceno, como las quinonas, pueden unirse covalentemente a proteínas y actuar sobre la tubulina, la topoisomerasa II y otras proteínas asociadas al ADN, lo que eventualmente conduce a leucemia[9].

1.3.2 Límites máximos de exposición

La legislación mexicana regula los límites máximos de exposición permisibles del benceno dentro de la NOM-010-STPS-2014 para evitar daños a la salud, los cuales se indican en la Tabla 1[8].

Tabla 1. Límites máximos de exposición del benceno

Benceno	VLE-CT [9]	VLE-PPT [9]	OEL [11]
	2.5 ppm	0.5 ppm	0.1 ppm

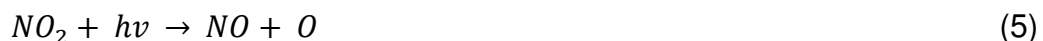
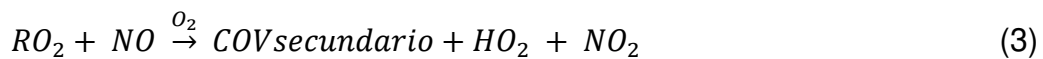
VLE-CT: el valor límite de exposición de corto tiempo.
VLE-PPT: valor límite de exposición promedio ponderado en tiempo.
OEL: límite de exposición ocupacional

1.4 Efectos en el ambiente

La oxidación atmosférica de compuestos aromáticos, tal como el benceno, conduce a diferentes fenómenos: i. generación de ozono (O_3) troposférico y nitrato de peroxiacetilo (PAN, por sus siglas en inglés), los que provocan el smog fotoquímico, así como la producción de especies de baja volatilidad que luego se dividen y pasan a una fase condensada que provoca la generación de ii. aerosoles orgánicos secundarios[10][2].

i. Generación de ozono (O_3) troposférico y nitrato de peroxiacetilo (PAN):

El ozono, O_3 , es un contaminante secundario que se forma en la atmósfera con la combinación de algunos NO_x , COV, CO y CH_4 en presencia de luz solar. Las reacciones que suceden para la formación del ozono troposférico están muy reportadas en la literatura de manera general y ocurre de la siguiente manera:



donde M es un elemento adicional generalmente es N_2 o O_2 .

En ausencia de COV



En presencia de óxido de nitrógeno, los COV contribuyen a la generación del O_3 . Se empieza con la oxidación de los COV por el radical hidroxilo (OH^\cdot), O_3 o radical nitrato (NO_3^\cdot), lo cual conlleva a la generación del radical RO_2^\cdot (ecuación 3): esto reemplaza el ozono en la reacción de oxidación de NO a NO_2 (ecuación 7), causando la acumulación del ozono en la atmosfera[11].

El nitrato peroxiacetilo (PAN) es derivado de las reacciones fotoquímicas de los COV y los NO_x [12]. La generación reversible del PAN se produce por la siguiente reacción[13].



ii. Aerosoles orgánicos secundarios:

Los aerosoles orgánicos secundarios (por sus siglas en inglés, secondary organic aerosols, SOA) están constituidos por el 20-80% de materia orgánica particulada en la atmósfera y esto influye en la calidad del aire. Los compuestos aromáticos antropogénicos, como el benceno, tolueno, etilbenceno y estireno, entre otros, son considerados la fracción mayoritaria y los precursores en la formación de aerosoles orgánicos secundarios en las zonas urbanas[14].

En la Figura 4 se muestran las reacciones de oxidación que sufren los compuestos aromáticos en la atmósfera para la generación de los SOA. El mecanismo de reacción propuesto inicia con la oxidación del compuesto aromático por el radical hidroxilo (OH^\cdot) proveniente del peróxido que existe en la atmósfera, posteriormente reacciona con el oxígeno (O_2), y forman radicales peróxidos. Éstos radicales se ciclan para formar radicales cíclicos que después reaccionan nuevamente con el (O_2) para formar radical peróxido bicíclico. Una parte reaccionará con los óxidos de nitrógeno presentes en el ambiente y la otra parte con el radical peróxido que generarán los productos semivolátiles que

posteriormente se condensarán para producir aerosoles orgánicos secundarios. La X en el esquema representan la fracción de compuestos que no se condensó a partícula[10].

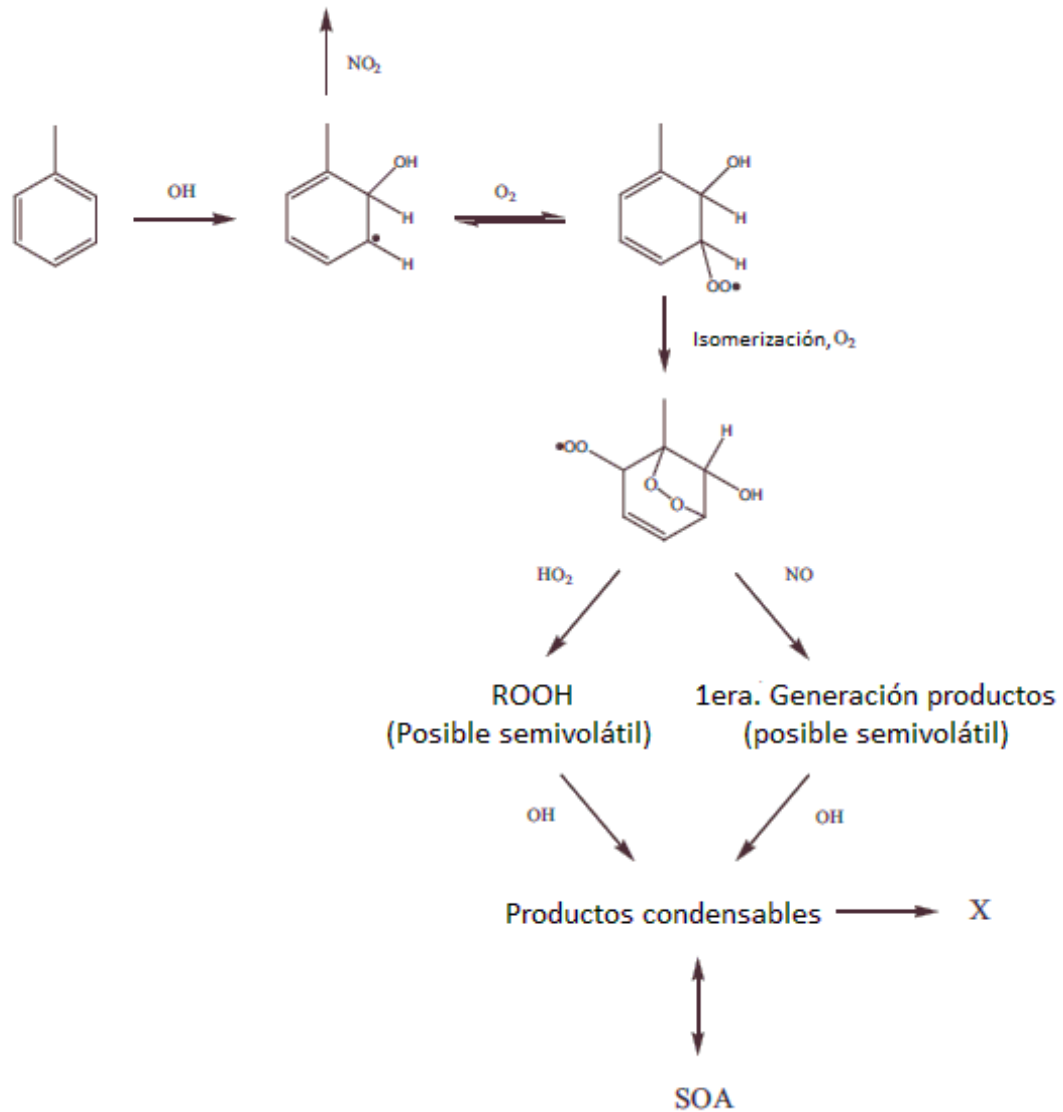


Figura 4. Mecanismo simplificado de la formación de aerosoles secundarios[10].

1.5 Tecnologías para la degradación del benceno

En la Figura 5, se muestran algunas tecnologías de degradación del benceno como adsorción, incineración, biorreacción y oxidación por plasma por mencionar algunas. Sin embargo, presentan algunas desventajas las cuales dificultan su aplicación. Por ejemplo, en el proceso de adsorción sólo desplaza los compuestos orgánicos de fase gas hacia la fase sólida, esto significa que posteriormente se requerirá otro tratamiento para eliminar el sólido donde se adsorbió el contaminante, por lo que económicamente no sería factible para su aplicación. Por otro lado, la técnica convencional de incineración, se utiliza para eliminar concentraciones altas de contaminante y requiere altos requerimientos energéticos lo que se traduce en altos costos[15]. Una alternativa prometedora es la fotocatalisis, debido a que es un método relativamente económico y seguro gracias a sus condiciones de operación, además, es adecuada para la destrucción de productos orgánicos a bajas concentraciones[16].

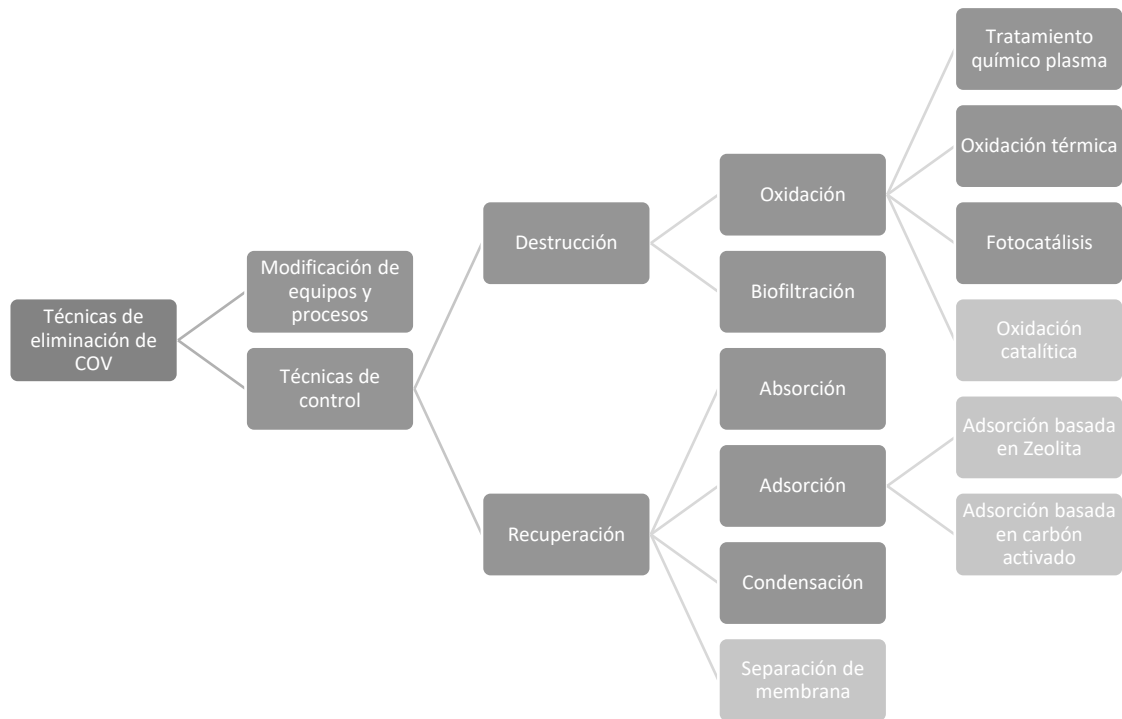


Figura 5. Tecnologías para la degradación de compuestos orgánicos volátiles[17].

1.6 Fotocatálisis heterogénea

1.6.1 Estructura de banda del semiconductor

El fenómeno de fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo por materiales semiconductores, los cuales generalmente son óxidos metálicos o calcogenuros.

El comportamiento de un semiconductor se puede explicar con la teoría de bandas. Cuando diversos átomos se unen para formar un sólido, los orbitales externos de los átomos se superponen unos con otros generándose así una considerable cantidad de niveles de energía con un espacio muy estrecho entre ellos, por lo que esto se considera banda continua de niveles de energía.

En los semiconductores la estructura de banda es caracterizada por una serie de niveles de energías asociadas con los enlaces covalentes entre los átomos que componen un cristal (banda de valencia), y otra serie de niveles de mayor energía espacialmente difusos asociadas con la conducción en el cristal (banda de conducción). Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia. La diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción se le llama banda prohibida o gap. El gap depende solo de la interacción de los vecinos, mientras que el número de niveles dentro de la banda depende del número total de partículas que interactúan y por lo tanto del número de átomos en un cristal. En la Figura 6, se puede observar niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos[18]

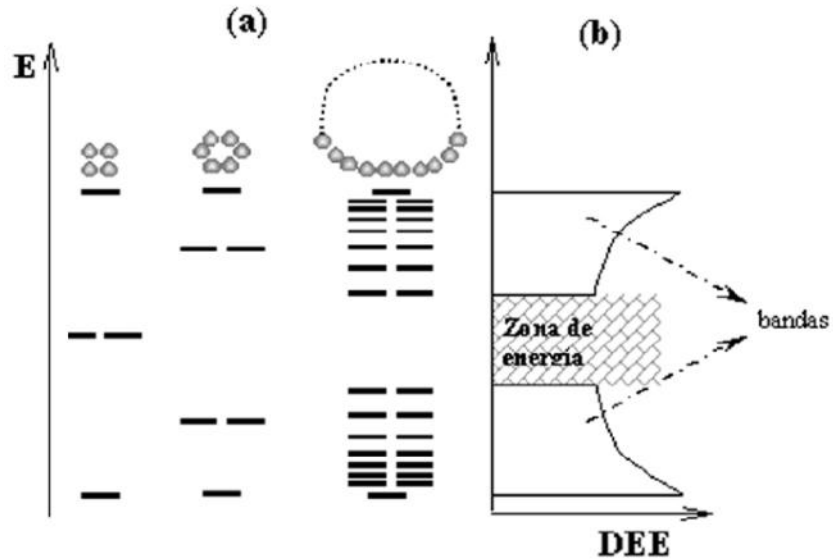


Figura 6. (a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de cadenas de 4, 6 y N átomos; (b) La función DDE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

1.6.2 Diferencia de un semiconductor, aislante y conductor

Un semiconductor se diferencia de un aislante y de un conductor, por la estructura de bandas y la distancia que existe entre ellas. En un conductor la banda de valencia y la banda de conducción están sobrepuestas por lo que los electrones tienen acceso fácilmente a la banda de conducción. Mientras que en los semiconductores la distancia que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción es relativamente pequeña (entre 1 y 4 eV) y se requiere de bajas temperaturas para que los electrones que están en la banda de valencia salten a la banda de conducción. Por otro lado, en los aislantes la distancia que hay entre las bandas es muy grande por lo que se requiere mayor energía para que los electrones que están en la banda de valencia accedan a la banda de conducción. En la Figura 7, se esquematizan las diferencias de estructura de bandas entre el conductor, semiconductor y aislante[18].

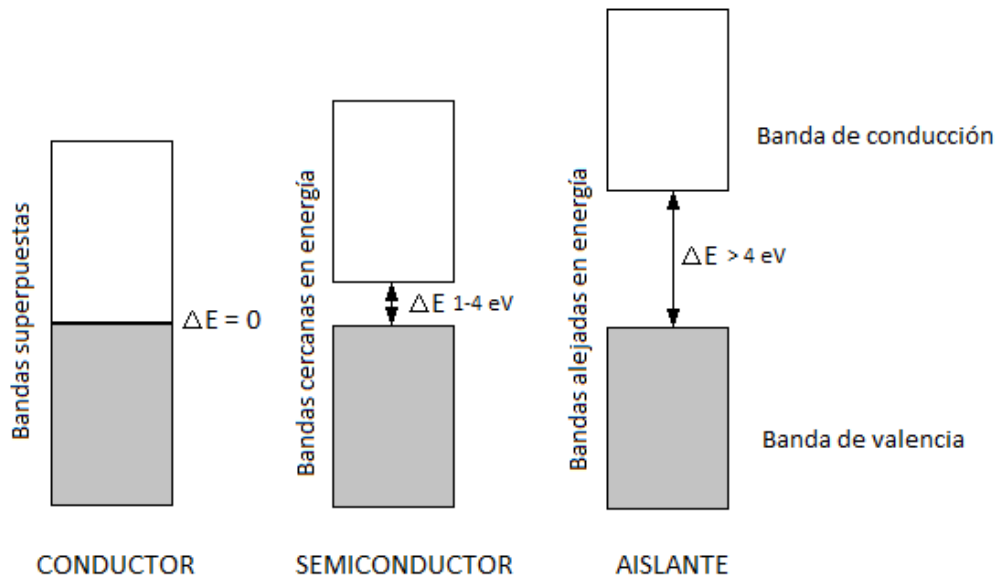


Figura 7. Estructura de banda del conductor, semiconductor y aislante.

1.6.3 Fundamento de Fotocatálisis

Cuando un semiconductor es irradiado con una luz mayor o igual a la energía de la banda prohibida; se estimula la fotogeneración de un par electrón-hueco (e^- y h^+), así como se muestra en la Figura 8[19].

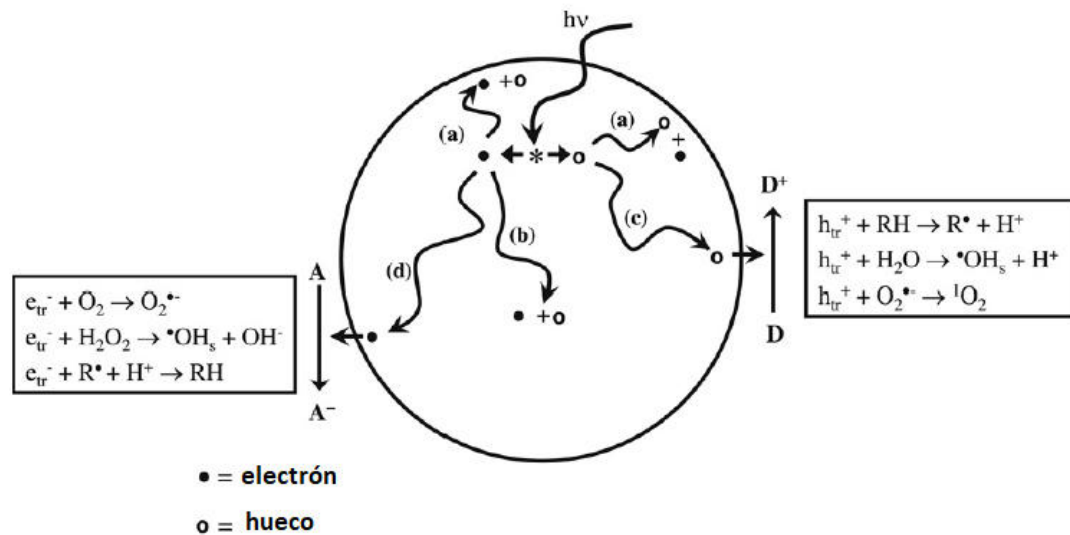


Figura 8. Fundamento de fotocatalisis [20]

El electrón e_{tr}^- y el hueco h_{tr}^+ atrapados, reaccionan con moléculasceptoras (inciso c) o donadoras (inciso d) respectivamente, o se recombinan en sitios de captura en la superficie (inciso a)[20].

Las especies de oxígeno reactivas generadas son, radicales OH , $O_2^{\bullet-}$, 1O_2 , H_2O_2 , entre otros. El electrón fotogenerado puede participar en la reducción del oxígeno molecular y producir el radical $O_2^{\bullet-}$. Posteriormente el radical $O_2^{\bullet-}$ se puede protonar (el H^+ , proviene de la disociación de la molécula del agua en el hueco) y luego reaccionar con un aceptor de electrones, para generar el peróxido de hidrógeno. Por otro lado, se ha encontrado solo en el semiconductor TiO_2 , que el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con un hueco atrapado y generar el oxígeno singlete 1O_2 , que es un potente agente reductor[20]. Por último, los radicales hidroxilos se producen por la oxidación de los hidroxilos de la superficie del fotocatalizador o por la oxidación de agua adsorbida[20-21].

1.6.4 Características de los semiconductores para aplicación en fotocatalisis heterogénea

Las características apropiadas de un semiconductor para aplicación en fotocatalisis heterogéneas son; una banda prohibida adecuada (rango de 1.7-3.2 eV), absorción eficiente de luz, alta movilidad del portador, posiciones precisas del borde de la banda que abarcan los potenciales redox del agua, baja o nula toxicidad y alta estabilidad química [18].

1.6.5 Semiconductores con aplicación a fotocatalisis heterogénea

Existe una gran variedad de semiconductores utilizados en fotocatalisis heterogénea, de los más comunes son TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , y CdS . Dentro de éstos el más representativo es el TiO_2 , pues es un material relativamente barato

y no tóxico (en la mayoría de los casos). Pero éstos tienen desventajas asociadas con el uso polvo/película/recubrimiento/ tales como; la aglomeración de las partículas en los polvos, la distribución uniforme del polvo, la necesidad de agitación mientras se realiza el experimento fotocatalítico, el daño superficial de las películas/recubrimientos [20-22].

1.6.6 Alternativas de semiconductores de TiO₂

Se ha investigado diversos semiconductores como alternativa al TiO₂ en fotocatalisis heterogénea. En la Figura 9 se muestra una tabla periódica para el diseño de fotocatalizadores heterogéneos.

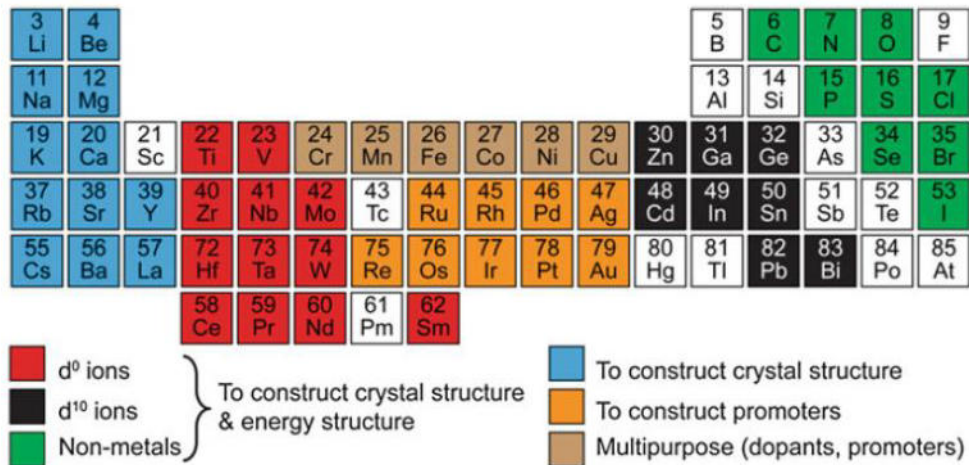


Figura 9. Tabla periódica para el diseño de fotocatalizadores heterogéneos [21].

Los metales (cationes) marcados con rojo y los marcados con color negro son utilizados para crear la fase cristalina y la estructura energética del semiconductor junto con los aniones no metálicos que están marcados de color verde. Los elementos que están en los grupos 1-3, son ampliamente utilizados para la construcción de la estructura cristalina del fotocatalizador. La combinación

de los tres iones puede formar simples óxidos, oxinitruros, nitruros, sulfuros y compuestos más complicados como perovskitas, etc. La banda prohibida del fotocatalizador dependerá de los estados de oxidación y los elementos que esté compuesto. Por otro lado, para prolongar la vida útil de los portadores de carga y acelerar las reacciones redox frecuentemente se utilizan los promotores en la superficie del fotocatalizador, los elementos considerados promotores están marcados de color naranja en la Figura 6. Es importante remarcar que los promotores no convierten los fotones en portadores de carga, pero sí juegan un papel importante en el mejoramiento del rendimiento fotocatalítico, especialmente en la separación de la molécula del agua y en las reacciones de transformación de compuestos orgánicos[21].

La fase cristalina $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$ no ha sido reportada en la literatura, sin embargo, se compone de los elementos siguientes: Bario (Ba), que de acuerdo con la Figura 9, se utiliza para crear la estructura cristalina del fotocatalizador, Tántalo (Ta), Titanio (Ti) y Oxígeno (O), funciona para crear la estructura cristalina y la banda energética.

1.6.7 Vitrocerámicos con aplicación fotocatalisis heterogénea

Debido a las limitaciones asociadas con el uso polvo/película/recubrimiento/ que tienen estos semiconductores, se han evaluado diversos materiales para fijar el semiconductor en la superficie, como en los cementos[22], vidrios[23] y diversos cerámicos[27-28], pero aun así el fotocatalizador se desprende con facilidad. Es por ello por lo que recientemente se han estudiado los materiales vitrocerámicos como una posible solución novedosa a estas limitaciones.

Unas de las definiciones de un vitrocerámico, “son materiales sólidos policristalinos los cuales se obtienen mediante la cristalización controlada de los vidrios”[25]. La característica principal de estos materiales es que presentan una fase vítrea y una fase cristalina. La fase cristalina puede ser conformada por semiconductores, óxidos y no óxidos[26]. La cristalización se logra con un

tratamiento térmico regulado, el cual permite la nucleación y el crecimiento de fases nuevas; en muchos casos la cristalización es casi es completa y se obtiene poco vidrio residual[27],[18].

Las ventajas que presentan estos materiales son:

- Facilidad de fabricación en diferente tamaños y formas.
- Amplia gama de composición química para las propiedades físicas deseadas.
- Son química y físicamente estables hasta altas temperaturas.

El reto en la síntesis de estos materiales para su eficiente aplicación en fotocatalisis es lograr precipitar la fase cristalina expuesta sobre la superficie del vitrocerámico debido a que son materiales no porosos. Esto se logra con técnicas de uso de vitrocerámicas porosas / grabadas / lixiviadas y la técnica más usada para lograr esto es la de Laser[28].

Gurpreet Singh et al. clasificaron los vitrocerámicos con aplicación en fotocatalisis heterogénea en dos tipos; a) los vitrocerámicos fotocatalítico cristalizada en volumen y b) vitrocerámicos cristalizada en superficie[28].

a) Vitrocerámicos fotocatalíticos cristalizado en volumen

Este tipo de vitrocerámicos tiene la característica que los cristales están presentes tanto en la superficie como en la mayor parte del material, esto se debe a que su síntesis es por un tratamiento térmico[28].

Como se mencionó, estos materiales se caracterizan por tener baja área superficial. Es conocido, que la tasa de degradación fotocatalítica es proporcional al área superficial específica de los materiales. Por ello, se han implementado técnicas para aumentar el área superficial de los vitrocerámicos. Unas de las técnicas es la lixiviación ácida, la cual elimina una gran cantidad de fase amorfa y elimina cristales en muy baja proporción, esta técnica logra formar una capa

delgada porosa superficial en el vitrocerámico[28]. Por ejemplo, *Fumiko Machida et al*, aumentaron el área superficial de un vitrocerámico, que contenía TiO_2 a base de vidrio aluminosilicato, el tratamiento de lixiviación ácida que realizaron en el material fue con HNO_3 3 M, a 98 °C por 15 minutos. Con ello, obtuvieron un vitrocerámico con un área superficial específica de 74 m^2/g (superior al vitrocerámico de partida) y poros con un tamaño de 2-15 nm[29].

b) Vitrocerámicos cristalizada en superficie

Este tipo de vitrocerámicos son materiales en donde los cristales se encuentran en la superficie del material[28].

V. P. Singh a et al, implementó un método novedoso en donde el crecimiento de los cristales se lleva a cabo en la superficie del material y lo hace a través del grabado de vidrio (temperatura ambiente) con ácido. Ellos crecieron cristales activos fotocatalíticamente de BiOCl sobre la superficie del vidrio $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (SBBO), por grabado con ácido clorhídrico (HCl ; concentraciones utilizadas: 1.5, 3, 6 y 12 M). Las muestras SBBO- BiOCl -1 (HCl 1.5 M), SBBO- BiOCl -2 (HCl 3 M), SBBO- BiOCl -3 (HCl 6 M), SBBO- BiOCl -4 (HCl 12 M), mostraron degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (MB) bajo irradiación UV con una tasa de degradación por hora de 0.10925, 0.27, 0.56, 0.64 y 0.85, respectivamente[30]. Los estudios aquí descritos solo son algunos ejemplos del potencial de aplicación de materiales vitrocerámicos en la degradación de contaminantes por fotocatalisis. En este trabajo se presenta la evaluación y caracterización de un material vitrocerámico con fase cristalina $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ para la degradación de un compuesto orgánico volátil (benceno) por fotocatalisis.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

En este capítulo se profundiza en los trabajos realizados sobre el uso de materiales vitrocerámicos aplicados en fotocatalisis heterogénea, así como sus parámetros críticos con base a la bibliografía.

2.2 Materiales Vitrocerámicos aplicados a fotocatalisis heterogénea

Los materiales vitrocerámicos se descubrieron accidentalmente por Don Stookey en el año de 1953, los cuales fueron nombrados como “fotoceram”. Más tarde en 1957 este material se comercializó como un producto “CorningWare” y se volvió un éxito [31]. Recientemente este tipo de material se ha enfocado como una alternativa para resolver problemas ambientales tales como, limpieza de aguas con algún contaminante, alternativa para la producción de hidrogeno y purificación del aire.

Desde el enfoque de fotocatalisis heterogénea, este material principalmente se ha investigado para la degradación de diferentes colorantes y de contaminantes emergentes en aguas residuales, tal como se puede observar en

la Tabla 2. Sin embargo, *Jiu Fue* ha sido el único autor que ha evaluado vitrocerámicos en fotocatalisis heterogénea en la eliminación de un compuesto orgánico volátil (acetaldehído), en fase gas logrando la mineralización completa en un tiempo de 4 horas. Los resultados prometedores obtenidos por las diversas investigaciones recientes de estos materiales y por las ventajas que tiene, han hecho que siga siendo un material atractivo para abatir problemáticas ambientales.

Tabla 2. Evaluación de vitrocerámicos en la degradación de contaminantes.

Autor	Vitroceraímico	Gap (ev)	Contaminante	Condiciones de degradación	Observaciones
<i>FUMIKO MACHIDA ET AL (2010)</i> [29]	Fase Cristalina: TiO ₂ Sistema: 20TiO ₂ -29-SiO ₂ -13Al ₂ O ₃ -.28Ca-O.5MgO-2P ₂ O ₅ -2B ₂ O ₃ -1ZrO ₂	-	Colorante azul de metileno	<ul style="list-style-type: none"> • 20 ppm de azul de metileno • Radiación de UV (0.05 mW/cm²) 	<ul style="list-style-type: none"> • Lograron sintetizar un vitrocerámico poroso de 74 m²/g. • La capacidad de absorción del material se estabilizó a las 3 horas. • A los 5 minutos hubo una disminución en la absorbancia de la luz ultravioleta, lo cual atribuyeron a la foto descomposición del azul de metileno absorbido.
<i>TAREK A. GAD-ALLAH ET AL. (2012)</i> [32]	Fases cristalinas: nanocristales de fase Anatasa, Rutilo, Ba ₄ Ti ₂ O ₂₇ ,	-	Colorante rojo remazol	<ul style="list-style-type: none"> • 10 ppm de azul de metileno • Lampara de mercurio 150 W. 	<ul style="list-style-type: none"> • Encontraron que contenidos de 24.29 y 32.39% en peso de TiO₂ en el material vitrocerámico,

	BaTi ₂ O ₅ , TiBO ₃ , BaO- TiO ₂ .			Longitud de onda 254 nm	tenían una mayor eficiencia en la decoloración del colorante rojo remazol
					<ul style="list-style-type: none"> Se logró la degradación del 85% del colorante rojo remazol en un tiempo de 60 minutos.
<i>JIE FU (2013)[33]</i>	Fase Cristalina: Nasicon, MTi ₄ (PO ₄) ₆ (M= Mg, Ca, Sr y Ba) y RTi ₂ (PO ₄) ₃ (R= Li, Na y K).	3.2	Azul de metileno en solución Acetaldehído gas	<ul style="list-style-type: none"> 80 ppm acetaldehído 0.08 mmol/L de azul de metileno Lampara ultravioleta con una intensidad de radiación 1.0 mW/cm². 	<ul style="list-style-type: none"> Las fases cristalinas tipo MgTi₄(PO₄)₆ y CaTi₄(PO₄)₆ fueron las que mostraron mayor actividad fotocatalíticas. Se degradó el 100% del azul de metileno en un tiempo de 120 minutos. El acetaldehído se mineralizo en un 100% con un tiempo de 4 horas.
<i>VANIT A THAKUR ET AL, (2015). [27]</i>	Fase cristalina: Ba ₂ Ti ₆ O ₁₃ Sistema (70B ₂ O ₃ - 29Bi ₂ O ₃ - 1Dy ₂ O ₃)-xBT (donde BT = BaO-TiO ₂).	3,18 – 2.69	Ciprofloxacino	<ul style="list-style-type: none"> 5 ml de ciprofloxacino o 0.1 µg/ml Lampara de vapor de mercurio 125 W. Longitud de onda 366nm 	<ul style="list-style-type: none"> El material mostró buena eficiencia en la degradación de un contaminante emergente (ciprofloxacino) bajo radiación ultravioleta. La banda prohibida disminuía conforme se disminuía el contenido en % de BT = BaO-TiO₂) en el sistema

<p>V. P. SINGH AND RAHUL VAISH (2018) [30]</p>	<p>Fase Cristalina: BiOCl</p> <p>Sistema SrO-Bi₂O₃-B₂O₃</p>	<p>2.58</p>	<p>Azul de metileno</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 3 ppm azul de metileno • Lámpara de ultravioleta visible 420 nm 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizaron el método de síntesis del vitrocerámico de grabado de vidrio usando HCl. • Obtuvieron las constantes de velocidad para la degradación del azul de metileno y con ello determinaron que a mayor concentración de HCl aumentaba la constante de velocidad.
<p>SANDEEP KUMAR ET AL. (2019) [34].</p>	<p>Fase Cristalina: ZnO</p> <p>Sistema: 9.35 K₂O-9.35CaO-42.05ZnO-23.36B₂O₃-9.35SiO₂-6.54Al₂O₃</p>	<p>3.75 eV</p> <p>3.14 eV</p>	<p>Colorante Rodamina B</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 5 ppm de rodamina B • 3 lámparas ultravioleta de 8 W con una longitud de onda 360 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se degradó el contaminante en un 78% con un tiempo de 90 minutos. • La banda prohibida disminuía conforme había más cristalización en el vitrocerámico de ZnO.

2.3 Parámetros que afectan la actividad fotocatalítica

La transferencia de masa, la adsorción del contaminante, el tiempo de contacto, desactivación del fotocatalizador y el efecto de la humedad, así como la distancia del fotocatalizador y temperatura, son algunos de los parámetros que de acuerdo con la bibliografía afectan la actividad fotocatalítica [38]. En la reacción de oxidación del benceno por fotocatalisis heterogénea, el parámetro crítico es la humedad relativa en el sistema [35].

2.4 Efecto de la humedad en la degradación del benceno

En las reacciones fotocatalíticas en fase gaseosa en algunas ocasiones es beneficioso la cantidad de agua en el sistema por que tiende a aumentar la actividad fotocatalítica, mientras que en otras es perjudicial y afectan la fotoactividad. Se ha propuesto que el H₂O tiene dos efectos diferentes. Bajos niveles de humedad promueven las velocidades de oxidación constantes por la reposición de los grupos hidroxilos consumidos en la reacción; por otro lado, concentraciones elevadas de agua dificultan la fotoactividad debido a una adsorción competitiva entre el agua y el contaminante, lo que contribuye a disminuir la concentración superficial del sustrato en los sitios activos [20],[35].

En la reacción de oxidación del benceno por fotocatalisis heterogénea, la humedad del sistema es un aspecto crucial. *Christos A. Korologos et al*, estudiaron el efecto del vapor del agua en la oxidación fotocatalítica de los compuestos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) bajo irradiación ultravioleta utilizando el fotocatalizador TiO₂. Los resultados no fueron claros, debido a que los resultados de la actividad fotocatalítica variaban de acuerdo con el tipo de contaminante y la concentración de vapor de agua que había en el sistema. Por ejemplo, para el benceno se observó un incremento en la actividad fotocatalítica a partir de 9000 ppmv de H₂O con un tiempo de residencia 120 segundos, alcanzando una conversión del 100%. Sin embargo, por debajo de 9000 ppmv H₂O la actividad fotocatalítica tendía a disminuir. Por otro lado, se observó que la actividad fotocatalítica a bajas humedades relativas (menor a 9000ppmv) se podía mejorar aumentando el tiempo de residencia hasta 140 segundos, alcanzando el 100% de conversión del benceno. Mientras que el contaminante tolueno, incrementaba la oxidación fotocatalítica a partir de una concentración de 17000 ppmv de H₂O y disminuía la actividad fotocatalítica por debajo de esta concentración de vapor de agua [35].

Por otro lado, otros autores [15,36,37] reportaron conversiones aceptables en la reacción de oxidación del benceno por fotocatalisis con un rango de humedad relativa del 40-60% en el sistema de reacción. Lo descrito en estos párrafos indica no hay una relación directa del efecto de la humedad relativa sobre la actividad catalítica; es decir, es específica para cada caso y depende de varios factores, como la naturaleza o propiedades del tipo de semiconductor utilizado, las condiciones de reacción, por mencionar algunos. Por ello, es de interés en este proyecto evaluar el efecto de la humedad relativa sobre la tasa de degradación fotocatalítica de benceno.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1 Hipótesis

El material vitrocerámico con fase $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ es activo en la degradación de benceno por fotocatalisis.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo General

Evaluar la actividad fotocatalítica del material vitrocerámico con fase $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ en la degradación de benceno.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar el material vitrocerámico.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de material vitrocerámicos y determinar el efecto de ellas sobre la degradación del benceno.

- Evaluar el efecto de la humedad en la degradación del benceno por fotocatalisis.

3.1 Metas

3.3.1 Metas personales

- Aprobación del proyecto de tesis
- Participación en un congreso
- Obtención del grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

3.3.2 Metas del proyecto

- Obtención del vitrocerámico con la fase cristalina $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$
- Tener como resultado el mayor grado de degradación del contaminante benceno

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

En este capítulo se detalla la metodología experimental llevada a cabo para el desarrollo del presente proyecto de tesis. La metodología se divide en dos etapas. La primera etapa es la síntesis y caracterización del material vitrocerámico con fase $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$. La caracterización fue realizada por las técnicas difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, adsorción de nitrógeno. La segunda etapa, es la evaluación fotocatalítica del material en la reacción de degradación del benceno. La evaluación fotocatalítica consistió en analizar la tasa de descomposición y el cambio de concentración del benceno variando los flujos volumétricos, diferentes concentraciones iniciales de benceno, distintos porcentajes de humedad relativa, asimismo. Finalmente, se propone un modelo cinético coherente con los datos experimentales con el fin de explicar cómo posiblemente está sucediendo la reacción.

En la Figura 10, se observa un diagrama general de la metodología experimental del presente trabajo.

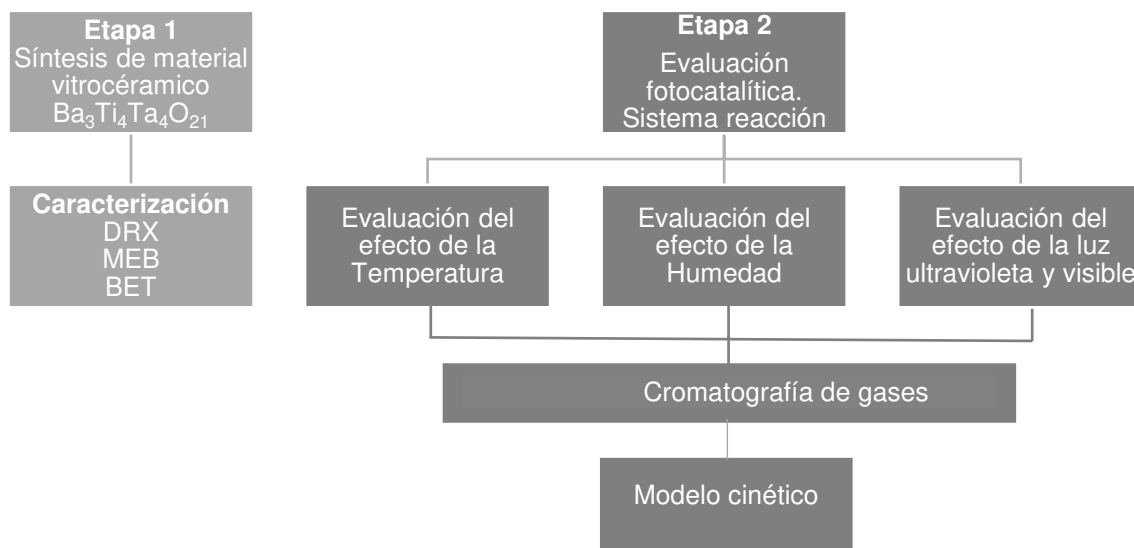


Figura 10. Esquema de metodología experimental

4.2 Etapa 1. Síntesis y caracterización del material vitrocerámico con fase $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$.

4.2.1 Materiales y reactivos utilizados

La materia prima que se utilizó en la síntesis del material vitrocerámico $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$ fueron óxidos comerciales. Los reactivos utilizados fueron óxido de tantalio V (Ta_2O_5 , marca Alfa Aesar, pureza 99%), óxido de titanio IV (TiO_2 , marca Aldrich, pureza $\geq 99\%$), óxido de aluminio (Al_2O_3 , marca Riedel-de-Haën, pureza 99%), además el ácido bórico (H_3BO_3 , marca Jalmek, pureza 99.5%), carbonato de bario ($BaCO_3$, marca Aldrich pureza $\geq 99\%$). Estos últimos dos son utilizados como precursores del óxido de boro y del óxido de bario respectivamente.

4.2.2 Síntesis del material vitrocerámico con fase $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$

Se realizaron los cálculos estequiométricos para la obtención de 30 g del vidrio precursor se muestran en la Tabla 3, de acuerdo con el trabajo *Sánchez, Astrid*[36].

Tabla 3. Composición química del vidrio precursor

%mol	%BaO	%Ta ₂ O ₅	%B ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%TiO ₂
Vitrocerámico	27	4.5	33	10	25.5

Se pesaron cada uno de los reactivos, posteriormente el mezclado de los reactivos se realizó en un recipiente de PVC durante aproximadamente un minuto; continuando la homogenización, se utilizó un mortero de ágata durante un minuto. Una vez realizada la homogenización, la mezcla se sometió a un tratamiento térmico en un crisol de platino a 1450 °C durante dos horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, para la obtención del vidrio precursor se vació en una placa de acero inoxidable y se enfrió por convección natural. Posteriormente, el vidrio precursor se sometió a un segundo calentamiento a 900 °C durante dos horas, esto con el fin de obtener la fase deseada Ba₃Ti₄Ta₄O₂₁. Una vez concluido el segundo tratamiento térmico se enfrió por convección natural.

4.2.3 Benceno

En el presente proyecto se degradó el compuesto aromático Benceno. Las propiedades físicas, químicas y termodinámicas del benceno se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas, químicas y termodinámicas del benceno

Formula	C _p (J/mol°C)	P.E(°C)	ΔG _f (kJ/mol)	ΔH _f (kJ/mol)	ΔH _c (kJ/mol)25°C
C ₆ H ₆	136.1	80.1	124.5	49.0	-3267.6

*P.E. punto de ebullición

4.2.4 Caracterización del material vitrocerámico con fase $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$.

4.2.4.1 Difracción de rayos-X.

El material vitrocerámico obtenido en la síntesis fue analizado por difracción de Rayos-X en polvos en un difractómetro marca Siemens modelo D5000, para la identificación de las fases presentes. El material se molió durante 30 segundos en un molino marca Rocklabs, hasta quedar un polvo fino. Este polvo se montó sobre el portamuestras de vidrio. Se utilizó un tamaño de paso de 2.00° en un intervalo de 0 a 100° en 2θ , el tiempo de paso 30s, con radiación $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$). Las fases cristalinas se identificaron por comparación con los patrones reportados en la base de datos del JCPDS-ICDD (2000). Para determinar el porcentaje de cristalinidad se utilizó el software Match versión 3.11.3.192 y para el tamaño de cristal se utilizó la ecuación scherrer (1), utilizando la constante scherrer de 1 y seleccionando el pico de 24.35 de 2θ .

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (1)$$

Donde, donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen, β es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer depende de la forma del cristalito.

4.2.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Con el objetivo de observar la morfología de la fase cristalina presente en el material vitrocerámico se utilizó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido, se utilizó un microscopio electrónico de la marca FEI Nova modelo NanoSEM 200 acoplado con un sistema de espectroscopia de Rayos-X dispersivo de energía (EDS) con un detector modelo Apollo XP 2930. Este sistema se utilizó para obtener un análisis semicuantitativo de la fase cristalina.

La preparación de la muestra se realizó con una resina epoxi, desbastándolas luego con papel abrasivo de carburo de silicio de números de 240, 360, 420, 600, 800, 1200, y puliéndolas hasta acabado espejo. Se utilizó el software ImageJ 1.53e, que permite determinar la longitud de los cristales calibrando el número de pixeles a una distancia conocida, en este caso la distancia conocida que se utilizó en la evaluación fue la escala que viene en el análisis SEM y se utilizó la de 10 μm .

4.2.4.3 Adsorción de N₂ a 77 K

La evaluación de las propiedades texturales del material vitrocerámico sintetizado se realizó a partir de los datos de equilibrio de adsorción de nitrógeno (N₂) a 77 K en un equipo Micromeritics Tristar II Plus. Para el cálculo del área se utilizó el método BET a partir los datos de la rama de adsorción entre los valores de presiones relativas 0 a 1 (p/p°).

El método Brunauer-Emmett-Teller de estimación de área superficial se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa [37]. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (77K).

4.2.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo

Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo bruker alpha II con accesorio de diamante ATR, para determinar los grupos funcionales del material vitrocerámico. Se utilizó 0.5 mg de muestra para ser evaluado. Se realizó el análisis con condiciones expuesto a humedad relativa del ambiente y otro análisis sin exposición a la humedad relativa utilizando un desecador previo al análisis.

4.6 Etapa 2. Evaluación Fotocatalítica

4.6.1 Sistema de reacción

El sistema de reacción para la evaluación del material vitrocerámico con fase $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ en la degradación del benceno por fotocatalisis heterogénea, se realizó como está representado en la Figura 11.

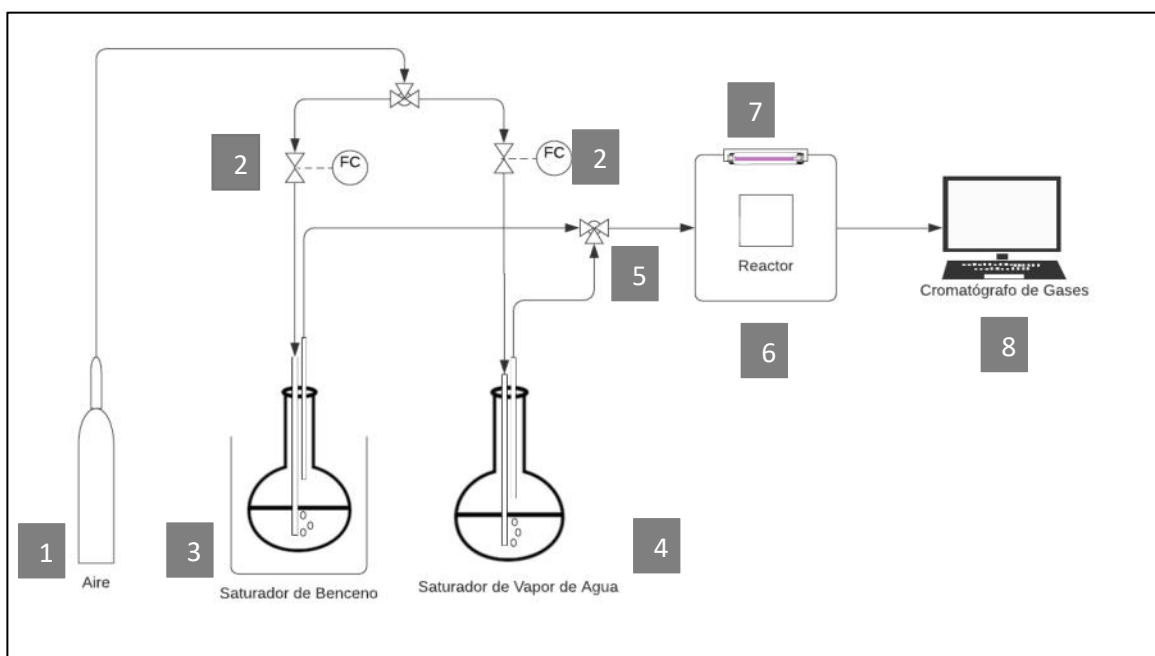


Figura 11. Esquema del sistema de reacción.

1. El gas acarreador (aire)
2. Controladores de flujo
3. Saturador del Benceno
4. Saturador de Agua
5. Unión de flujos
6. Cámara de reacción
7. Lámpara UV
8. Analizador. Cromatógrafo de Gases

La alimentación de los gases consistió en dos líneas, la línea del benceno y la línea del vapor de agua. El gas acarreador fue aire. Los gases se obtuvieron haciendo burbujeo con el gas acarreador en cada saturador de benceno (3) y saturador de agua (4), que contenía agua y benceno, respectivamente. Los recipientes para los líquidos se mantuvieron en un baño de temperatura constante, para que la presión de vapor y en consecuencia la concentración de los reactivos se mantuviera constante durante las pruebas. Posteriormente, las dos líneas se mezclaron para alimentar al reactor con una sola línea (5). A la salida del reactor se tomaron muestras del efluente gaseoso a diferentes tiempos en bolsas tedlar® para después analizarlas en el cromatógrafo de gases.

4.6.2 Reactor

El reactor donde se realizó la evaluación del material fue de lecho fijo y flujo descendente, construido de cuarzo y se presenta en la Figura 12. En la figura 13A se muestra el reactor abierto y se señala donde se ubicó el material por evaluar, en un lecho de malla de cuarzo con un área de 0.05 m². En la figura 13B se muestra el reactor sellado, la hermeticidad del reactor se logró utilizando un material de caucho en forma de anillo como se aprecia en la imagen. En cada experimento se comprobó que estuviera completamente hermético. En la parte superior se ubicó la entrada de los flujos de alimentación y la parte inferior la salida de los gases.

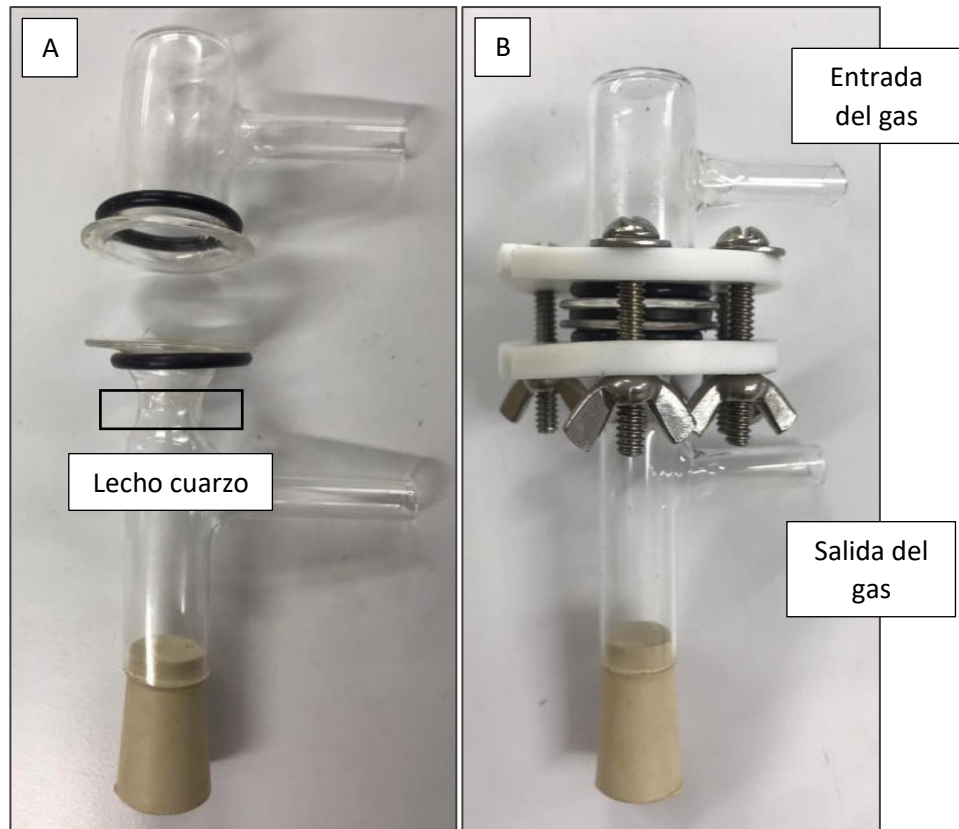


Figura 12. Imagen del reactor fotocatalítico.

La cámara de reacción consistió en una caja de madera completamente cerrada donde se ubicó el reactor y en la parte superior se posicionó la lámpara que emitió la luz ultravioleta. La distancia entre la lámpara de UV y el reactor fue a 5 cm de acuerdo con la bibliografía consultada[38]. Se utilizó una lámpara de ultravioleta de marca Blak-Ray modelo UVL-21, longitud de onda de 365nm.

4.6.3 Experimentos realizados

La evaluación de material por fotocatalisis heterogénea se inició haciendo los experimentos de adsorción y fotólisis, posteriormente se realizaron variando los flujos volumétricos (Tabla 5), cambiando las concentraciones (Tabla 6), la humedad relativa (Tabla 7).

Las concentraciones del benceno se calcularon teóricamente utilizando un balance de masa esquematizado en la Figura 13.

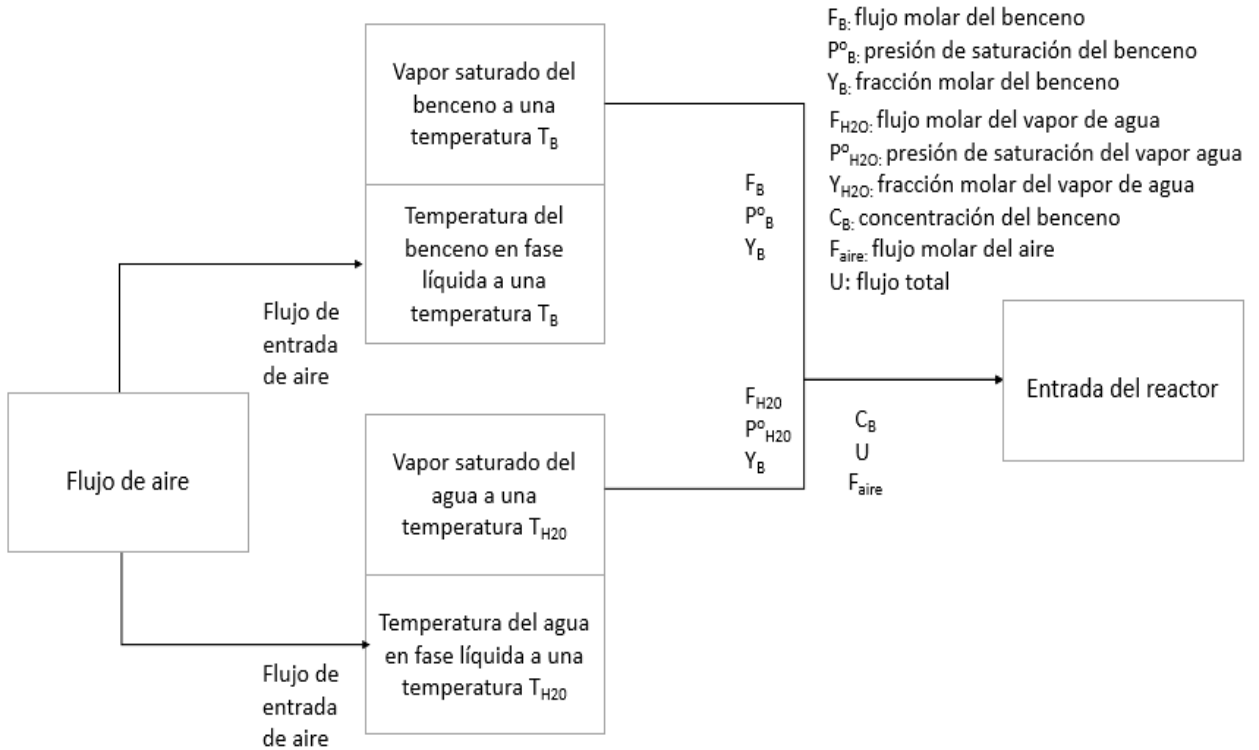


Figura 13. Diagrama para el balance de masa en el sistema de reacción.

El flujo molar del benceno y del vapor de agua se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$y_j = \frac{P_j^o(T_j)}{P_T} = \frac{F_j}{F_j + F_{j,aire}} \quad (2)$$

En donde y_j , es la fracción molar de la sustancia, P_j^o (atm) la presión de saturación, P_T presión total, F_j flujo molar de la sustancia, $F_{j,aire}$ flujo molar en el burbujeo que contiene el compuesto líquido del j [39].

El cálculo de la humedad relativa se hizo mediante el uso de un gráfico psicrométrico para una humedad relativa de 70% y para una humedad relativa de 50% se midió con un higrómetro.

El cálculo de la presión de saturación se realizó acorde a la Ley de Antoine.

$$\log_{10} P^{\circ} = A - \frac{B}{T+C} \quad (3)$$

Donde P° (atm) es la presión de saturación de una sustancia, $T(^{\circ}\text{C})$ es la temperatura y B (1211.933), C (220.79) y A (6.90565) son constantes del benceno a un intervalo de temperatura dada.

Las condiciones para el calculo teórico de las concentraciones del benceno se realizaron de acuerdo a las tablas 5, 6 y 7, y utilizando la presión de saturación del benceno se determinaron que a una temperatura de 5°C, 9°C y 18°C se obtuvieron concentraciones de benceno de 73, 92 y 147, sin humedad relativa se obtuvo una concentración de benceno de 147 ppm a una temperatura de 5°C. Para confirmar la concentración del benceno en el sistema se determinaron en cada corrida, tomando una muestra con el sistema fluyendo con el vapor del benceno y vapor de agua al cabo de una hora, tiempo que se estimó la estabilización del sistema. Una vez que se tomaron las muestras se inyectaron en el cromatógrafo de gases para determinar la concentración del benceno.

Sin embargo, en las tablas de las condiciones de cada experimento las concentraciones de benceno determinadas de manera teórica y experimental no coincide esto podría explicarse que en el cálculo teórico se consideró que en los reservorios se alcanzó un equilibrio de fases a esa temperatura; sin embargo, en el sistema podría ser que el equilibrio no se alcanzó; además, la ecuación de Antoine representa un cálculo ideal de la presión de saturación en el gas, podría ser que en el caso del benceno hay una desviación de la idealidad; por ello no se obtiene la misma concentración.

Se determinó la conversión del benceno y se utilizó la ecuación número 4

$$X_B = \frac{C_{BO} - C_B}{C_{BO}} \quad (4)$$

Donde X_B es la conversión del benceno, C_{B0} (ppm) es la concentración inicial del benceno y C_B (ppm) es la concentración del benceno en el estado estacionario.

El cálculo de la tasa de descomposición del benceno se calculó de acuerdo con la ecuación 5.

$$-r_B = \frac{F_{BO}X_B}{W} \quad (5)$$

Donde $-r_B$ (mol g⁻¹ min⁻¹) es la tasa de descomposición del benceno, F_{BO} (mol min⁻¹) el flujo molar del benceno, X_B es la conversión del benceno y w (g) es el peso del material.

Tabla 5. Condiciones de alimentación para experimentos de degradación de benceno a diferentes flujos volumétricos.

Concentración del benceno (ppm)		Humedad relativa (%)	Flujo (mL·min ⁻¹)
Teórica	Experimental		
92 (9°C)	46	50 (28°C)	100
92 (9°C)	44	50 (28°C)	120
92 (9°C)	46	50 (28°C)	150

Tabla 6. Condiciones de alimentación para experimentos de cambio de concentraciones

Concentración del benceno (ppm)		Humedad relativa (%)	Flujo (mL·min ⁻¹)
Teórica	Experimental		
73 (5°C)	40	50 (28°C)	100
92 (9°C)	45	50 (28°C)	100
147 (18°C)	71	50 (28°C)	100

Tabla 7. Condiciones de alimentación para experimentos con diferente humedad relativa

Concentración del benceno (ppm)		Humedad relativa (%)	Flujo (mL·min ⁻¹)
Teórica	Experimental		
146 (5°C)	55	0	100
147 (18°C)	57	50 (28°C)	100
147 (18°C)	70	70 (33°C)	100

4.6.4 Modelo cinético

Diversos modelos cinéticos se han empleado para la descripción del mecanismo de reacción en la reacción de oxidación de benceno por fotocatalisis en presencia de vapor de agua, de acuerdo con la bibliografía los más utilizados han sido los que se presentan en la Tabla 8, junto a sus suposiciones [35].

Tabla 8. Las expresiones de velocidad aplicadas para los experimentos con agua presente [35].

MODELO	EXPRESIÓN DE LA TASA	SUPOSICIONES
1	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_W C_W}$	COV y el agua adsorbidos sobre la superficie del catalizador, pero el agua no toma parte en la reacción.
2	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A K_W C_W}{(1 + K_A C_A + K_W C_W)^2}$	La reacción del COV y el agua adsorbida sobre la superficie del catalizador
3	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \times \frac{K_W C_W}{1 + K_W C_W}$	Reacción de los COV y el agua adsorbidos en diferentes sitios activos.

4	$-R_A = k_R \times \frac{K_W C_W C_A}{1 + K_W C_W}$	<p>Reacción del agua adsorbida en la superficie del catalizador y los COV en fase gaseosa.</p>
5	$-R_A = k_R \times \frac{(K_A C_A K_W C_W)^{1/2}}{[1 + (K_A C_A)^{1/2} + (K_W C_W)^{1/2}]^2}$	<p>Reacción de los COV y el agua adsorbidos disociativamente en la superficie del catalizador.</p>

Se realizaron los ajustes de los modelos cinéticos a los datos experimentales utilizando el complemento solver en Excel, el cual busca los mejores parámetros para disminuir la función objetivo, en este caso fue la función siguiente:

$$\% \text{ Error relativo} = \left| \frac{\sum V_{exp} - \sum V_{mod}}{\sum V_{exp}} \right| \times 100$$

Donde V_{exp} , es el valor medido experimentalmente (tasa de descomposición) y V_{mod} es el valor calculado por el modelo, es decir, la tasa de descomposición obtenida por los modelos cinéticos propuestos. Finalmente, con el resultado del ajuste de los modelos cinéticos se propuso un mecanismo de reacción que explique cómo posiblemente está sucediendo la reacción

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Introducción

En este capítulo se muestra los resultados y la discusión de ellos, obtenidos de la caracterización por difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, adsorción-desorción de N₂, la evaluación fotocatalítica en la reacción de degradación de un compuesto orgánico volátil (Benceno) del material vitrocerámico con fase Ba₃Ti₄Ta₄O₂₁, que incluye el experimento del cambio de flujos volumétricos, humedad relativa y cambio de concentración de benceno, finalmente se muestran los resultados de los modelos cinéticos propuestos.

5.2 Resultados de la caracterización del material

5.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

El vitrocerámico fue caracterizado por la técnica de difracción de rayos-X con el objeto de confirmar la formación de la fase cristalina Ba₃Ti₄Ta₄O₂₁. En la

Figura 14, muestra el patrón de difracción resultante correspondiente a la fase cristalina $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$ identificada con el patrón (JCPDS 83-2061) de la base de datos JCPDS-ICDD (2000). No se identificó la presencia de otra fase cristalina. El porcentaje de cristalinidad determinado para el vitrocerámico fue del 27.68 % con un tamaño de cristal de 103.12 nm, el pico que se utilizó para determinar el tamaño de cristal fue el que está aproximadamente en el 24.35° de 2θ . El porcentaje de cristalinidad calculado puede deberse a que el vitrocerámico consiste en una mezcla de una fase vítrea (no cristalina) y una fase de óxidos metálicos (cristalina).

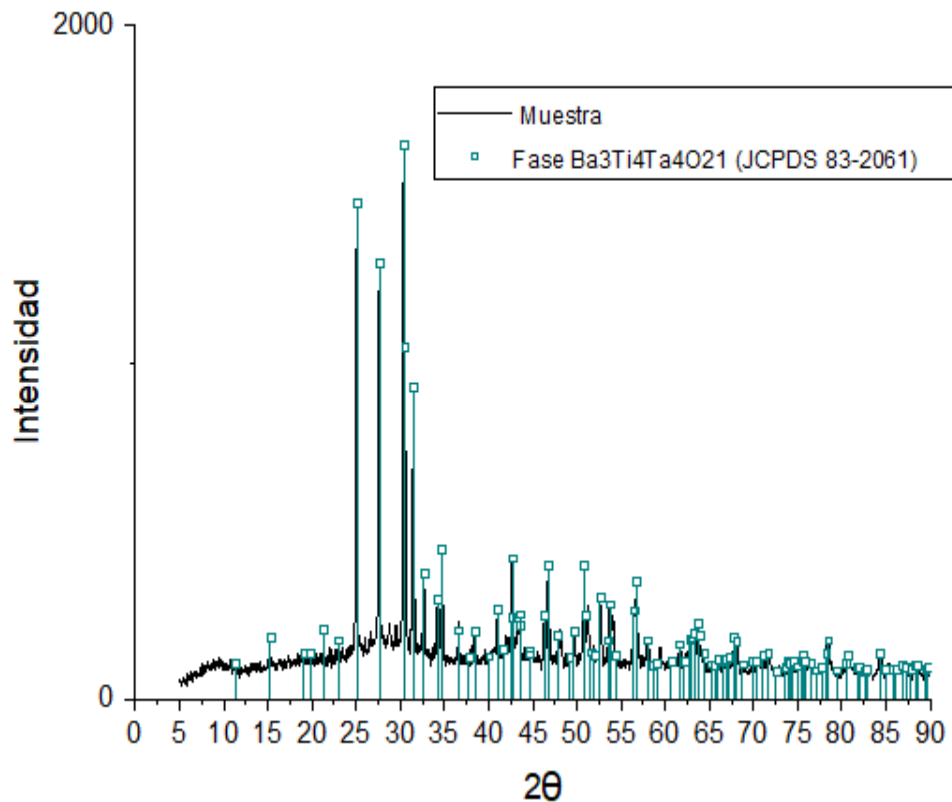


Figura 14. Difractograma del material vitrocerámico $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$.

5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó la técnica microscopia electrónica de barrido con el objetivo de analizar la morfología microestructural del material vitrocerámico con fase $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$. En la Figura 15, se muestra una micrografía del material con magnificación 1000x y se aprecia que la morfología de la fase cristalina es acicular.

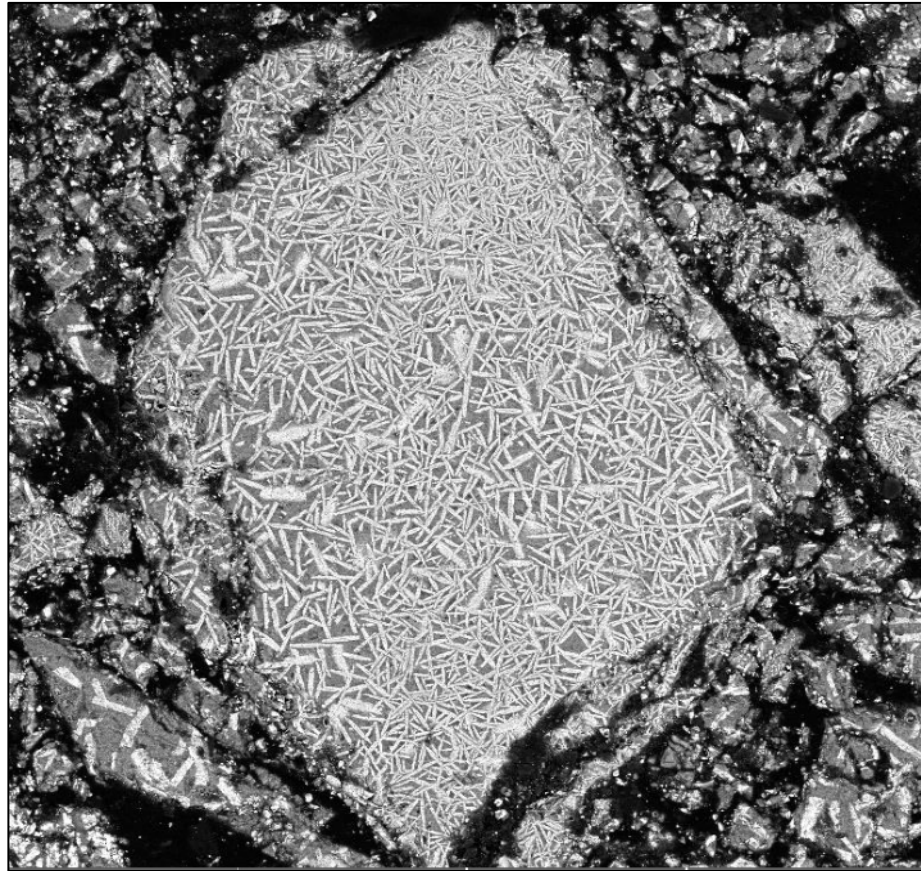


Figura 15. Micrografía con magnificación 1000x del vitrocerámico.

Aumentando la magnificación de la micrografía hasta 5000x, como se muestra en la Figura 16, se aprecia la formación de barras sobre la superficie. A través del programa ImageJ 1.53e se obtuvo una longitud promedio de las barras de $10 \pm 1 \mu\text{m}$. Además, se puede observar en las micrografías la presencia de la

fase vítrea del material (fondo gris de la imagen), lo que concuerda con la observación de cristalinidad en los resultados de DRX.

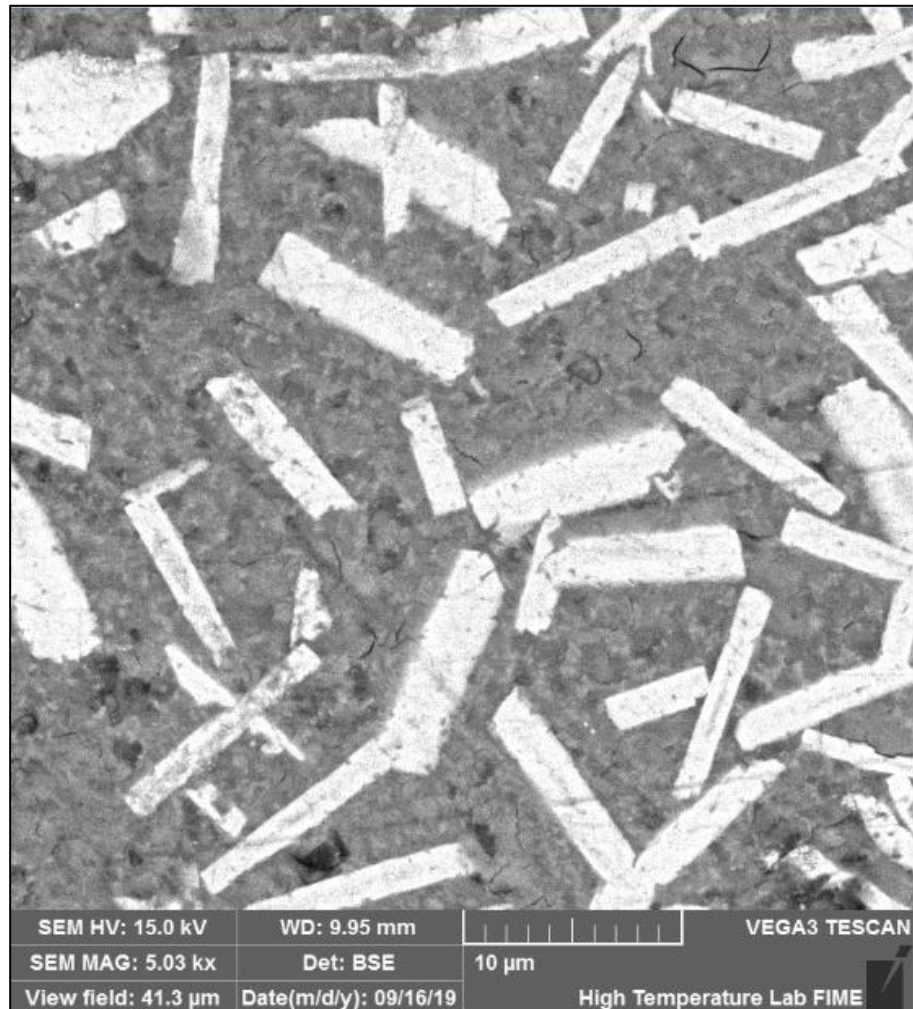


Figura 16. Micrografía del vitrocerámico a una magnificación de 5000x

5.2.3 Espectroscopia de rayos-X dispersivo de energía (EDS)

La composición elemental del vitrocerámico fue evaluado a través de un análisis EDS puntual. En la Figura 17 se muestra el espectro de EDS, el cual fue utilizado para determinar la composición del material. Los resultados confirmaron

la presencia de Bario, Titanio y Tántalo, en concordancia con los resultados de DRX (Figura 14) donde se demostró la formación de la fase cristalina $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$. Se puede observar en el espectro la presencia de oro y carbono; sin embargo, esto se debe a que estos elementos forman parte de la rejilla y recubrimiento durante la preparación de la muestra para el análisis.

La composición en % en peso de la muestra obtenida a partir del espectro EDS se muestra en la Tabla 6. Se puede observar, que no hay correspondencia entre estos valores y % peso teórico esperado de la fase $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$. La diferencia entre los valores se puede deber a que el análisis EDS fue realizado de forma puntual en una de las partículas conformada por los óxidos metálicos, por lo que tendría que evaluarse en diferentes puntos de la muestra para obtener un valor más cercano al teórico.

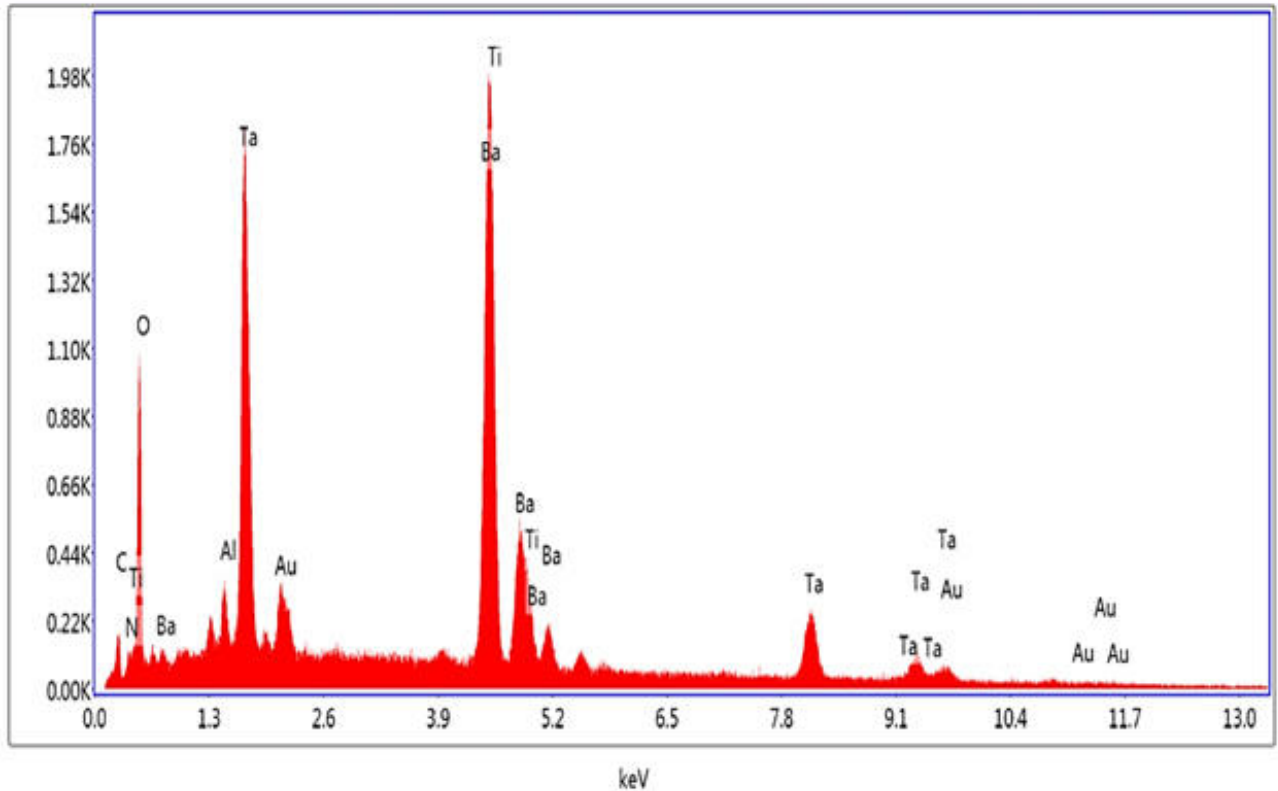


Figura 17. Espectro de EDS del material vitrocerámico.

Tabla 6. Porcentaje en peso del material vitrocerámico

Elemento	% Peso EDS	% peso teórico esperado de la fase $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$
Ba	36	25
Ti	27	12
Ta	28	44
O	9	20

5.2.4 Adsorción de N_2

Las propiedades texturales del vitrocerámico fueron evaluadas por el método de fisisorción de nitrógeno a 77 K, al área superficial específica se calculó por el método BET, mientras que la distribución de tamaño de poro por el método BJH. En la Figura 18, se presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, la cual tiene características de una isoterma tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, donde el adsorbato cubre el adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Además, se observa la formación de un ciclo de histéresis tipo H3, asociado a sólidos con aglomerados de partículas en forma de placas paralelas [40]. Las características de la isoterma se relacionan con la formación de mesoporos; sin embargo, es conocido que los materiales vitrocerámicos son en general materiales no porosos [26]. Una posible explicación es que entre los aglomerados partículas del material se lograron formar algunos mesoporos donde ocurrió fenómeno de condensación capilar. Los resultados (Tabla 9) de baja área superficial específica ($0.5978 \text{ m}^2/\text{g}$) y casi nulo volumen total de poro ($0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$) son consistentes con esta observación.

A pesar de que el material no presenta porosidad, la fotocatalisis es un fenómeno superficial por lo que el área externa del material puede proveer los sitios necesarios para llevar a cabo la degradación del benceno.

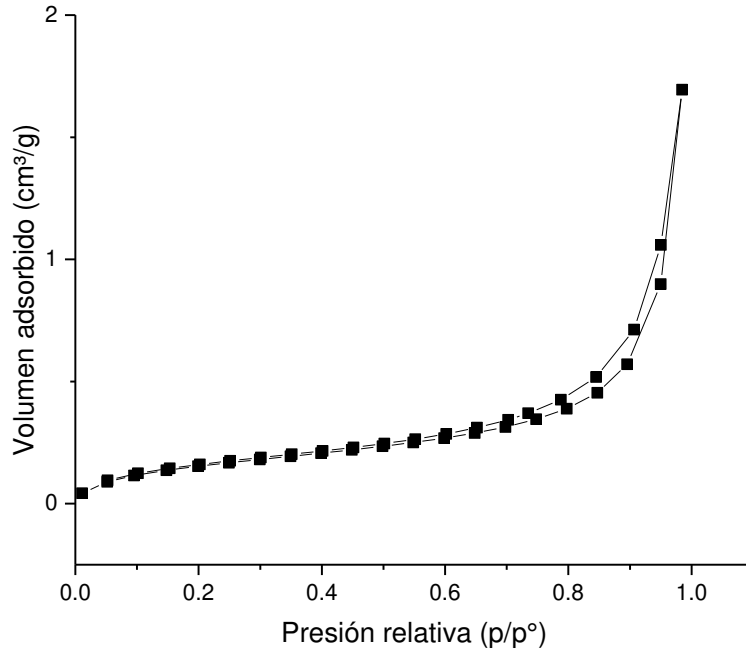


Figura 18. Isotherma de adsorción de N₂ sobre vitrocerámico.

Tabla 9. Propiedades texturales del vitrocerámico

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	T _p (nm)
Vitroc er ámico	0.5978	0.002621	17.5376

S_{BET}, área específica; V_{tot}, volumen total de poro; T_p tamaño de poro

5.2.5 Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 19 se muestra el espectro infrarrojo del material vitrocerámico sin exposición a la humedad del ambiente. Se puede observar que solamente se encontraron tres bandas de absorción. Las bandas alrededor de 1310 y 427 cm⁻¹, son características del modo de vibración de estiramiento del enlace B–O de las unidades de BO₃, [41], [42]. La aparición de estas bandas es debido a que el óxido de boro forma parte de la fase vítrea del material. En cuanto a la banda a 558 cm⁻¹ es característica del estiramiento del enlace Ti–O [43], el

cual forma parte de la fase cristalina, como se discutió previamente en los resultados de DRX y SEM-EDS..

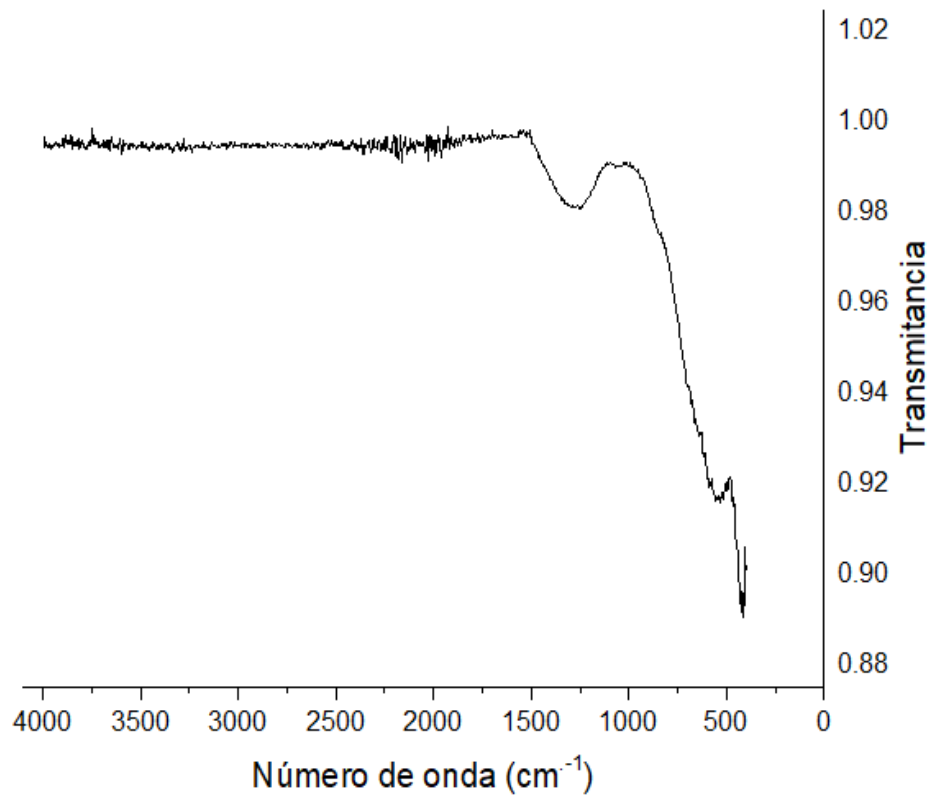


Figura 19. Espectro infrarrojo del vitrocerámico sin exposición a la humedad.

Por otro lado, en la Figura 20 se muestra el espectro infrarrojo del material vitrocerámico expuesto a la humedad relativa del ambiente y en la Tabla 7 se muestran las asignaciones de las bandas de absorción presentes en el espectro. Se puede observar que aparece una banda ancha en el intervalo entre 3564 a 3223 cm^{-1} , las bandas de esta región son características del estiramiento de los grupos hidroxilo superficiales y a la presencia de agua adsorbida en la superficie del material vitrocerámico. Las moléculas de agua pueden unirse a la red cristalina por enlaces débiles de hidrógeno con aniones, o por enlaces débiles de coordinación con cationes metálicos, o por enlaces de ambos tipos simultáneamente [44]. La adsorción de agua en la superficie se confirma con la

aparición de la banda a 1622 cm^{-1} , la cual es asignada al modo flexión de tijeras de la molécula de H_2O [41]. La señal con un número de onda 2669 cm^{-1} se le atribuye a la formación de la vibración del enlace hidrógeno unido con los átomos vecinos [41]. Mientras que, la banda de absorción con un número de onda 2339 cm^{-1} se le atribuye a la vibración de los enlaces de CO_2 del ambiente adsorbido sobre el metal [45]. Finalmente, las bandas en el intervalo $1526\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, se atribuyen a la vibración de estiramiento del enlace boro y oxígeno de las unidades trigonales del BO_3 [41].

Resulta interesante la formación de varias bandas en la región νOH ($3564 - 3223\text{ cm}^{-1}$). Esto indica la formación de diferentes tipos de grupos OH en la superficie del material, los cuales pueden participar de forma activa en el fenómeno de fotocatalisis durante la reacción, tal como se discutió en la sección de antecedentes.

Tabla 7. Bandas observadas espectro infrarrojo del material vitrocerámico con condiciones de humedad relativa del ambiente.

No	Número de onda (cm^{-1})	Asignación	Referencia
1	3564	νOH	[46]
2	3467	$\nu(\text{H}_2\text{O})_n$	[41], [44], [46]
3	3223	$\nu\text{H}_2\text{O}$ - - -HO-Ti νHOH - - -O(H)Ti	[44]
4	2669	-H	[41], [46], [47]
5	2339	CO_2	[45]
6	1622	$\delta\text{H}_2\text{O}$	[47]
7	1526-1117	$\nu\text{B-O}$ de las unidades trigonales BO_3	[41], [42]
8	1087	$\nu\text{B-O}$	[41], [42]

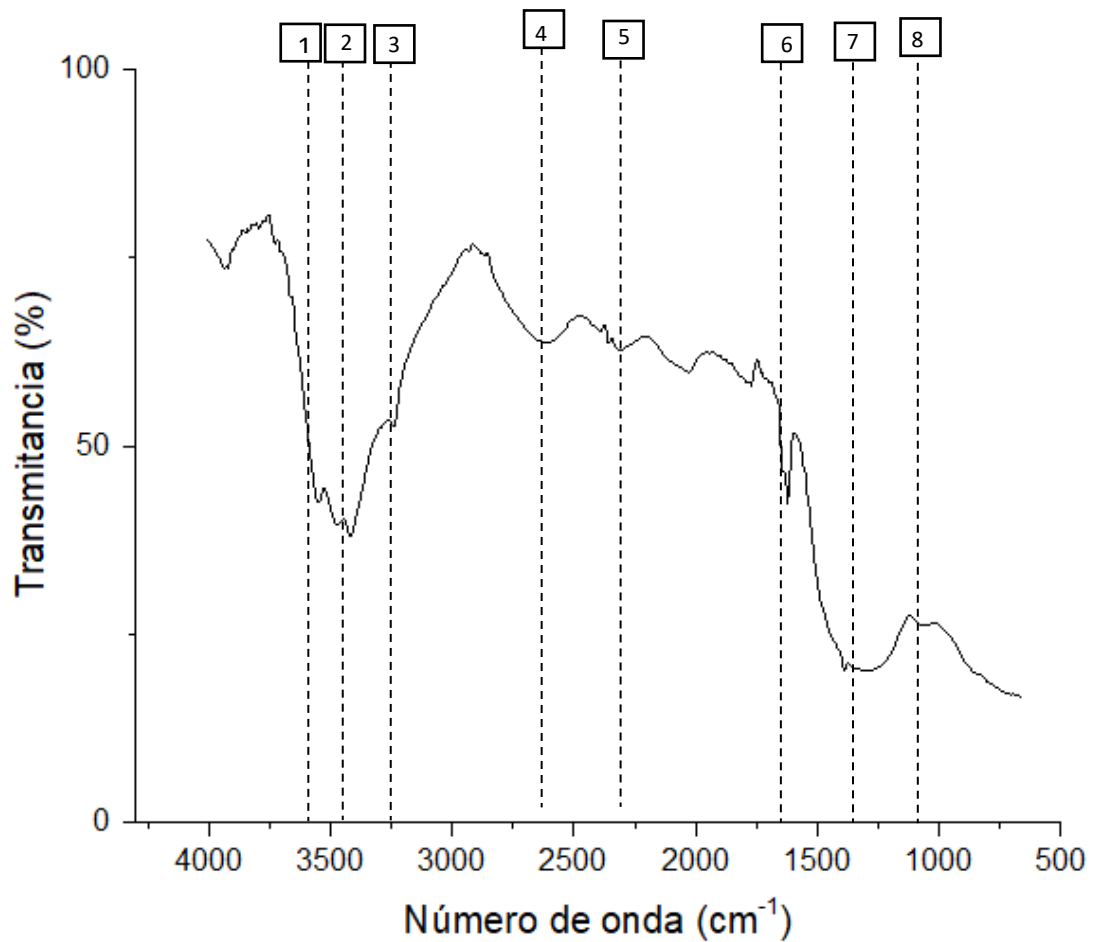


Figura 20. Espectro de Infrarrojo del material vitrocerámico con exposición a la humedad relativa del ambiente.

5.3 Resultados de la Evaluación Fotocatalítica

5.3.1 Fotólisis y Adsorción

La Figura 21 muestra el cambio de concentración del benceno debido a la fotólisis y la adsorción durante 60 min. Se puede observar que no hubo un cambio de concentración significativa del benceno que se pudiera atribuir a estos fenómenos.

En el caso del experimento donde se evaluó la adsorción, los resultados están de acuerdo con los resultados de caracterización de

fisisorción de N_2 . Debido a la baja área superficial específica y nula porosidad, es de esperarse que la adsorción del benceno no sea significativa.

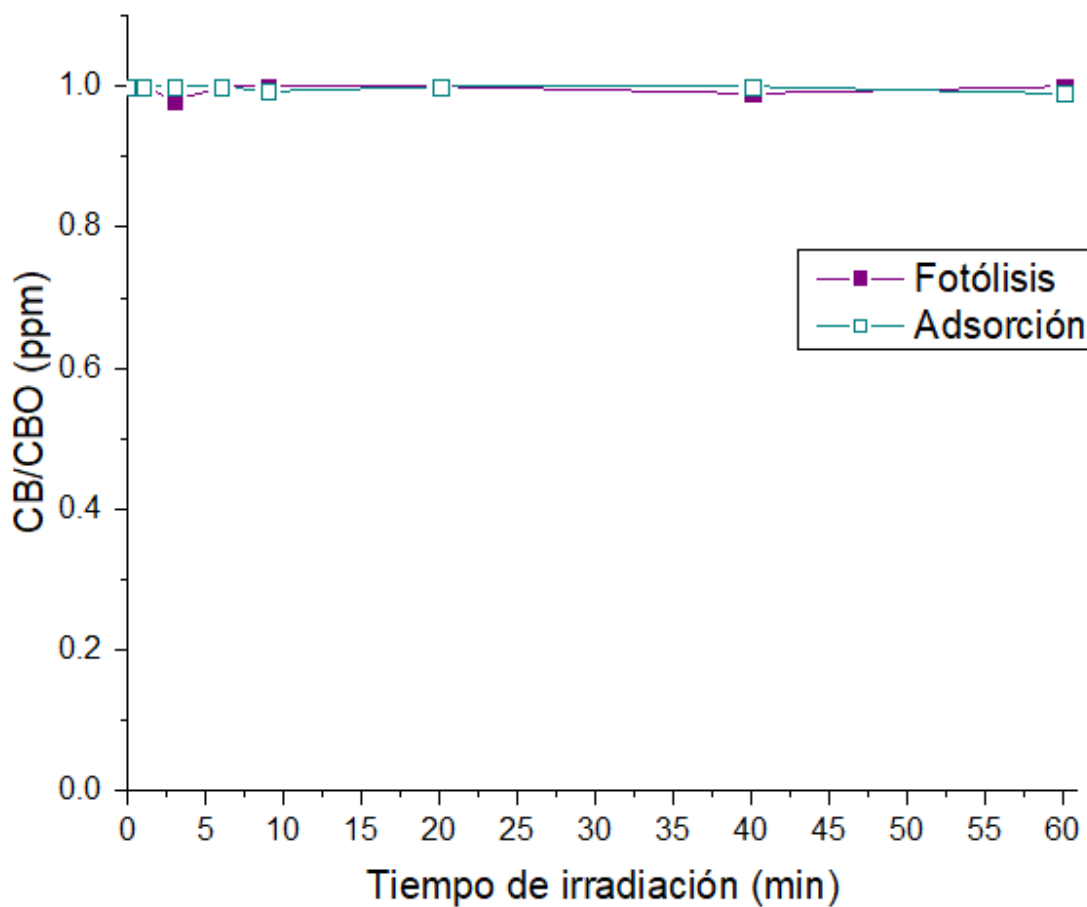


Figura 21. Evaluación de fotólisis y adsorción del benceno sobre el material vitrocerámico. Condiciones de reacción: concentración inicial de benceno = 45 ppm, flujo volumétrico = $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y una humedad relativa = 50%, masa del material = $0.075\text{g} \pm 0.02$

5.3.2 Pruebas fotocatalíticas con a diferentes flujos volumétricos de alimentación.

En la Figura 22, se muestra el efecto del cambio de flujo volumétrico de alimentación sobre la tasa de descomposición del benceno. Se mantuvo

constante la relación W/F . Donde W , es la masa (g) de catalizador utilizado y F es el flujo molar ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) de alimentación. Se puede apreciar que al incrementar el flujo del gas la velocidad de la eliminación del benceno disminuye, esto se le puede atribuir a que, al aumentar la velocidad del flujo de los gases, el tiempo de residencia o tiempo de contacto del reactivo con el fotocatalizador es muy corto para que exista una transferencia adecuada del gas de benceno en la superficie de las partículas del catalizador. Este comportamiento es similar a las investigaciones de *Murid Hussain et al* [48], *Mohamad Sleiman et al* [39], *Ahmad Jonidi Jafari et al* [49], *Zhang Pengyi et al* [50].catalizador.

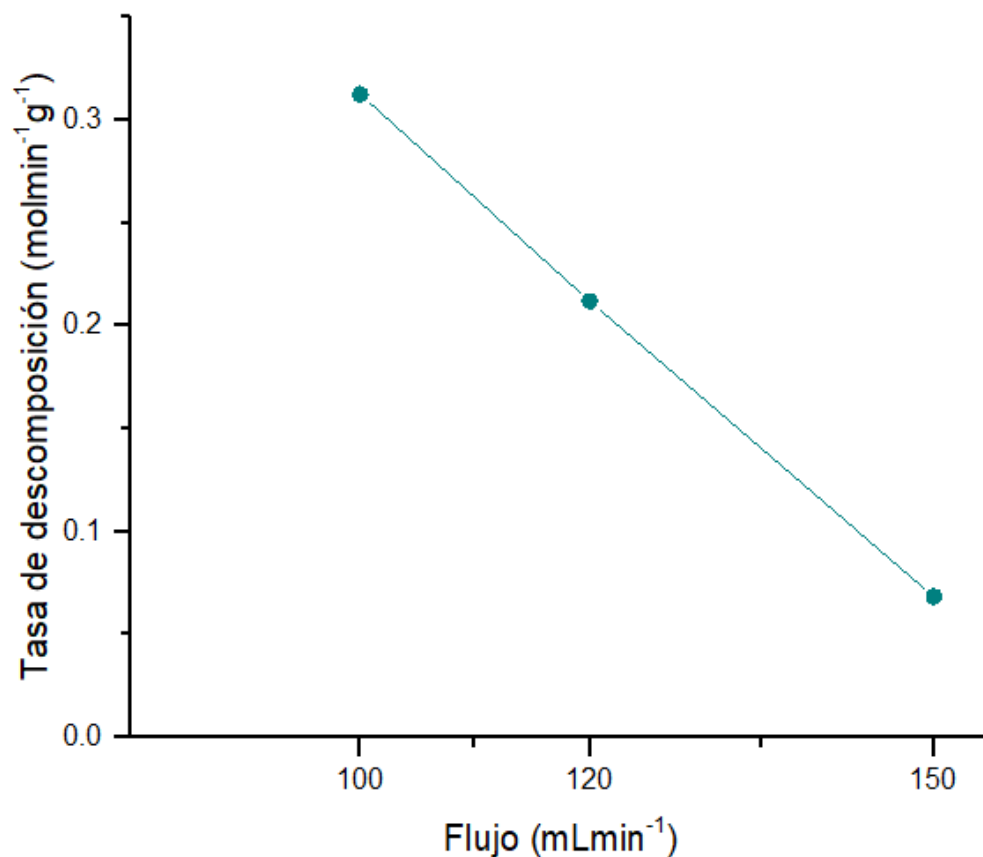


Figura 22, Efecto del flujo volumétrico de alimentación sobre la tasa de descomposición del benceno. Condiciones de reacción: Concentración inicial de

benceno = 45 ppm, humedad relativa = 50% y temperatura ambiente = 25°C,

Se utilizó el $W/F = 0.00073667 \text{ g/mlmin}^{-1}$.

5.3.3 Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración inicial de benceno

En la Figura 23, se muestra el desempeño del vitrocerámico durante la degradación fotocatalítica de benceno a diferentes concentraciones iniciales de benceno (40, 45 y 57 ppm). Se observa que al aumentar la concentración de benceno de 40 a 45 ppm en la alimentación aumenta la degradación. Esto probablemente es debido a que hay más moléculas adsorbidas de benceno en los sitios activos del material para ser degradado. La conversión máxima alcanzada en estas condiciones a 60 min fue de 41%. Mientras que para una concentración de 57 ppm disminuye la actividad fotocatalítica. Esto puede deberse a que al incrementar de forma significativa la concentración del sustrato los sitios activos pueden saturarse. Además, hay que considerar que en el sistema existe la presencia de vapor de agua, por lo que se presenta un fenómeno de adsorción competitiva entre los componentes [48]. Asimismo, a mayor concentración de moléculas de benceno en el medio habrá más moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador impidiendo que este absorba más fotones para formar portadores de carga [49]

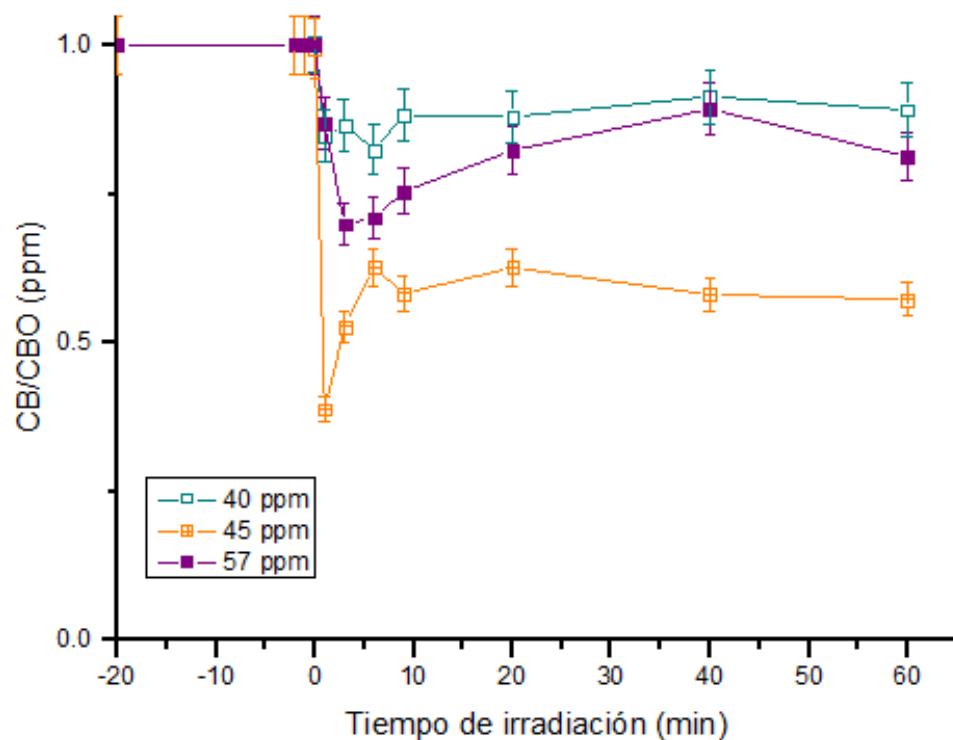


Figura 23. Efecto de concentración de benceno sobre la actividad fotocatalítica del material. Condiciones de reacción: flujo volumétrico 100mlmin^{-1} , masa de material $0.075\text{g} \pm 0.002$, temperatura = 25°C , y una humedad relativa = 50% .

5.3.4 Efecto de la humedad relativa

En la Figura 24, se muestran los resultados de la evaluación del efecto de la humedad en la oxidación del benceno por fotocatalísis. Como se puede apreciar a una humedad relativa del 0% hay ausencia de actividad fotocatalítica, por lo que esto nos da indicios que posiblemente los radicales hidroxilo producidos por la oxidación de moléculas del agua adsorbidos en la superficie del material son las especies que dominan el fenómeno fotocatalítico [51],[15]. Es conocido que la humedad relativa juega un rol importante en la formación de los radicales hidroxilos en los procesos fotocatalíticos y su presencia es esencial durante la oxidación para preservar su actividad catalítica [49],[52]. Por otro lado,

se aprecia que mientras se aumenta la humedad relativa en el sistema a un 50 y 70%, la oxidación fotocatalítica del benceno aumenta, obteniendo un valor máximo de conversión en el estado estacionario (60 min) de 24%. Estos resultados resaltan la importancia de la humedad relativa en la degradación de benceno, posiblemente debido a los hidroxilos generados por la oxidación de las moléculas del agua fisisorbidos en la superficie del material. Resultados similares han sido reportado por otros autores. Por ejemplo, *Guo et al* [53], investigó la oxidación fotocatalítica del tolueno utilizando como fotocatalizador TiO_2 soportado en fibras de carbón activado a humedades relativas del 15, 30, 45, 60%, obteniéndose un aumento gradual en la tasa de conversión de tolueno al aumentar la humedad relativa en la cámara de reacción.

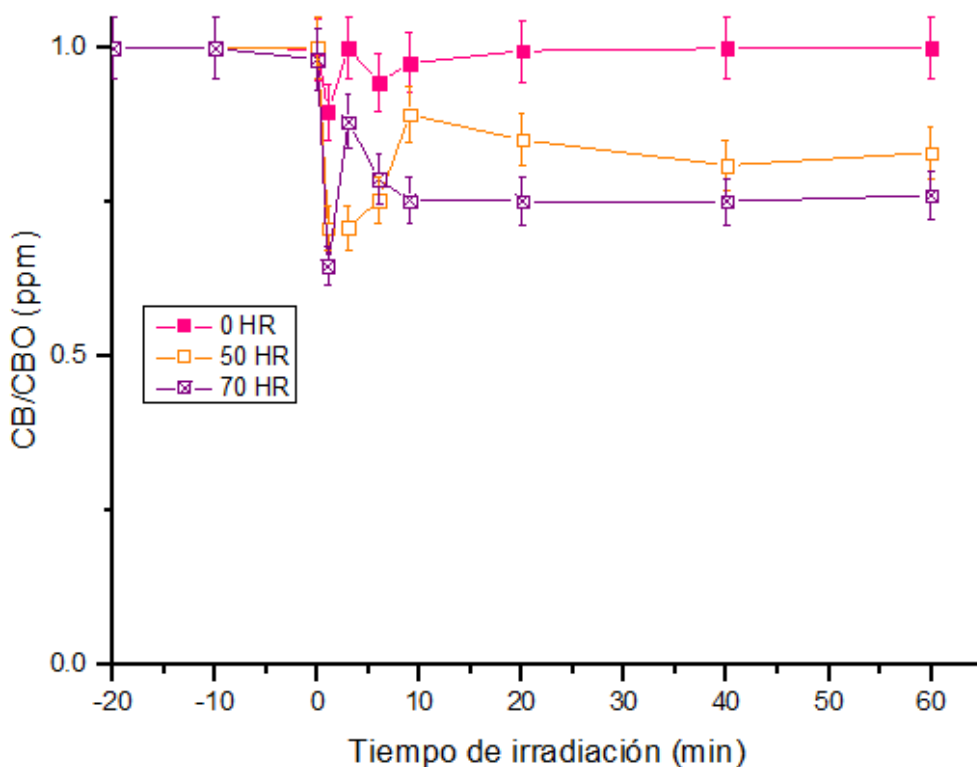


Figura 24. Efecto de la humedad relativa. Condiciones de reacción: flujo volumétrico 100mlmin^{-1} , masa de material = $0.075\text{g} \pm 0.002$, temperatura = 25°C y concentración inicial de benceno = 56 ppm para el experimento 0% de humedad relativa, 57 ppm para el 50% humedad relativa y 70 ppm para 70% humedad relativa.

5.3.5 Propuesta de un modelo cinético

A partir de los resultados mostrados en las Figura 20 y 21, se calcularon las tasas de descomposición del benceno (ecuación 5) considerando que el estado estacionario se alcanzó a los 60 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Es conocido, que el desempeño de los fotocatalizadores es difícil de comparar, debido a que las tasas de degradación o conversión dependen de múltiples factores, como la cantidad de catalizador utilizado, la longitud de onda de radiación, la distancia de la lámpara al lecho catalítico, la potencia de la lámpara, por mencionar algunas variables. Sin embargo, con el objetivo de hacer una comparación, en el trabajo de, *Aikaterini K. Boulamanti et al* [54], estudiaron la descomposición fotocatalítica de benceno utilizando TiO₂ (Degusa P25). Para una concentración inicial de benceno de 67 ppm de benceno y bajo radiación ultravioleta a una longitud de onda 254 nm obtuvieron una tasa de 8.82 mol g⁻¹ min⁻¹ la cual es mayor en comparación a la obtenida en este proyecto a condiciones similares (corrida 5, Tabla 6) 0.2803 mol g⁻¹ min⁻¹.

Tabla 8. Valores calculados de tasa de descomposición de Benceno

Corrida	C_{B0} (ppm)	W (ppm)	$-r_B$ (mol g ⁻¹ min ⁻¹)
1	45	16	0.3193
2	39	16	0.0734
3	57	16	0.1545
4	70	21	0.2803
5	57	16	0.1506

CBO: concentración inicial de benceno
W: concentración de vapor de agua
-r_B: tasa de descomposición del benceno

Una vez obtenidas las tasas de descomposición de benceno en cada experimento, se realizó los ajustes de los datos experimentales a los modelos más utilizados en la reacción de oxidación de benceno de acuerdo con la bibliografía que se muestran en la Tabla 9[35].

Tabla 9. Las expresiones de velocidad aplicadas para los experimentos con agua presente [35].

<i>Mod</i> <i>elo</i>	<i>Expresión de la tasa</i>	<i>Suposiciones</i>
1	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$	
2	$-R_A = k_R \times \frac{K_W C_W C_A}{1 + K_W C_W}$	Reacción del agua adsorbida en la superficie del catalizador y los COV en fase gaseosa.
3	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_W C_W}$	COV y el agua adsorbidos sobre la superficie del catalizador, pero el agua no toma parte en la reacción.
4	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A K_W C_W}{(1 + K_A C_A + K_W C_W)^2}$	La reacción del COV y el agua adsorbida sobre la superficie del catalizador
5	$-R_A = k_R \times \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \times \frac{K_W C_W}{1 + K_W C_W}$	Reacción de los COV y el agua adsorbidos en diferentes sitios activos.

6

$$-R_A = k_R \times \frac{(K_A C_A K_W C_W)^{1/2}}{[1 + (K_A C_A)^{1/2} + (K_W C_W)^{1/2}]^2}$$

Reacción de los COV y el agua adsorbidos disociativamente en la superficie del catalizador.

Donde: $-R_A$ es la tasa de oxidación de benceno, K_R (ppm min^{-1}) es una constante de velocidad, K_A (ppm^{-1}) una constante de adsorción de benceno, C_A (ppm) es la concentración de benceno, C_W (ppm) es la concentración de vapor de agua, K_W (ppm^{-1}) la constante de adsorción de benceno.

Los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales a los modelos se presentan en la Tabla 9 se muestran en la Figura 25. Se puede observar que la tendencia de los valores de la velocidad de reacción predicha por los modelos está muy alejada de los valores de la velocidad de reacción obtenida con los datos experimentales, es decir, los datos experimentales no se ajustan a los modelos encontrados en la bibliografía.

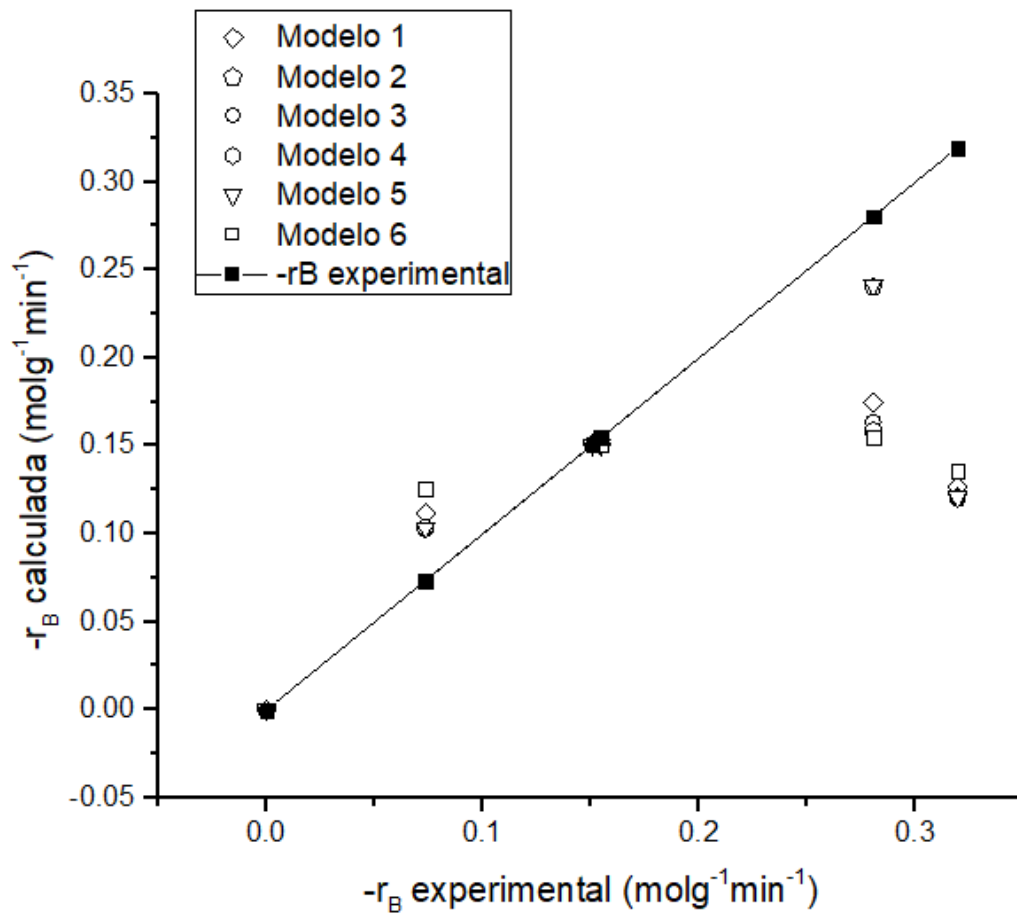


Figura 25. Resultados del ajuste de los modelos cinéticos de la Tabla 9 a los datos experimentales.

El error relativo promedio calculado para cada modelo cinético propuesto se muestra en la Tabla 10. Se puede apreciar que el porcentaje del error relativo se encuentra en un intervalo del 24% hasta el 35%. Por lo que se podría concluir que el ajuste de los modelos a los datos experimentales no es muy bueno.

Tabla 10. Error relativo de los modelos cinéticos

Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
----------	----------	----------	----------	----------	----------

% Error relativo:	30	24	29	30	24	35
--------------------------	----	----	----	----	----	----

Puesto que los modelos propuestos no ajustaron bien a los datos, se decidió realizar una propuesta de un mecanismo de reacción tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) de tres etapas elementales (ecuaciones 1-3) para obtener un modelo diferente.



Donde B es el benceno, W vapor de agua, P son los productos de la degradación y S es un sitio activo. Para que se cumpla la estequiometría global de la reacción la etapa 1 debe ocurrir dos veces. En el mecanismo, se propone la adsorción de benceno en un sitio activo, después la reacción fotocatalítica en la superficie para formar los productos de la degradación. La desorción de los productos ocurre directamente en la etapa 2 dejando libres los sitios activos de fotocatalizador. La etapa 3 corresponde a la adsorción del agua sobre los sitios activos. De acuerdo con los resultados de caracterización por espectroscopia IR y las pruebas fotocatalíticas, la adsorción del agua sobre la superficie es importante para formar los grupos OH, los cuales participan en la degradación. La reacción en la superficie puede ser más compleja que lo que representa este mecanismo; sin

embargo, se propusieron sólo estas tres etapas con la finalidad de obtener un modelo cinético sencillo que represente bien a los datos experimentales.

Para el desarrollo de la ecuación cinética se hizo la suposición de que la etapa 2 es irreversible y es la más lenta, por lo que controla la velocidad global. Por lo tanto, se puede considerar que las etapas 1 y 3 alcanzan el equilibrio químico rápidamente.

Al escribir la tasa de reacción de la etapa 2 queda:

$$r = k_2 C_{BS}^2 \quad (4)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad y C_{BS}^2 es la concentración de benceno adsorbida en los sitios activos. Puesto que la tasa de reacción queda en función del intermediario de reacción (cuya concentración no se puede medir directamente), es necesario utilizar las tasas de reacción de las reacciones que están en equilibrio, el balance de los sitios activos y finalmente sustituir cada término en la ecuación 4, para que la tasa global quede en función de variables medibles.

La tasa de reacción de la etapa 1 en el equilibrio se escribe como:

$$r_1 = k_1 C_B C_V - k' C_{BS} = 0 \quad (5)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción del benceno, C_B la concentración de benceno, C_V es la concentración de sitios activos vacantes. Despejando C_{BS} se obtiene:

$$C_{BS} = \frac{k_1}{k'} C_B C_V \quad (6)$$

El término $\frac{k_1}{k'}$, representa la constante de equilibrio de adsorción del benceno, K_1 (o K_B), quedando la expresión finalmente como:

$$C_{BS} = K_1 C_B C_V \quad (7)$$

Del mismo modo, la tasa de reacción de la etapa 3 en equilibrio es:

$$r_3 = k_3 C_W C_V - k'_3 C_{WS} = 0 \quad (8)$$

Donde k_3 es la constante de velocidad de adsorción del agua, C_W la concentración de benceno, C_V es la concentración de sitios activos. Despejando C_{WS} se obtiene:

$$C_{WS} = \frac{k_3}{k'_3} C_W C_V \quad (9)$$

Nuevamente, el término $\frac{k_3}{k'_3}$, representa la constante de adsorción del agua (K_3 o K_W), quedando la expresión finalmente como:

$$C_{WS} = K_3 C_W C_V \quad (10)$$

El balance de sitios activos se planteó de la siguiente manera:

$$C_t = C_V + C_{B \cdot S} + C_{W \cdot S} \quad (11)$$

Sustituyendo el término $C_{B \cdot S}$ por la ecuación 7 y el $C_{W \cdot S}$ por la 10 quedando finalmente:

$$C_t = C_V + K_1 C_B C_V + K_3 C_W C_V \quad (12)$$

Despejando C_V de la ecuación 12, se obtiene:

$$C_V = \frac{C_t}{1 + K_1 C_B + K_3 C_W} \quad (13)$$

Finalmente, se sustituye C_V en la ecuación de velocidad de reacción (ecuación 4):

$$r_2 = \frac{k_2 k_1^2 C_t^2 C_B^2}{(1 + K_B C_B + K_W C_W)^2} \quad (14)$$

Simplificando la expresión matemática de la ecuación 14, el término $k_2 k_1^2 C_t^2$ se puede unificar a una sola constante k , quedando finalmente como:

$$r = r_2 = \frac{k C_B^2}{(1 + K_B C_B + K_W C_W)^2} \quad (15)$$

A partir de este modelo y utilizando el solver de Excel, se ajustaron los parámetros de la expresión. Los resultados se muestran en la Tabla 9 (modelo 2). Se decidió optimizar también el valor de α para obtener un mejor ajuste.

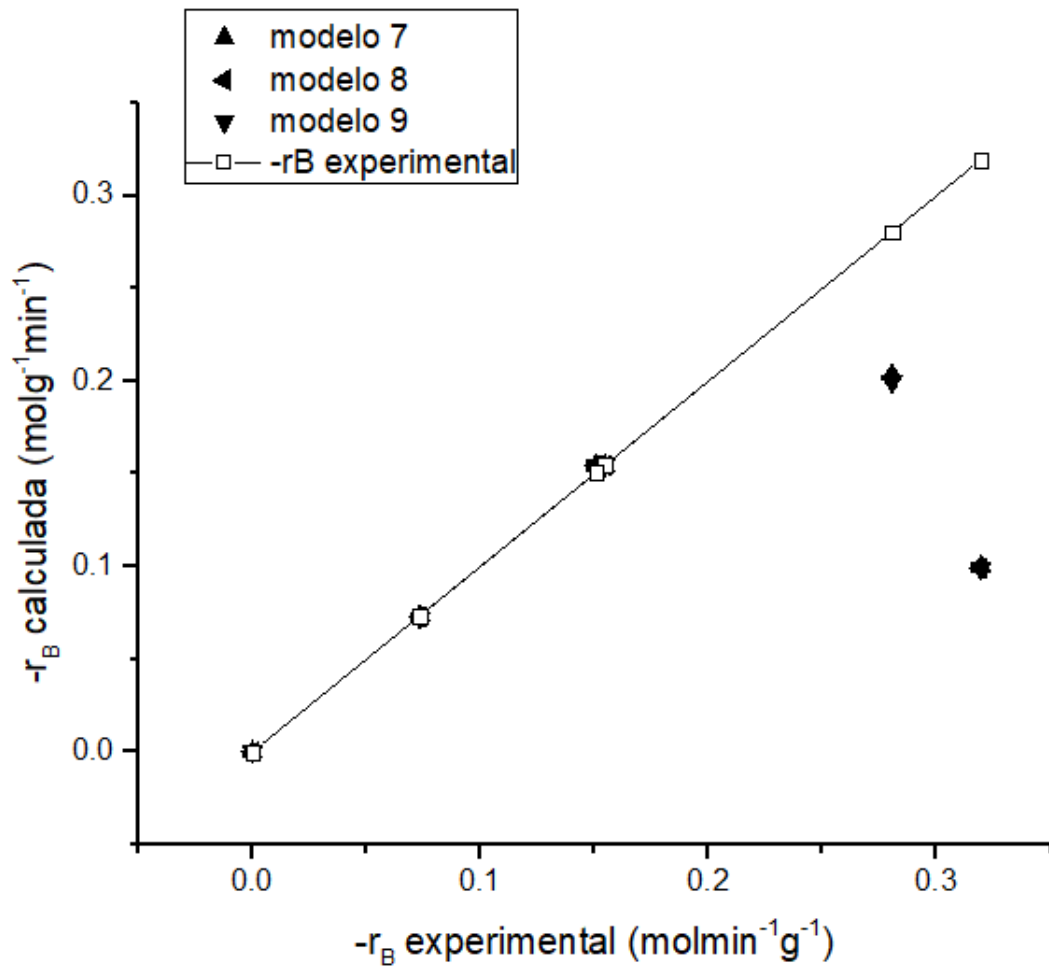


Figura 26, Resultados de los modelos propuestos. ▲ para el modelo cinético $r = \frac{kC_A^\alpha}{1+K_W C_W}$, ◄ para el modelo $r = \frac{kC_A^\alpha}{(1+K_W C_W + K_B C_B)^2}$, ▼ para el modelo $r = \frac{kC_A^\alpha}{(1+K_W C_W)^2}$.

Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos propuestos.

MODELO	k (ppm·min ⁻¹)	α	K_W (ppm ⁻¹)	K_B (ppm ⁻¹)	%Error relativo
--------	------------------------------	----------	----------------------------	----------------------------	-----------------

7	$r = \frac{kC_A^\alpha}{1 + K_W C_W}$	8.8076E-05	1.9758	0.0429	-	20
8	$r = \frac{kC_A^\alpha}{(1 + K_W C_W + K_B C_B)^2}$	7.4139E-05	2.0189	0.0184	9.92E-05	20
9	$r = \frac{kC_A^\alpha}{(1 + K_W C_W)^2}$	7.4902E-05	2.0254	0.0202	-	20

En la tabla 11, se puede observar un buen ajuste del modelo a los datos con un error relativo promedio del 20%. Solo hay un punto (concentración inicial del benceno de 45, humedad relativa de 50%) que se aleja de la predicción del modelo. Sin embargo, en general el modelo representa bien a los datos. Por otro lado, se aprecia el valor de la constante de adsorción del benceno es mucho menor que la constante de adsorción del agua. Esto indica que durante la adsorción existe una competencia por los sitios activos del catalizador y el agua ocupa la mayor parte de ellos. Esto concuerda con los resultados de caracterización del material y la prueba de adsorción previa a las pruebas fotocatalíticas. Debido a la baja área superficial y volumen de poro pequeño se podría esperar que la adsorción de los compuestos en la superficie fuera baja. A pesar de ello, la tasa de degradación del benceno en los diferentes experimentos fue considerable, incluso mayor que algunos estudios reportados en la literatura. Puesto que el término de adsorción del benceno es muy pequeño en comparación con el del agua, se puede eliminar de la ecuación 15, entonces quedaría como:

$$r = \frac{kC_B^\alpha}{(1 + K_W C_W)^2}$$

El ajuste a este modelo simplificado se muestra en la Figura 26 y Tabla 11 (modelo 9). Se puede observar también un buen ajuste con un error relativo del 20%. Se podría concluir que el mecanismo propuesto es coherente con la expresión de la tasa de degradación, por lo que representa una posible ruta de la reacción fotocatalítica. Sin embargo, estamos conscientes de que otras variables pueden considerarse además de las que se estudiaron en este proyecto, lo cual podría dejarse como trabajo a futuro.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

1. En el presente trabajo se logró sintetizar el material vitrocerámico con fase $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$, con un porcentaje de cristalinidad de 27.68 con un tamaño de cristal de 103.12 nm, con la técnica SEM se determine la morfología acicular con una longitud de aproximadamente de $10 \pm 1 \mu m$. La composición de los cristales fue de los elementos metales de Bario, Titanio y Tántalo que concuerdan con la fase cristalina que presentó el material vitrocerámico esto se pudo concluir con el análisis EDS realizado.
2. Los materiales vitrocerámicos generalmente no presentan área superficial, sin embargo, se obtuvo 0.5978 m²/g de área superficial, es posible que se deba a una aglomeración de las partículas del material, esto puede explicar con el ciclo histéresis tipo H3 presentes en el análisis de adsorción-desorción de N₂, este tipo de ciclo de histéresis está asociada a sólidos con aglomerados de partículas en forma de placas paralelas. Aunque el material no presenta porosidad, el fenómeno de fotocatalisis puede suceder en los sitios activos de la superficie del material.
3. Con la técnica de espectroscopia de infrarrojo se logró detectar las vibraciones de las moléculas de agua adsorbida por la humedad relativa del ambiente sobre la superficie del material, lo cual, conllevó a la formación de diferentes radicales hidroxilos en la superficie del material, los cuales

posiblemente participaron de manera activa en el fenómeno de fotocátalisis durante la reacción.

4. En los resultados del experimento de adsorción se obtuvo un cambio de concentración de benceno insignificante, lo cual es un resultado esperado debido a que el material no es poroso y es consistente a los resultados obtenidos del análisis de adsorción-desorción de N₂.
5. En la evaluación fotocatalítica del material vitrocerámico en la oxidación de benceno, la tasa de descomposición del benceno fue mayor en flujos bajos 100mL•min⁻¹.
6. El material tuvo mayor conversión de 41% en la oxidación del benceno por fotocatalisis en una concentración de 45 ppm.
7. Los resultados obtenidos en los experimentos del cambio de humedad relativa muestran que es esencial la humedad relativa en el sistema para que haya actividad fotocatalítica por el material vitrocerámico en la oxidación de benceno. Posiblemente debido a los radicales hidroxilos generados por la oxidación de las moléculas del agua fisisorbidos en la superficie del material. La máxima conversión de benceno fue de 24% la cual se obtuvo con la condición de humedad relativa al 70%.
8. La descripción cinética del proceso fotocatalítico se ajustó a la propuesta de modelo cinético siguiendo un mecanismo de reacción tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson).
9. Con el desarrollo del presente proyecto y los resultados obtenidos nos permiten aceptar la hipótesis planteada.

CAPÍTULO 7

REFERENCIAS

- [1] E. Von Schneidmesser *et al.*, “Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 10, pp. 3856–3897, 2015.
- [2] M. Miri *et al.*, “Chemosphere Investigation of outdoor BTEX : Concentration , variations , sources , spatial distribution , and risk assessment,” *Chemosphere*, vol. 163, pp. 601–609, 2016.
- [3] Z. “Cindy” C. and J. K. D. Ravi K. Jain, *Environmental Impacts of Mining*. 2016.
- [4] J. C. Marín Loaiza and C. L. Céspedes, “Compuestos volátiles de plantas. origen, emisión, efectos, análisis y aplicaciones al agro,” *Revista Fitotecnica Mexicana*, 2009. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=61030401>. [Accessed: 21-Apr-2020].
- [5] A. M. Evuti, “International Journal of Engineering Sciences A Synopsis on Biogenic and Anthropogenic Volatile Organic Compounds Emissions : Hazards and Control A Synopsis on Biogenic and Anthropogenic Volatile Organic Compounds Emissions : Hazards and Control,” no. May 2013, 2014.
- [6] “Documentos del Inventario Nacional de Emisiones | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | gob.mx.” [Online]. Available: <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/documentos-del-inventario-nacional-de-emisiones>. [Accessed: 07-Apr-2020].
- [7] D. D. T. Hostein, M. A. Castillo, J. Koupal, S. Z. H. Villaseñor, J. A. A.

- Gómez, and L. E. R. Casillas, "Elementos de inventario de fuentes móviles: Inventario de emisiones de fuentes móviles carreteras.," *Instituto Nacional de Ecología y Cambio CLimático*, 2018. [Online]. Available: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/427685/INFORME_FINAL_MOVES-IE2016f.pdf.
- [8] *NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-2014, Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control*. 2014.
- [9] A. E. Janitz, J. E. Campbell, S. Magzamen, A. Pate, J. A. Stoner, and J. D. Peck, "Benzene and childhood acute leukemia in Oklahoma," *Environ. Res.*, vol. 158, no. February, pp. 167–173, 2017.
- [10] N. L. Ng, J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, "Secondary organic aerosol formation from m -xylene , toluene , and benzene," no. 3, pp. 3909–3922, 2007.
- [11] E. von Schneidemesser *et al.*, "Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 10, pp. 3856–3897, May 2015.
- [12] L. Zeng, G. Fan, X. Lyu, H. Guo, J. Wang, and D. Yao, "Atmospheric fate of peroxyacetyl nitrate in suburban Hong Kong and its impact on local ozone pollution +," *Environ. Pollut.*, vol. 252, pp. 1910–1919, 2019.
- [13] E. V Fischer *et al.*, "Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution," no. x, pp. 2679–2698, 2014.
- [14] Y. Gao *et al.*, "Estimating Secondary Organic Aerosol Production from Toluene Photochemistry in a Megacity of China," 2019.
- [15] T. Pham, B. Lee, and C. Lee, "Applied Catalysis B : Environmental The advanced removal of benzene from aerosols by photocatalytic oxidation and adsorption of Cu – TiO₂ / PU under visible light irradiation," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 182, pp. 172–183, 2016.
- [16] H. Huang, H. Huang, L. Zhang, P. Hu, X. Ye, and D. Y. C. Leung, "Enhanced degradation of gaseous benzene under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation over TiO₂ modified by transition metals," *Chem. Eng. J.*, vol. 259, no. January, pp. 534–541, 2015.
- [17] P. Taylor, G. R. Parmar, and N. N. Rao, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds*, no. December 2012. 2009.
- [18] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications*. Springer International Publishing, 2015.
- [19] J. Lijuan, W. Yajun, and F. Changgen, "2012 International Symposium on Safety Science and Technology Application of photocatalytic technology in

- environmental safety,” vol. 45, pp. 993–997, 2012.
- [20] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [21] V. I. Pârvulescu and V. Marcu, *Heterogeneous photocatalysis*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [22] J. Chen and C. Poon, “Photocatalytic construction and building materials : From fundamentals to applications,” *Build. Environ.*, vol. 44, no. 9, pp. 1899–1906, 2009.
- [23] A. J. Jafari, R. R. Kalantari, M. Kermani, and M. H. Firooz, “Photocatalytic oxidation of benzene by ZnO coated on glass plates under simulated sunlight,” *Chem. Pap.*, vol. 73, no. 3, pp. 635–644, 2019.
- [24] R. Crepaldi, G. M. Titato, F. M. Lanças, E. P. Sichiari, M. Telascrea, and M. R. M. Chaves, “Assessment of Commercial Active Ceramic Tiles on Benzene Degradation for the Pollution Control of Indoor Atmospheric Buildings,” vol. 10, no. 5, pp. 257–267, 2017.
- [25] J. Deubener *et al.*, “Updated definition of glass-ceramics,” vol. 501, no. December 2017, pp. 3–10, 2018.
- [26] X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, and J. Qiu, “Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals,” *Prog. Mater. Sci.*, no. February, 2018.
- [27] V. Thakur, H. S. Kushwaha, A. Singh, R. Vaish, R. Punia, and L. Singh, “A study on the structural and photocatalytic degradation of glass ceramics,” vol. 428, pp. 197–203, 2015.
- [28] S. Gurpreet, S. Moolchand, and V. Rahul, “Emerging Trends in Glass-Ceramic Photocatalyst,” *Chem. Eng. J.*, 2020.
- [29] F. Machida *et al.*, “Structures and photocatalytic properties of crystalline titanium oxide-dispersed nanoporous glass-ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 2, pp. 461–464, 2010.
- [30] V. P. Singh and V. Rahul, “Hierarchical growth of BiOCl on SrO-Bi₂O₃-B₂O₃ glass ceramics for self-cleaning applications,” *Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, pp. 2901–2913, 2018.
- [31] G. H. Beall, “Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915-2014): Pioneering Researcher and Adventurer,” *Frontiers in Materials*, 2016.
- [32] T. A. Gad-Allah and F. H. Margha, “Photoactive transparent nanocrystalline glass-ceramic for remazole red dye degradation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 12, pp. 4096–4100, 2012.
- [33] J. Fu, “Photocatalytic activity of glass ceramics containing Nasicon-type crystals,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 1, pp. 70–73, 2013.
- [34] C. Singh, S. Kumar, V. P. Singh, and R. Vaish, “Transparent ZnO

crystallized glass ceramics for photocatalytic and antibacterial applications
Transparent ZnO crystallized glass ceramics for photocatalytic and antibacterial applications,” vol. 175102, no. May, 2019.

- [35] C. A. Korologos, C. J. Philippopoulos, and S. G. Pouloupoulos, “The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene , toluene , ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase,” *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 39, pp. 7089–7095, 2011.
- [36] A. I. S. Vázquez, “Síntesis de una fase Ba-Ti-Ta a partir de la cristalización controlada de vidrios del sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, para su aplicación en capacitores eléctricos.,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013.
- [37] G. Fagerlund, “Determination of specific surface by the BET method,” *Matériaux Constr.*, vol. 6, no. 3, pp. 239–245, 1973.
- [38] T. Claes, A. Dilissen, M. E. Leblebici, and T. Van Gerven, “Translucent packed bed structures for high throughput photocatalytic reactors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 361, no. August 2018, pp. 725–735, 2019.
- [39] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, and J. Chovelon, “Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion , reaction intermediates and mineralization,” vol. 86, pp. 159–165, 2009.
- [40] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of S,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [41] C. R. Gautam and A. K. Yadav, “Synthesis and Optical Investigations on (Ba, Sr) TiO₃ Borosilicate Glasses Doped with La₂O₃,” *Opt. Photonics*, vol. 2013, no. August, pp. 1–7, 2013.
- [42] B. B. Сагарадзе, К. А. Козлов, Н. В. Катаева, А. В. Литвинов, and В. А. Шабашов, “Structural study of the Fe₂O₃-B₂O₃-BaO glass system by FTIR spectroscopy,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 394–403, 2006.
- [43] N. Kaliwoh, J. Y. Zhang, and I. W. Boyd, “Photo-induced preparation of (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x dielectric thin films using sol-gel processing with xenon excimer lamps,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 168, no. 1–4, pp. 13–16, 2000.
- [44] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, and H. Ratajczak, “IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface,” *J. Mol. Struct.*, vol. 700, no. 1–3, pp. 175–181, 2004.
- [45] M. del C. B. López, G. Fourlaris, B. Rand, and F. L. Riley, “Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 7, pp. 1777–1786, 1999.
- [46] K. S. Finnie, D. J. Cassidy, J. R. Bartlett, and J. L. Woolfrey, “IR

spectroscopy of surface water and hydroxyl species on nanocrystalline TiO₂ films,” *Langmuir*, vol. 17, no. 3, pp. 816–820, 2001.

- [47] A. Litke, Y. Su, I. Tranca, T. Weber, E. J. M. Hensen, and J. P. Hofmann, “Role of Adsorbed Water on Charge Carrier Dynamics in Photoexcited TiO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 13, pp. 7514–7524, 2017.
- [48] M. Hussain, N. Russo, and G. Saracco, “Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 1, pp. 138–149, 2011.
- [49] A. J. Jafari, R. R. Kalantary, A. Esrafil, and H. Arfaeinia, *Synthesis of silica-functionalized graphene oxide/ZnO coated on fiberglass and its application in photocatalytic removal of gaseous benzene*, vol. 116. Institution of Chemical Engineers, 2018.
- [50] O. Uv *et al.*, “A comparative study on decomposition of gaseous toluene,” vol. 156, pp. 189–194, 2003.
- [51] J. Jeong, K. Sekiguchi, W. Lee, and K. Sakamoto, “Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics , identification of by-products and water-soluble organic intermediates,” vol. 169, pp. 279–287, 2005.
- [52] A. H. Mamaghani, F. Haghghat, and C. S. Lee, “Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 247–269, 2017.
- [53] T. Guo, Z. Bai, C. Wu, and T. Zhu, “Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 2, pp. 171–178, 2008.
- [54] A. K. Boulamanti, C. A. Korologos, and C. J. Philippopoulos, “The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase,” *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 34, pp. 7844–7850, 2008.